

УДК 550.424.6:550.461

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В РЕКАХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ВЛИЯНИЮ ШАХТНЫХ ВОД КИЗЕЛОВСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Фетисова Наталья Фотеевна,
fetisova.n.f@gmail.com

Горный институт Уральского отделения Российской академии наук –
филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук,
Россия, 614007, г. Пермь, ул. Сибирская, 78а.

Актуальность. Техногенному воздействию кислых шахтных вод подвержены поверхностные водотоки бассейна р. Чусовая – крупнейшего притока р. Кама на территории Пермского края (Россия). Изучение поведения металлов в реках-приемниках шахтных вод обусловлено необходимостью понимания особенностей миграции компонентов в природно-техногенных водах; определения геохимических процессов и механизмов, способствующих выведению токсичных элементов из растворов; и прогнозной оценки вторичного загрязнения за счет растворения образованных соединений при смене физико-химических условий. Результаты, полученные на исследуемом участке, могут отражать особенности геохимического поведения металлов в других загрязненных реках территории Кизеловского угольного бассейна при поступлении в них шахтного дренажа схожего состава.

Цель: исследовать формы миграции металлов в водотоках, загрязненных шахтными водами, определить основные вторичные минеральные фазы, способствующие выведению токсичных элементов из раствора, и оценить устойчивость частиц образованных минералов при миграции в речной сети.

Объекты: кислотный дренаж из штольни шахты «Таежная» Гремячинского месторождения Кизеловского угольного бассейна, содержащий высокие концентрации сульфатов и тяжелых металлов, и загрязненные шахтными водами реки: Большая Гремячая, Южная Вильва, Усьва и Чусовая.

Методы. Физико-химическое моделирование химических форм нахождения металлов в растворе и расчеты степени насыщения выполнялись при помощи программного кода PHREEQC с базой термодинамических данных WATEQ4f.

Результаты исследования показали, что в шахтных водах и загрязненных речных водах с рН 2,9–3,4 металлы (Al, Fe, Mn, Zn, Ni, Pb, Cd, Li) находятся как в форме свободных ионов, так и в виде сульфатных комплексов. В реке Юж. Вильва, ниже участка смешения с загрязненными водами р. Бол. Гремячая и далее по потоку, Fe и Al образуют исключительно гидроксокомплексы. Преобладающей формой миграции Ni и Pb являются карбонатные комплексы. Нахождение металлов Li, Cd, Mn и Zn в реках Юж. Вильва, Усьва и Чусовая преимущественно в виде свободных ионов позволяет предположить, что основным механизмом их осаждения является сорбция на гидроксидах и оксигидроксидах Fe и Al, а также на глинистых минералах. Отрицательные индексы насыщения по отношению к сульфатным минералам, характерным для шахтных вод, показали неустойчивость этих минеральных фаз в нейтральных и слабощелочных водах.

Ключевые слова:

Кислотный дренаж, физико-химическое моделирование, PHREEQC, формы нахождения металлов, комплексные ионы, индекс насыщения.

Введение

Кислотный дренаж заброшенных угольных шахт является серьезной экологической проблемой, которая, прежде всего, связана с ухудшением качества поверхностных вод, принимающих рудничные стоки [1–4]. Дренаж угольных шахт, как правило, характеризуется повышенными концентрациями сульфатов, растворенных металлов и металлоидов. Формы нахождения металлов (металлоидов) в кислых шахтных водах контролируется физико-химическими условиями и химическими взаимодействиями между металлами (металлоидами) и комплексобразующими лигандами [5]. Основным анионом кислых шахтных вод, который может образовывать комплексы с Fe и Al и выпадать в осадок, является сульфат-ион [5, 6]. Поступление кислотного дренажа в поверхностные водотоки приводит к разбавлению и нейтрализации кислоты и образованию коллоидных осадков Fe и Al [7–10]. Образовавшиеся осадки имеют низкую кристалличность, очень маленький размер частиц (от нано- до микрокристаллических) и высокую удельную площадь поверхности, что способствует эффективной сорбции металлов этими минералами [7, 8, 10]. Коллоидные

минералы Fe и Al с сорбированными металлами (металлоидами) могут осаждаться в руслах рек или транспортироваться на большие расстояния [9, 11]. Изменения физико-химических параметров, таких как Eh, pH, могут приводить к растворению минеральных фаз, высвобождению элементов и их рассеиванию в водной среде [9]. С точки зрения токсичности форма нахождения элементов в растворе имеет не менее важное значение, чем их общая концентрация. Некоторые тяжелые металлы более токсичны в виде свободных ионов (при тех же концентрациях), чем в виде комплексов [12].

Мониторинг состояния поверхностных водотоков, испытывающих загрязняющее воздействие шахтных вод, не дает полного представления о геохимических процессах, происходящих при взаимодействии кислотного дренажа с нейтральными речными водами, и не показывает формы миграции токсичных элементов в потоке. Изучение химических форм нахождения металлов в растворах можно проводить с помощью лабораторных исследований и экспериментов [13]. Например, тип комплексобразования металлов может быть изучен с помощью инфракрасной спектро-

скопии, а сорбция металлов на сульфатах – с помощью электронной микроскопии [5]. Интерпретация результатов развернутого химического анализа природных и техногенных вод может быть выполнена методами физико-химического моделирования с использованием специализированных компьютерных программ [1, 5, 12–14].

Основная цель настоящего исследования заключалась в оценке поведения металлов (Al, Fe, Li, Mn, Ni, Zn, Cd и Pb) в кислых шахтных водах и поверхностных водотоках, подверженных влиянию кислотного дренажа. Физико-химическое моделирование было применено для определения химических форм нахождения элементов в растворах, а также для расчета индекса насыщения к наиболее характерным минеральным фазам в зависимости от величины pH, Eh, температуры и химического состава воды.

Характеристика района исследования

Кизеловский угольный бассейн, расположенный в восточной части Пермского края, объединяет ряд месторождений каменного угля. Бассейн вытянут вдоль западного склона Урала узкой полосой шириной 5–20 км и длиной до 150 км [15]. В тектоническом отношении бассейн расположен в пределах Западно-Уральской зоны складчатости, прилегающей к Предуральскому краевому прогибу [16]. Разработка угля велась здесь более 200 лет, с 1796 г., преимущественно подземным способом. В период с 1993 по 2000 гг. все угледобывающие предприятия бассейна были ликвидированы. Закрытие шахт повлекло их затопление подземными водами, которые ранее откачивались на поверхность водоотливными установками [16, 17]. Разгружающиеся из горных выработок кислые (pH 2–3) сульфатные воды, с высоким содержанием металлов, беспрепятственно поступают в поверхностные водоемы.

В качестве объектов исследования в данной работе были рассмотрены кислые воды из штольни шахты «Таежная», расположенной в Гремячинском районе Пермского края, и реки-приемники шахтных вод, относящиеся к бассейну р. Чусовая. Излив шахтных вод из северной штольни шахты «Таежная» на дневную поверхность произошел в 1999 г. По своим химическим показателям он относится к числу наиболее загрязненных изливов, существующих на территории Кизеловского угольного бассейна. Кроме того, излив шахты «Таежная» отличается значительными расходами: от 168 до 886 м³/час, что в среднем составляет около 85 % объема всех изливов, расположенных на водосборе р. Чусовой [16]. Минувя небольшой водоем, образовавшийся в месте выхода шахтной воды, кислые стоки переливаются в р. Большая Гремячая, около русла которой также расположено несколько породных отвалов, стоки с которых отличаются высоким содержанием загрязняющих веществ и кислотной реакцией среды [16, 18]. Загрязненные воды р. Бол. Гремячей поступают в более крупный водоток – р. Южная Вильва, которая в тридцати километрах ниже по течению впадает в р. Усьва, являющуюся правым притоком р. Чусовая (рис. 1).

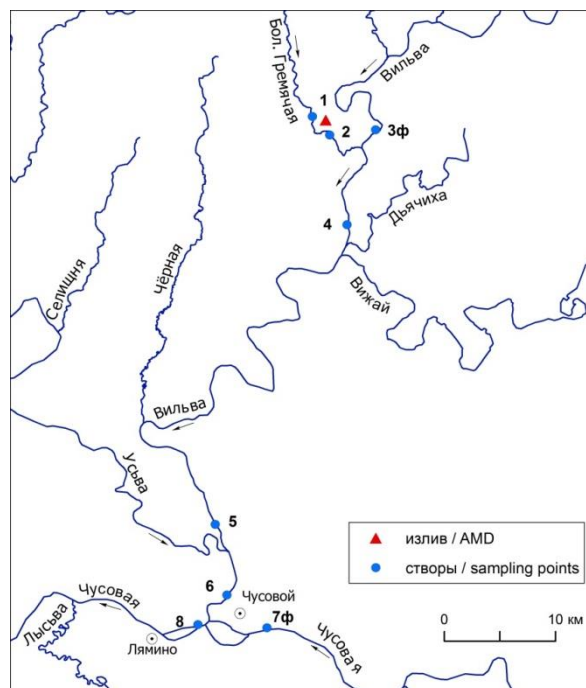


Рис. 1. Схема расположения точек отбора проб (по данным [18])

Fig. 1. Location of the sampling points (adopted from [18])

Фактический материал и методы исследования

Определение форм миграции компонентов и расчеты индексов насыщения минералов выполнялись с помощью программного кода PHREEQC (версия 3) [19] с базой данных WATEQ4f [20]. Определение форм нахождения металлов и индекса насыщения включает последовательность действий, описанных в работах [21, 22]. Индекс насыщения (saturation index – SI) представляет собой десятичный логарифм отношения произведения активностей ионов (ion activity product – IAP) к константе растворимости (K_{sp}) соединения или минерала при заданной температуре:

$$SI = \log(IAP / K_{sp}).$$

Индекс насыщения характеризует недосыщенность или пересыщенность раствора по отношению к твердой фазе, другими словами, указывает на потенциальную возможность растворения (при $SI < 0$) или осаждения (при $SI > 0$) минерала. Нулевое значение индекса насыщения говорит о том, что раствор находится в равновесии с минералом.

В качестве исходных данных для моделирования использовались результаты анализов проб шахтных и речных вод, отобранных в 2016–2018 гг. в ходе гидрохимического мониторинга Кизеловского угольного бассейна (табл. 1) [18]. Расположение точек отбора проб (створов) показано на схеме (рис. 1). В рассматриваемый период (2016–2018 гг.) мониторинг качества подземных, поверхностных и изливающихся шахтных вод на рассматриваемой территории осуществлялся ООО «Пермэнергаудит». Состояние вод оценивалось по следующим показателям: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, микроэлементы, pH, жесткость, сухой остаток. Изме-

рения массовых концентраций хлорид-ионов, сульфат-ионов, нитрит-ионов и нитрат-ионов выполнялось по методике ПНД Ф 14.1:2:4.157 с применением системы капиллярного электрофореза «Капель-104-Т» (Россия). Определение массовых концентраций катионов калия, натрия, магния, кальция, аммония выполнялось методом капиллярного электрофореза по методике ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 с применением системы электрофореза «Капель-104-Т». Гидрокарбонат-ионы определялись титриметрическим методом в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ Р 31957, метод А.1. Железо определялось в соответствии с ГОСТ 4011-72 при помощи спектрофотометра «UNICO» (США). Микроэлементный состав определялся с применением масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой АВРОРА (Россия) в соответствии с НСАМ-480-Х. Величину рН определяли в лаборатории с помощью анализатора воды «Эксперт-001» (Россия) в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:3:4.121. Сухой остаток определялся в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.261.

Помимо химического состава, начальные условия моделирования включают ввод значений рН, Eh и температуры воды. Замеры окислительно-восстановительного потенциала (Eh) при отборе проб не выполнялись. В процессе моделирования данный показатель рассчитывался автоматически с учетом коэффициентов активностей ионных пар $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$. При отсутствии сведений о температуре воды использовались данные мониторинга температурного режима рек территории исследований. Результаты моделирования форм нахождения металлов в шахтном дренаже и водотоках, принимающих шахтные стоки, показаны на рис. 5. Рассчитанные индексы насыщения характерных вторичных минералов приведены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Гидрохимическая характеристика изучаемых вод

Воды р. Бол. Гремячая выше по течению от места разгрузки вод шахты «Таежная» нейтральные (рН 6,5–7,8), преимущественно гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые (с учетом включения в название ионов, содержание которых составляет более 25 %-экв от суммы анионов и катионов, соответственно, в порядке возрастания их концентраций) с минерализацией 0,12–0,32 г/л (табл. 1, рис. 2). Повышенное содержание сульфатов и ряда микроэлементов (Fe, Al, Mn, Pb, Co, Zn) в р. Бол. Гремячая до впадения техногенных стоков шахты «Таежная» связано с влиянием породных отвалов, расположенных около русла реки [16, 18]. Воды, изливающиеся из северной штольни шахты «Таежная», кислые (рН 3,1–3,4), сульфатные железистые, с минерализацией 2,7–3,3 г/л и повышенным содержанием металлов. Концентрация растворенного железа в шахтных водах в среднем превышает ПДК_{рх} в тысячи раз, алюминия и марганца – в сотни раз, бериллия, лития, кобальта, никеля, цинка – в десятки раз, свинца – в 2–3 раза. Ниже места впадения загрязненных шахтных стоков вода в р. Бол. Гремячая становится кислой (рН 2,9–3,2), сульфатной, железистой, по составу почти идентичной шахтным водам. Снижение рН смешанных вод на рассматриваемом

участке р. Бол. Гремячая обусловлено осаждением на данном гидрохимическом барьере вторичных минералов железа, выпадение которых сопровождается выделением в раствор дополнительных ионов водорода (подробнее этот процесс рассмотрен в разделе «Результаты расчета индексов насыщения»).

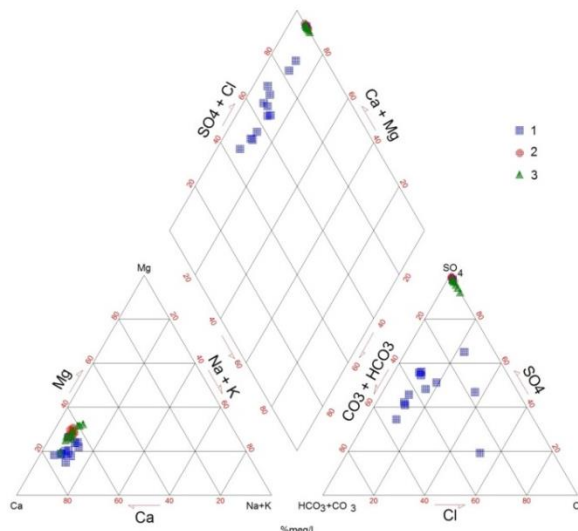


Рис. 2. Диаграмма Пайпера для исследуемых вод (%-экв/л): 1 – р. Бол. Гремячая выше места впадения кислотного дренажа (створ 1), 2 – кислотный дренаж шахты «Таежная», 3 – р. Бол. Гремячая ниже впадения кислотного дренажа (створ 2)

Fig. 2. Piper diagram of water samples from: 1 – the Bol. Gremyachaya river above the acid mine drainage (AMD) inflow (sampling point 1); 2 – AMD of the «Taehznaya» mine; 3 – the Bol. Gremyachaya river below the AMD inflow (sampling point 2)

Река Бол. Гремячая является правым притоком р. Юж. Вильва. Химический состав принимающей реки изменяется после впадения в нее загрязненных вод р. Бол. Гремячая. Наблюдается снижение рН с 7,1–8,0 (выше впадения) до 6,1–7,1 (ниже впадения), увеличение минерализации от 0,05–0,16 до 0,4 г/л и изменение основного ионного состава (табл. 1, рис. 3). Преимущественно хлоридно-гидрокарбонатный кальциевый и хлоридно-гидрокарбонатный магниевый состав вод р. Юж. Вильва ниже впадения загрязненных вод реки Бол. Гремячая изменяется на сульфатный железисто-кальциевый. Значительно увеличивается содержание сульфатов, а также Fe, Al, Mn и других металлов, по сравнению с фоновыми значениями. Устье р. Юж. Вильва удалено от места впадения р. Бол. Гремячая на расстояние около 30 км, на протяжении которых в нее впадает несколько притоков. В низовьях р. Юж. Вильва вода вновь становится нейтральной и слабощелочной (рН 7,1–8,1), по составу – хлоридно-гидрокарбонатной кальциевой, сульфатно-гидрокарбонатной кальциевой (рис. 3), минерализация снижается до 0,05–0,23 г/л. В целом наблюдается уменьшение концентрации SO_4^{2-} , Fe, Al, Mn, Li, Be, Zn, Ni. Однако в некоторых пробах в устье р. Юж. Вильва содержание SO_4^{2-} выше, чем в пробах, отобранных в створе выше по течению в тот же день.

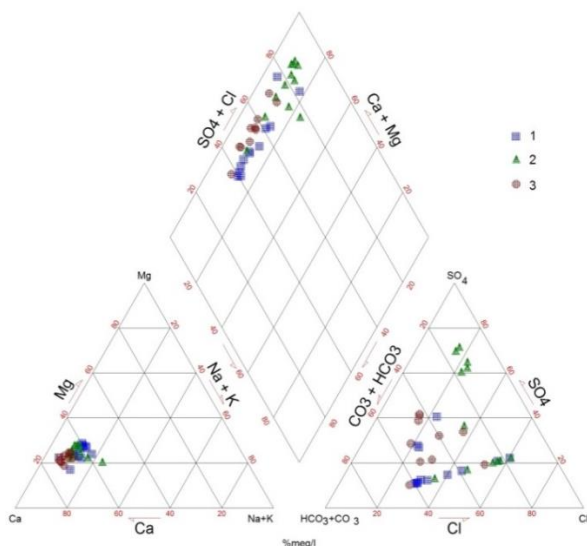


Рис. 3. Диаграмма Пайпера для исследуемых вод (%-экв/л): 1 – р. Юж. Вильва выше впадения р. Бол. Гремячая (створ 3ф), 2 – р. Юж. Вильва ниже впадения р. Бол. Гремячая (створ 4), 3 – устье р. Юж. Вильва (створ 5)

Fig. 3. Piper diagram of water samples from: 1 – the Yuzhnaya Vilva river above the inflow of the Bol. Gremyachaya river (sampling point 3φ – background); 2 – the Yuzhnaya Vilva river below the inflow of the Bol. Gremyachaya river (sampling point 4); 3 – the mouth of the Yuzhnaya Vilva river (sampling point 5)

Река Юж. Вильва впадает в р. Усьва, которая также подвержена негативному влиянию Кизеловского угольного бассейна. Источниками загрязнения р. Усьва, помимо вод р. Юж. Вильва, являются изливы шахт им. Чкалова и «Усьва-3», отвалы и загрязненные родники, расположенные в районе этих шахт (пос. Усьва) [16, 18]. Расстояние от места слияния рек Юж. Вильва и Усьва до впадения последней в р. Чусовая составляет

около 4 км. Основной состав воды в устье р. Усьва сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый с минерализацией 0,05–0,30 г/л и pH 7,1–8,2 (табл. 1, рис. 4). В среднем минерализация р. Усьва на данном участке выше, чем в устье р. Юж. Вильва (табл. 1). Наблюдается увеличение среднего содержания сульфатов и снижение концентрации Fe и Al. Концентрации других микрокомпонентов существенно не изменяются.

Таблица 1. Химический состав воды, мг/л (усредненные значения)

Table 1. Water chemical composition, mg/L (average values)

Показатель химического состава Chemical composition	Излив AMD	Створ №/Sampling point no.							
		1	2	3ф	4	5	6	7ф	8
pH	3,3	7,45	3,1	7,5	6,7	7,7	7,8	8,0	7,8
Жесткость/Hardness	11,4	2,98	7,0	0,89	1,34	1,72	2,15	2,51	1,95
Сухой остаток/Evaporated residue	2979	200	1578	65	119	114	146	136	108
HCO ₃ ⁻	<п.о.*	91,0	<п.о.	52,4	23,2	67,2	102,4	131,2	94,5
SO ₄ ²⁻	1891	91	952	17	46	36	45	33	31
Cl ⁻	20	20	20	20	20	20	20	20	20
NO ₂	0,01	0,06	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
NO ₃	0,10	2,06	0,82	0,10	0,10	0,10	0,11	0,22	0,10
NH ₄	1,23	0,14	0,96	0,10	0,18	0,09	0,07	0,04	0,10
Ca	159,79	46,39	98,10	12,95	19,17	26,04	32,77	37,42	29,60
Mg	42,33	8,23	25,50	3,12	4,67	5,03	6,21	7,97	5,87
Na	11,38	7,10	7,37	2,76	3,17	3,11	4,16	5,63	4,14
K	16,18	1,62	10,58	0,33	0,76	0,60	0,63	0,64	0,46
Al	31,83	0,46	15,37	0,10	0,45	0,19	0,11	0,13	0,14
Fe	603,40	1,15	307,18	0,25	9,05	1,77	0,53	0,20	0,70
Mn	6,084	0,081	3,246	0,017	0,183	0,034	0,034	0,058	0,029
Li	0,234	0,011	0,150	0,001	0,007	0,004	0,009	0,003	0,003
Zn	0,252	0,01	0,106	0,007	0,009	0,006	0,005	0,006	0,006
Be	0,0251	0,0001	0,0113	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Pb	0,0159	0,0030	0,0082	0,0038	0,0037	0,0036	0,0031	0,0038	0,0046
Ni	0,3758	0,0055	0,1956	0,0015	0,0118	0,0035	0,0018	0,0017	0,0025
Co	0,1743	0,0021	0,1083	0,0010	0,0054	0,0010	0,0010	0,0010	0,0015
Cd	0,0004	0,0002	0,0002	0,0010	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
Si	18,10	2,89	10,32	2,62	2,98	2,46	2,29	1,84	2,30
Кол-во проб/Number of samples	9	12	12	12	12	10	11	12	11

* <п.о. – ниже предела обнаружения/below detection limit.

Вода в фоновом створе р. Чусовой выше впадения р. Усьва преимущественно гидрокарбонатная кальциевая (реже сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая, сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатная кальциевая, гидрокарбонатная магниево-кальциевая) с минерализацией до 0,25 г/л и рН 7,3–8,3. Ниже впадения р. Усьвы преобладающий анионный состав воды в р. Чусовой гидрокарбонатный, сульфатно-гидрокарбонатный, реже хлоридно-гидрокарбонатный. В отдельных пробах, с низким содержанием SO_4^{2-} и HCO_3^- , значимыми для определения типа воды становятся хлориды (рис. 4). В катионном составе доминирует Ca, концентрация других катионов не превышает 25 %-экв/л. Величина рН изменяется от 7,0 до 8,2, минерализация – от 0,05 до 0,225 г/л. На данном участке увеличивается среднее содержание Fe, Pb, Ni по сравнению с их концентрациями в фоновом створе р. Чусовой (выше впадения р. Усьва).

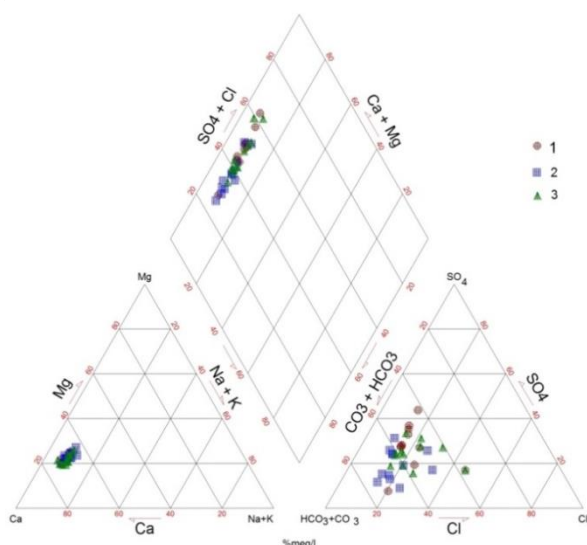


Рис. 4. Диаграмма Пайпера для исследуемых вод (%-экв/л): 1 – устье р. Усьва (створ 6), 2 – р. Чусовая выше впадения р. Усьва (створ 7ф), 3 – р. Чусовая ниже впадения р. Усьва (створ 8)

Fig. 4. Piper diagram of water samples from: 1 – the mouth of the Usva river (sampling point 6), 2 – the Chusovaya river above the inflow of the Usva river (sampling points 7ф – background), 3 – the Chusovaya river below the inflow of the Usva river (sampling point 8)

Формы нахождения металлов

По данным термодинамических расчетов, в водах с нейтральным значением показателя рН кальций, магний, натрий и калий находятся преимущественно в виде свободных ионов (92–99 %). В кислых шахтных водах и смешанных с шахтными водами р. Бол. Гремячая (рН~3) доминирующей формой нахождения основных катионов также являются простые ионы: Ca^{2+} (60–86 %), Mg^{2+} (63–87 %), Na^+ (96–99 %) и K^+ (95–99 %), оставшаяся часть образует нейтральные и отрицательно заряженные сульфатные комплексы: CaSO_4^0 , $\text{Mg}(\text{SO}_4)^0$, NaSO_4^- и KSO_4^- . Литий в нейтральной среде представлен исключительно ионом Li^+ . В шахтных и загрязненных речных водах с

кислой реакцией среды незначительная часть лития (0,7–3,8 %) образует комплексные соединения с сульфатами (LiSO_4^-).

Моделирование распределения форм нахождения металлов (Fe, Al, Mn, Zn, Ni, Pb и Cd) выполнялось для всех проб. Результаты, полученные в молях, пересчитывались в процентные доли той или иной формы элемента в зависимости от его общего содержания в каждой пробе, с последующим выведением среднего значения (указаны в тексте) по каждому створу. Основные формы миграции элементов и процент от общего содержания компонента в пробах показаны на графиках (рис. 5).

В р. Бол. Гремячая, выше участка впадения излива шахты «Тажная» (створ 1), более 98 % алюминия и железа находится в виде гидроксидных комплексов ($\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$). Для марганца и кадмия преобладающей формой нахождения являются простые ионы (80 и 84 %, соответственно), оставшаяся часть приходится на (гидро)карбонатные и сульфатные формы. Преимущественной формой нахождения цинка также являются свободные ионы (67 %) с небольшой долей карбонатных (ZnCO_3^0), гидрокарбонатных (ZnHCO_3^+) и сульфатных (ZnSO_4^0) соединений. Для никеля и свинца характерны те же формы, что и для цинка, однако доля карбонатных комплексов (PbCO_3^0 и NiCO_3^0 , 70 %) преобладает над свободными ионами (Ni^{2+} , Pb^{2+}). Содержание в растворе гидрокарбонатных и сульфатных комплексных ионов никеля и свинца незначительно.

Несмотря на различные концентрации металлов в кислых шахтных водах (излив) и в р. Бол. Гремячая, ниже места поступления шахтных вод (створ 2), формы нахождения элементов совпадают, а их долевое распределение отличается незначительно. Преобладающими формами нахождения алюминия здесь становятся сульфатные комплексы AlSO_4^+ (70 и 69 %, соответственно в шахтных водах и в русле реки) и $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ (12 и 7 %). Доля свободных ионов Al^{3+} значительно меньше (18 и 24 %). Для железа характерны свободные ионы Fe^{2+} (53 и 54 %), сульфатные ионные комплексы двух- и трехвалентного железа (FeSO_4^0 , 18 и 13 %; FeSO_4^+ , 20–23 %; $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, ~2 %) и гидроксидные комплексы FeOH^{2+} (4 и 5 %). Доля незакомплексированных ионов марганца и кадмия снижается в кислых водах р. Бол. Гремячая до 69 % (Mn^{2+}) и 66 % (Cd^{2+}) по сравнению с нейтральными водами выше от участка смешения с шахтными водами. При этом доля сульфатных комплексов этих металлов (MnSO_4^0 , CdSO_4^0) увеличивается до 30 %. Преобладающей формой нахождения в растворе цинка и никеля являются свободные ионы (62–77 %), оставшаяся часть также представлена сульфатными комплексами. Свинец присутствует примерно в равных долях в виде свободных ионов (Pb^{2+}) и сульфатных комплексов (PbSO_4^0).

В фоновом створе (3ф) р. Юж. Вильва железо и алюминий находятся исключительно в виде гидроксидных комплексов ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$), образованных трехзарядными

катионами этих металлов. Марганец, никель, цинк и кадмий представлены свободными ионами (более 95 %), с небольшой долей гидроксидных форм. Свинец находится в виде свободных ионов (59 %) и гидроксидных комплексов ($PbOH^+$, 39 %).

Ниже участка смешения вод р. Юж. Вильва и р. Бол. Гремячая (створ 4) концентрации макро- и микроэлементов резко снижаются, по сравнению с их содержанием в водах р. Бол. Гремячая, что обусловлено процессами разбавления, осаждения минеральных фаз и сорбцией. Однако, по сравнению с фоновым створом р. Юж. Вильва, среднее содержание сульфатов и металлов (кроме Pb и Cd) повышается. Основными формами нахождения алюминия и железа ниже участка смешения вод становятся гидроксидные комплексы. В распределении химических форм алюминия преобладают комплексы вида $Al(OH)_4^-$ (59 %) и $Al(OH)_2^+$ (29 %), менее значимы комплексы вида $AlOH^{2+}$ и $Al(OH)_3^0$. У железа преобладающей формой нахождения становятся гидроксокомплексы $Fe(OH)_2^+$ и $Fe(OH)_3^0$. На данном участке р. Юж. Вильва в воде остается незначительное количество ионов двухвалентного железа (Fe^{2+} , 7 %). Доля незакомплексован-

ных ионов марганца и цинка немного уменьшается по сравнению с фоновым створом р. Юж. Вильва, но увеличивается по сравнению с кислыми водами р. Бол. Гремячая и составляет на данном участке около 90 %. Оставшаяся часть представлена сульфатными ($MnSO_4^0$, $ZnSO_4^0$), гидрокарбонатными ($MnHCO_3^+$, $ZnHCO_3^+$) и карбонатными ($MnCO_3^0$, $ZnCO_3^0$) комплексами. Для никеля характерно снижение доли простых ионов (72 %), как по сравнению с фоновым створом р. Юж. Вильва, так и по сравнению с загрязненными водами р. Бол. Гремячая, а также появление карбонатных комплексов (22 %) с небольшой долей сульфатных (3 %) и гидрокарбонатных (2 %) форм. В распределении форм нахождения свинца наблюдается снижение доли свободных ионов (до 50 %), гидроксидных форм (до 4 %), по сравнению с фоном в р. Юж. Вильва, и появление карбонатных (31 %), гидрокарбонатных (8 %) и сульфатных (7 %) комплексов. Для кадмия характерно появление нейтральных сульфатных ($CdSO_4^0$, ~6 %) и хлоридных ($CdCl_2^0$, ~4 %) комплексов, однако основная часть кадмия мигрирует в виде простого иона (~90 %).

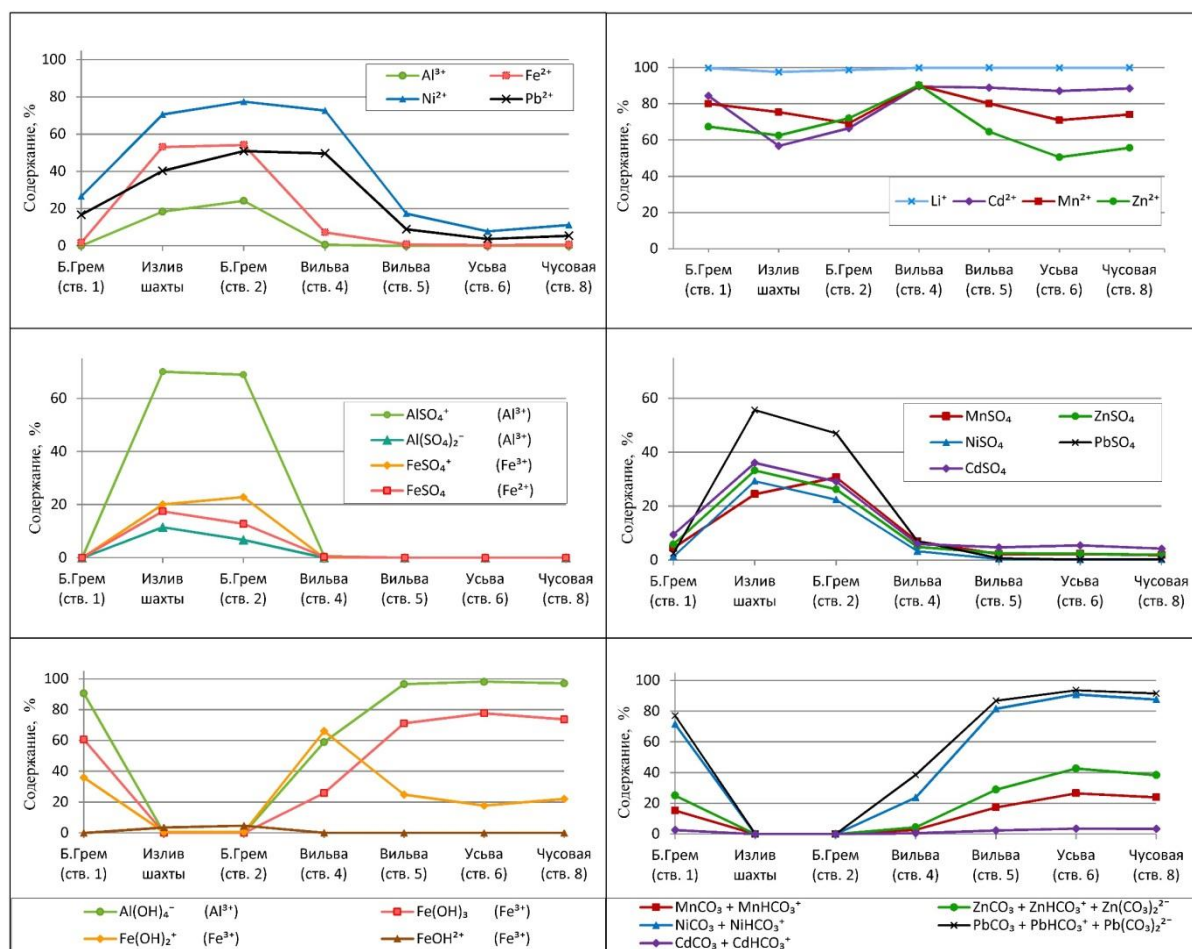


Рис. 5. Формы нахождения металлов в кислотном дренаже и водотоках, принимающих шахтные стоки (усредненные значения)

Fig. 5. Forms of metals in the AMD and rivers affected by the mine drainage (mean values)

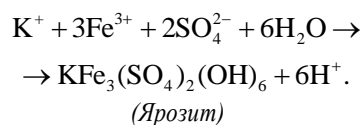
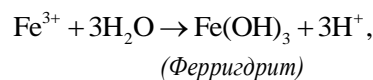
Ниже по течению, в устье р. Юж. Вильва (створ 5), алюминий и железо находится исключительно в гидроксидной форме. При этом доля $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ увеличивается до 96 %. У железа наблюдается снижение доли гидроксокомплексов вида $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и увеличение доли гидроксида железа (III). В распределении химических форм марганца и цинка продолжают доминировать свободные ионы, однако их доля снижается и в среднем составляет 80 и 65 %, соответственно. Вместе с тем увеличивается доля их карбонатных (MnCO_3^0 , 12 %; ZnCO_3^0 , 21 %; $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 2 %) и гидрокарбонатных (MnHCO_3^+ , ZnHCO_3^+ , 6 %) форм. Доля сульфатных (MnSO_4^0 , ZnSO_4^0) комплексов снижается (до 2 %). Кроме того, незначительная часть (4 %) цинка образует гидроксидные комплексы ($\text{Zn}(\text{OH})_2^0$, ZnOH^+). Для никеля и свинца характерно резкое снижение доли простых ионов, а преобладающими формами становятся карбонатные комплексы (80 %). Превалирующей формой нахождения кадмия остаются свободные ионы (89 %) с небольшой долей сульфатных (5 %), хлоридных (4 %) и гидрокарбонатных комплексов (2 %).

В устьевой части р. Усьва (створ 6) почти весь присутствующий в воде алюминий находится в виде гидроксокомплексов типа $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. В распределении железа продолжается тенденция снижения доли гидроксокомплексов состава $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ в пользу увеличения доли гидроксида железа (III). Несмотря на продолжающееся снижение доли простых ионов марганца и цинка, они остаются доминирующей формой в растворе (71 и 50,5 %, соответственно). При этом доля карбонатных и гидрокарбонатных комплексов обоих металлов увеличивается по сравнению с их содержанием в нижнем течении р. Юж. Вильва. Доля сульфатных комплексов марганца и цинка, а также гидроксидных форм цинка остается неизменной. Доминирующей формой миграции никеля и свинца являются карбонатные комплексы (90 %). Оставшаяся часть никеля представлена свободными ионами (8 %) и гидрокарбонатными формами (2 %). Для свинца характерна миграция в форме свободных ионов (4 %) и гидрокарбонатных (4 %) комплексов. Незначительная часть свинца (2 %) образует гидроксидные комплексы (PbOH^+). В долевом распределении химических форм кадмия значительных изменений, по сравнению с расположенным выше створом (в устье р. Юж. Вильва), не прослеживается. Основными формами миграции кадмия остаются простые ионы (87 %) с незначительной долей сульфатных (5,5 %), хлоридных (3,5 %) и гидрокарбонатных (3 %) комплексов.

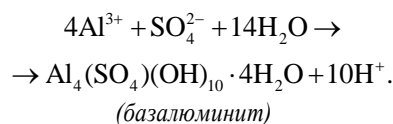
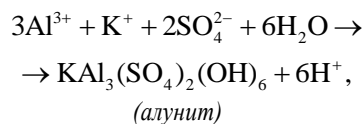
В р. Чусовой, ниже впадения р. Усьва (створ 8), формы нахождения металлов и их долевое распределение в целом повторяет ситуацию в нижнем течении р. Усьва (створ 6). Следует отметить, что в целом на рассматриваемом участке намечается тенденция на увеличение доли свободных ионов Mn, Zn, Ni, Pb и Cd в среднем на 1–11 %, по сравнению с фоновым створом р. Чусовой (створ 7ф). Для карбонатных форм этих металлов имеет место обратная тенденция – на снижение их доли (на 4–7 %) по сравнению с фоновым створом.

Результаты расчета индексов насыщения

Расчеты индексов насыщения показали, что пробы из штольни шахты «Таяжная» и смешанные с шахтными стоками воды р. Бол. Гремячая пересыщены по отношению к ярозиту, гетиту и маггемиту (табл. 2). Шахтные воды пересыщены к ферригидриту ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), в то время как воды р. Бол. Гремячая (ниже зоны смешения) близки к равновесию или недосыщены к этому минералу. Моделирование одновременного осаждения ярозита и ферригидрита в шахтных и смешанных с шахтными водами показало, что в зоне разгрузки кислотного дренажа железо удаляется из раствора преимущественно в виде ярозита [23]. Положительные индексы насыщения джурбанита в некоторых пробах шахтных вод говорят о возможности его образования. Однако существует неоднозначное мнения относительно формирования джурбанита в кислых сульфатных водах с $\text{pH} < 4,5$ [7, 24]. В большинстве исследований формирование этого минерала показано только геохимическим моделированием [25]. Образование гидроксидов железа и ярозита сопровождается поступлением в шахтные воды дополнительных ионов водорода и, следовательно, снижением pH раствора [6, 7]:



Воды р. Юж. Вильва, ниже впадения в нее р. Бол. Гремячая, пересыщены по отношению к оксидам и гидроксидам Fe(III) (ферригидриту, гетиту, маггемиту). Наблюдается насыщение гидроксидов и оксигидроксидов алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$, гиббсита, диаспора, бёмита). Термодинамические расчеты показали, что в зоне смешения рек Юж. Вильва и Бол. Гремячая возможно образование взвешенных частиц алунита и базалюминита. Гидроксосульфаты алюминия образуются при смешении кислых сульфатных вод, содержащих растворенный алюминий, с водами, имеющими более высокое значение pH , или при нейтрализации этих вод карбонатными минералами [7]. Реакция осаждения гидроксосульфатов алюминия протекает согласно следующим реакциям [7]:



Ниже впадения р. Бол. Гремячая воды р. Юж. Вильва становятся насыщенными по отношению к ряду алюмосиликатных фаз: каолиниту, иллиту, бейделлиту, галлуазиту, ломонтиту, монтмориллониту и пиррофиллиту.

Расчеты индекса насыщения вод в устье р. Юж. Вильва показали, что они остаются пересыщенными к оксидам и гидроксидам железа (III). Для аморфного гидроксида алюминия (Al(OH)₃) значение индекса насыщения варьирует от –1,86 до 0,5. Однако для более устойчивых форм гидроксида алюминия (диаспор, бёмит и гиббсит) значение показателя насыщения положительно во всех пробах. Вода на данном участке стано-

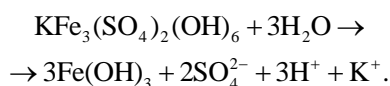
вится недосыщенной к алуниту, но остается пересыщенной по отношению к базальминиту. Положительные индексы насыщения наблюдаются для глинистых минералов: бейделлита, иллита, каолинита, ломонтита, монтмориллонита и пиррофиллита. Цинк на данном участке р. Юж. Вильва может образовывать собственные минеральные фазы ZnSiO₃, положительный индекс насыщения к которому показали 6 из 10 проб.

Таблица 2. Индексы насыщения (усредненные значения)

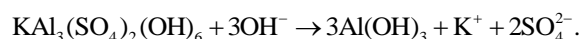
Table 2. Saturation indices (average values)

Минерал/Mineral	Излив AMD	Створ №/Sampling point no.							
		1	2	3ф	4	5	6	7ф	8
Fe(OH) ₃ (аморфный/amorphus)	0,68	3,54	–0,02	–0,25	3,88	3,57	3,17	2,72	3,24
Гетит FeO(OH)/Goethite	5,84	8,90	5,30	5,22	9,35	9,06	8,66	8,18	8,69
Маггемит Fe ₂ O ₃ /Maghemite	4,75	10,47	3,35	2,89	11,16	10,54	9,73	8,83	9,87
Al(OH) ₃ (аморфный/amorphus)	–6,51	–0,20	–6,90	–3,79	0,49	–0,73	–1,07	–1,23	–0,87
Гиббсит Al(OH) ₃ /Gibbsite	–3,63	2,62	–6,90	–0,99	3,28	2,06	1,72	1,57	1,93
Диаспор AlO(OH)/Diaspore	–2,50	3,79	–2,91	0,19	4,46	3,24	2,90	2,75	3,10
Бёмит AlO(OH)/Boehmite	–4,38	1,95	–4,75	–1,62	2,66	1,44	1,09	0,94	1,29
Манганит MnO(OH)/Manganite	–8,11	–2,55	–8,88	–6,36	–3,79	–2,91	–2,66	–2,35	–2,76
Гипс CaSO ₄ *2H ₂ O/Gypsum	–0,55	–1,82	–0,96	–8,79	–2,58	–2,44	–2,25	–2,32	–2,36
Ярозит-К KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) Jarosite	6,40	–0,09	4,58	–20,35	2,48	–1,44	–3,01	–4,82	–2,87
Джурбанит AlOHSO ₄ /Jurbanite	–0,03	–3,43	–0,61	–10,81	–1,74	–4,95	–5,56	–5,89	–5,18
Алунит KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ /Alunite	–2,22	0,83	–3,87	–20,97	3,96	–2,75	–4,13	–4,93	–3,45
Базальминит Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄ Basaluminite	–9,12	5,35	–11,87	–13,41	8,48	1,53	–0,10	–0,74	1,09
Каолинит Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Kaolinite	–6,39	5,67	–6,55	–7,69	7,01	4,33	3,58	3,08	4,04
Иллит K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,33} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ Illite	–15,12	2,50	–15,15	–19,45	3,00	0,81	0,15	–0,49	0,50
Бейделлит (NaKMg _{0,5}) _{0,11} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂ Beidellite	–11,69	3,34	–11,46	–17,24	4,61	1,63	0,81	0,11	1,30
Галлуазит Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Halloysite	–11,68	0,44	–11,78	–12,88	1,82	–0,87	–1,61	–2,12	–1,17
Ломонтит CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O Laumontite	–18,52	1,44	–18,26	–21,25	1,01	0,19	–0,14	–0,74	0,08
Са-Монтмориллонит Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂ Montmorillonite-Ca	–11,57	3,59	–11,28	–16,57	4,90	1,96	1,14	0,42	1,63
Пиррофиллит Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Pyrophyllite	–6,87	5,52	–5,56	–13,48	7,36	4,50	3,69	2,86	4,02
ZnSiO ₃	–7,48	–0,32	–7,44	–5,93	–1,47	0,07	0,24	0,16	0,07
Кол-во проб/Number of samples	9	12	12	12	12	10	11	12	11

В нижнем течении р. Юж. Вильва, где вода слабощелочная, содержание металлов значительно снижается, однако концентрации сульфатов в некоторых пробах выше, чем в пробах, отобранных в створе выше по течению. Одним из объяснений этого явления может быть растворение взвешенных частиц ярозита и алунита, по отношению к которому воды становятся недосыщенными. Растворение ярозита протекает с выделением сульфатных анионов и соосажденных токсичных элементов в поверхностные воды [26, 27]. Растворения ярозита в данных условиях может происходить инконгруэнтно с образованием наноразмерных гидроксидов железа, формирующих охристые осадки [27, 28]:



Растворение алунита (при pH>5,2) приводит к образованию аморфных осадков, обогащенных алюминием [29]:



В устье р. Усьва наблюдается похожая картина, что и в низовьях р. Юж. Вильва, однако большая часть проб недосыщена к базальминиту. Взвешенные частицы ярозита и алунита на данном участке р. Усьва продолжают растворяться. Индекс насыщения воды к каолиниту и пиррофиллиту положителен во всех пробах. По отношению к другим алюмосиликатным минералам показатель насыщения изменяется от отрицательных до положительных значений. По отношению к метасиликату цинка (ZnSiO₃) воды становятся более насыщенными.

Вода в р. Чусовая как выше, так и ниже впадения р. Усьва, пересыщена по отношению к гидроксидам и оксигидроксидам железа и алюминия (ферригидриту, гетиту, гиббситу, диаспору, бёмиту) и недосыщена по отношению к алуниту и ярозиту. В контрольном створе р. Чусовой индекс насыщения базальюминита изменяется от $-4,38$ до $7,28$, но в среднем этот показатель является положительным ($1,09$). При этом в фоновом створе р. Чусовая и в устье р. Усьва вода по отношению к базальюминиту в целом недосыщена. Все пробы воды в р. Чусовая, ниже впадения р. Усьва, имеют положительный индекс насыщения к глинистым минералам: каолиниту, монтмориллониту, пиррофиллиту. По отношению к бейделлиту, галуазиту, иллиту, ломонтиту, а также метасиликату цинка часть проб, на данном участке р. Чусовая, недосыщена.

Все рассмотренные в работе пробы техногенных и природных вод недосыщены по отношению к гипсу. В основном все пробы недосыщены к карбонатным минералам (кальциту, доломиту, магнезиту и родохрозиту). Положительные, но близкие к равновесным, значения индексов насыщения кальцита появляются в нескольких пробах в устье р. Юж. Вильва, устье р. Усьва и в обоих створах р. Чусовая.

Заключение

В кислых шахтных водах и в водах р. Бол. Гремячая, ниже впадения шахтных вод, преобладающими формами нахождения алюминия являются сульфатные комплексы, (более 75 %). Половина содержащегося в кислых водах железа находится в виде свободных ионов Fe^{2+} , остальная часть представлена сульфатными комплексами с незначительной долей гидроксидных форм. Расчеты индексов насыщения показали, что как кислые шахтные, так и смешанные с шахтными воды р. Бол. Гремячая пересыщены по отношению к ярозиту и гетиту. Тот факт, что вторичные минералы – ярозит и гетит – были обнаружены в зоне разгрузки шахтных вод и в донных отложениях реки Бол. Гремячая [30], свидетельствует о том, что сульфатные и гидроксидные комплексы железа достаточно быстро осаждаются в виде соответствующих минералов, образуя рыжие охры.

Воды в р. Юж. Вильва, ниже впадения р. Бол. Гремячая, пересыщены по отношению к оксидам и гидроксидам железа и (окси)гидроксидам алюминия. Термодинамические расчеты показали, что в зоне смешения рек Юж. Вильва и Бол. Гремячая возможно образование взвешенных частиц алунита и базальюминита. Часть алюминия может включаться в структуру алюмосиликатных минералов. Учитывая, что ниже участка смешения этих рек содержание железа и алюминия в среднем снижается на 97 % по сравнению с их содержанием в загрязненных водах р. Бол. Гремячая, можно утверждать, что основная масса этих металлов удаляется из раствора путем осаждения собственных минеральных фаз. Оставшаяся часть железа и алюминия мигрирует по течению р. Юж. Вильва до устья р. Усьва и далее в р. Чусовая преимущественно в виде гидроксидакомплексов. Снижение концентрации железа и алюминия в устье рек Юж.

Вильва и Усьва может быть обусловлено формированием гидроксидов и оксигидроксидов этих металлов, а также формированием глинистых минералов. Отрицательные индексы насыщения к алуниту и ярозиту в нижнем течении р. Юж. Вильва и далее по потоку говорят о неустойчивости этих минеральных фаз в нейтральных водах рек. Растворение взвешенных частиц указанных минералов протекает с выделением сульфатных анионов и сорбированных токсичных элементов в поверхностные воды.

Нахождение в кислых загрязненных водах основной доли растворенных металлов Li, Cd, Mn, Zn и Ni в виде простых ионов позволяет говорить, что основным механизмом их удаления из вод р. Бол. Гремячая на участке выше впадения в р. Юж. Вильва, а также в зоне смешения этих рек, является сорбция на поверхности осаждаемых гидроксидов, оксигидроксидов и гидрокосульфатов железа и алюминия (ярозита, ферригидрита, гетита, алунита и базальюминита). Свинец в шахтных водах и в кислых водах р. Бол. Гремячая присутствует примерно в равных долях в виде свободных ионов и сульфатных комплексов. Поскольку моделирование не выявило возможности образования собственных минералов свинца в кислых сульфатных водах, можно утверждать, что значительная его часть также удаляется за счет сорбции.

Основная часть металлов удаляется на двух геохимических барьерах: на участке смешения кислотного дренажа и вод р. Бол. Гремячая и далее при впадении р. Бол. Гремячая в р. Юж. Вильва. На втором из вышеперечисленных геохимических барьеров среднее содержание Ni, Pb, Li, Zn и Cd снижается до уровня ПДК_{рх}. Однако в отдельных пробах на данном участке р. Юж. Вильва и ниже по потоку концентрации этих микрокомпонентов и Mn превышает ПДК_{рх}.

Расчеты индексов насыщения вод в реках Юж. Вильва, Усьва и Чусовая также не выявили возможности образования минеральных фаз Li, Cd, Mn, Ni и Pb. Результаты моделирования форм нахождения металлов показали, что в нейтральных водах рек Li, Cd, Mn, а также Zn мигрируют преимущественно в виде свободных ионов. В данных геохимических условиях основным механизмом удаления из раствора металлов Li, Cd и Mn является сорбция на поверхности гидроксидов и оксигидроксидов железа и алюминия (ферригидрита, гетита, гиббсита, диаспора, бёмита), а также глинистых минералов. Цинк может удаляться из речных вод как за счет сорбции, так и за счет образования собственной минеральной фазы ($ZnSiO_3$). Никель и свинец мигрируют в реках преимущественно в виде карбонатных и гидрокарбонатных комплексов.

Приведенные модельные расчеты позволили определить основные формы миграции металлов в реках-приемниках шахтных вод, выявить основные вторичные минеральные фазы, формирование которых способствует выведению токсичных элементов из водных растворов, и осуществить прогноз устойчивости взвеси вторичных минеральных фаз при их миграции в водотоках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The fate of major constituents and chromium and other trace elements when acid waters from the derelict Libiola mine (Italy) are mixed with stream waters / M. Accornero, L. Marini, G. Ottonello, M. Zuccolini // *Applied Geochemistry*. – 2005. – V. 20. – P. 1368–1380. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2005.03.001
2. Burrows J.E., Cravotta C.A., Peters S.C. Enhanced Al and Zn removal from coal-mine drainage during rapid oxidation and precipitation of Fe oxides at near-neutral pH // *Applied Geochemistry*. – 2017. – V. 78. – P. 194–210. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.12.019
3. Cravotta C.A., Brady K.B.C. Priority pollutants and associated constituents in untreated and treated discharges from coal mining or processing facilities in Pennsylvania, USA // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 62. – P. 108–130. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.03.001
4. Maximovich N., Khayrulina E. Artificial geochemical barriers for environmental improvement in a coal basin region // *Environmental Earth Sciences*. – 2014. – V. 72. – № 6. – P. 1915–1924. DOI: 10.1007/s12665-014-3099-7
5. Duraes N., Bobos I., Da Silva E.F. Speciation and precipitation of heavy metals in high-metal and high-acid mine waters from the Iberian Pyrite Belt (Portugal) // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 24. – № 5. – P. 4562–4576. DOI: 10.1007/s11356-016-8161-4
6. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments / J.M. Hammarstrom, R.R. Seal, A.L. Meier, J.M. Kornfeld // *Chemical Geology*. – 2005. – V. 215. – P. 407–431. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.053
7. Bigham J.M., Nordstrom D.K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2000. – V. 40. – P. 351–403. DOI: 10.2138/rmg.2000.40.7
8. The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian pyrite belt / J.S. España, E.L. Pamo, E.S. Pastor, J.R. Andrés, J.A.M. Rubi // *Aquatic Geochemistry*. – 2006. – V. 12. – № 3. – P. 269–298. DOI: 10.1007/s10498-005-6246-7
9. Environmental implications of metal mobility in marine sediments receiving input from a torrent affected by mine discharge / S. Consani, M.C. Ianni, L. Cutroneo, E. Dinelli, C. Carbone, M. Capello // *Marine Pollution Bulletin*. – 2019. – V. 139. – P. 221–230. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.12.050
10. Kimball B.A., Callender E., Axtmann E.V. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. // *Applied Geochemistry*. – 1995. – V. 10. – № 3. – P. 285–306. DOI: 10.1016/0883-2927(95)00011-8
11. Metal transport and remobilisation in a basin affected by acid mine drainage: the role of ochreous amorphous precipitates / S. Consani, C. Carbone, E. Dinelli, T. Balić-Zunić, L. Cutroneo, M. Capello, G. Salviulo, G. Lucchetti // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – V. 24. – № 18. – P. 15735–15747. DOI: 10.1007/s11356-017-9209-9
12. Корнеева Т.В., Юркевич Н.В., Саева О.П. Геохимическое моделирование поведения тяжелых металлов в техногенных системах // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 3. – С. 89–101.
13. Мирошниченко Н.В. Исследование химического состава воды рек с применением анализа химических форм нахождения металлов в растворе // *ГИАБ*. – 2007. – № 5. – С. 87–89.
14. Major hydrogeochemical processes in an acid mine drainage affected estuary / M.P. Asta, M.L. Calleja, R. Pérez-López, L.F. Auqué // *Marine Pollution Bulletin*. – 2015. – V. 91. – № 1. – P. 295–305. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.11.023
15. Imaykin A. Mine waters of Kosva field of Kizel coal basin during and after its operation, forecast of hydrochemical regime of mine waters that are discharged on the surface // 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014. – Albena, Bulgaria, 2014. – B. 1. – V. 2. – P. 605–612. DOI: 10.5593/SGEM2014/B12/S2.077
16. Максимович Н.Г., Пьянков С.В. Кизеловский угольный бассейн: экологические проблемы и пути решения. – Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т., 2018. – 287 с.
17. Имайкин А.К., Имайкин К.К. Гидрогеологические условия Кизеловского угольного бассейна во время и после окончания его эксплуатации, прогноз их изменений. – Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т., 2013. – 112 с.
18. Геоэкологическая геоинформационная система Кизеловского угольного бассейна. URL: <http://kub.maps.psu.ru/> (дата обращения 13.08.2020).
19. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Techniques and Methods*. B. 6, chap. A43. – Denver, Colorado: U.S. Geological Survey, 2013. – 497 p. Available at <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/> (дата обращения 13.08.2020)
20. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. – Menlow Park, Calif.: U.S. Geological Survey, 1991. – 185 p.
21. Nordstrom D.K., Ball J.W. Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytical errors // *Sciences Géologiques, bulletins et memoires*. – 1989. – V. 42. – № 4. – P. 269–280.
22. Alpers C.N., Nordstrom D.K. Geochemical modelling of water-rock interactions in mining environments // *The environmental geochemistry of mineral deposits, part A: processes, methods, and health issues*. V. 6. *Reviews in Economic Geology* / Eds. G.S. Plumlee, M.J. Logsdon. – Littleton: Society of Economic Geologists, 1999. – P. 289–324. DOI: doi.org/10.5382/Rev.06.14
23. Фетисова Н.Ф. Моделирование осаднения и трансформации гидрогенных минеральных фаз кислых шахтных вод // *Горное эхо*. – 2020. – № 2 (79). – С. 21–25. DOI: 10.7242/echo.2020.2.4
24. Jones A.M., Collins R.N., Waite T.D. Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – № 4. – P. 965–977. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.001
25. Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Extent and significance of Al-Fe(III) coprecipitation below pH 4.0 / J. Sánchez-España, I. Yusta, J. Gray, W.D. Burgos // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 175. – P. 128–149. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.035
26. Gasharova B., Göttlicher J., Becker U. Dissolution at the surface of jarosite: an in situ AFM study // *Chemical Geology*. – 2005. – V. 215. – P. 499–516. DOI: doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.054
27. Jarosite dissolution II – reaction kinetics, stoichiometry and acid flux / S.A. Welch, D. Kirste, A.G. Christy, F. Beavis, S.G. Beavis // *Chemical Geology*. – 2008. – V. 254. – P. 73–86. DOI: doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.010
28. Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products / M.R. Kendall, A.S. Madden, M.E. Elwood Madden, Q. Hu // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – V. 112. – P. 192–207. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.019
29. Alunite dissolution rates: dissolution mechanisms and implications for Mars / J.L. Miller, A.E. Madden, C.M. Phillips-Lander, B.N. Pritchett, M.E. Madden // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 172. – P. 93–106. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.001
30. Mineral formation under the influence of mine waters (The Kizel coal basin, Russia) / E. Menshikova, B. Osovetsky, S. Blinov, P. Belkin // *Minerals*. – 2020. – V. 10. – № 4 (364). – P. 1–12. DOI: doi.org/10.3390/min10040364

Поступила 23.12.2020 г.

Информация об авторах

Фетисова Н.Ф., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Лаборатории геоэкологии горнодобывающих регионов, Горный институт Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

UDC 550.424.6:550.461

STUDY OF MIGRATION FORMS OF METALS IN RIVERS AFFECTED BY ACID MINE DRAINAGE OF THE KIZEL COAL BASIN

Natalia F. Fetisova,
fetisova.n.f@gmail.com

Mining Institute Ural Branch Russian Academy of Sciences –
Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences,
78a, Sibirskaya street, Perm, 614007, Russia.

The relevance. The surface watercourses of the basin of Chusovaya river, the largest tributary of the Kama river on the area of the Perm Krai (Russia), are exposed to impact of acid mine drainage. The study of the metal behavior in the rivers affected by acid mine drainage is necessary for understanding the features of the component migration in natural-technogenic waters; research of geochemical processes and mechanisms that contribute to removal of the toxic elements from solutions; forecast of secondary pollution due to dissolution of the formed compounds due to the change of physical-chemical conditions. The results obtained in the area under study may reflect the specifics of the geochemical behavior of metals in other polluted rivers of the Kizel coal basin affected by acid mine drainage of similar composition.

The aims are to study the migration forms of metals in streams polluted by mine waters, to determine the main secondary mineral phases that contribute to the removal of toxic elements from solution, and to assess the stability of particles of formed minerals during migration in the river network.

Objects: acid mine drainage from the «Taezhnaya» mine of the Gremyachinskoe deposit of the Kizel coal basin, laden with high concentrations of sulfates and heavy metals, and rivers polluted by mine waters: Bolshaya Gremyachaya, Yuzhnaya Vilva, Usva and Chusovaya.

Methods. Physical-chemical modeling of the migration forms of metals in solutions and calculations of the saturation degree were performed using the PHREEQC program code with the WATEQ4f thermodynamic database.

Results of the research showed that metals (Al, Fe, Mn, Zn, Ni, Pb, Cd, Li) occur in the form of free ions and sulfate complexes both in the acid mine drainage and in contaminated water with pH of 2,9–3,4. In the river Yuzhnaya Vilva, below the site of mixing with mine affected water of the Bol. Gremyachaya river and further downstream, Fe and Al form only hydroxo complexes. For Ni and Pb, the predominant forms of migration are carbonate complexes. The presence of Li, Cd, Mn and Zn, in neutral river waters, mainly in form of free ions suggests that the principal mechanism of their precipitation is sorption on Fe and Al hydroxides and oxyhydroxides, as well as on clay minerals. Negative saturation indices for sulfate minerals, common for acid mine drainage, showed the instability of these mineral phases in neutral and slightly alkaline waters.

Key words:

Acid mine drainage, physical-chemical modeling, PHREEQC, migration forms of metals, complex ions, saturation index.

REFERENCES

- Accornero M., Marini L., Ottonello G., Zuccolini M. The fate of major constituents and chromium and other trace elements when acid waters from the derelict Libiola mine (Italy) are mixed with stream waters. *Applied Geochemistry*, 2005, vol. 20, pp. 1368–1380. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2005.03.001
- Burrows J.E., Cravotta, C.A., Peters S.C. Enhanced Al and Zn removal from coal-mine drainage during rapid oxidation and precipitation of Fe oxides at near-neutral pH. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 78, pp. 194–210. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.12.019
- Cravotta C.A., Brady K.B.C. Priority pollutants and associated constituents in untreated and treated discharges from coal mining or processing facilities in Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 62, pp. 108–130. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.03.001
- Maximovich N., Khayrulina E. Artificial geochemical barriers for environmental improvement in a coal basin region. *Environmental Earth Sciences*, 2014, vol. 72, no. 6, pp. 1915–1924. DOI: 10.1007/s12665-014-3099-7
- Durães N., Bobos I., da Silva E.F. Speciation and precipitation of heavy metals in high-metal and high-acid mine waters from the Iberian Pyrite Belt (Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 24, no. 5, pp. 4562–4576. DOI: 10.1007/s11356-016-8161-4
- Hammarstrom J.M., Seal R.R., Meier A.L., Kornfeld J.M. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 2005, vol. 215, pp. 407–431. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.053
- Bigham J.M., Nordstrom D.K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2000, vol. 40, pp. 351–403. DOI: 10.2138/rmg.2000.40.7
- España J.S., Pamo E.L., Pastor E.S., Andrés J.R., Rubí J.A.M. The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian pyrite belt. *Aquatic Geochemistry*, 2006, vol. 12, no. 3, pp. 269–298. DOI: 10.1007/s10498-005-6246-7
- Consani S., Ianni M.C., Cutroneo L., Dinelli E., Carbone C., Capello M. Environmental implications of metal mobility in marine sediments receiving input from a torrent affected by mine discharge. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, vol. 139, pp. 221–230. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.12.050
- Kimball B.A., Callender E., Axtmann E.V. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 1995, vol. 10, no. 3, pp. 285–306. DOI: 10.1016/0883-2927(95)00011-8
- Consani S., Carbone C., Dinelli E., Balić-Zunić T., Cutroneo L., Capello M., Salviulo G., Lucchetti G. Metal transport and remobilisation in a basin affected by acid mine drainage: the role of ochreous amorphous precipitates. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, no. 18, pp. 15735–15747. DOI: 10.1007/s11356-017-9209-9
- Korneeva T.V., Yurkevich N.V., Saeva O.P. Geochemical modeling of heavy metals behavior in technogenic systems. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 3, pp. 89–101. In Rus.
- Miroshnichenko N.V. Issledovanie khimicheskogo sostava vody rek s primeneniem analiza khimicheskikh form nakhozhdeniya metallov v rastvore [Study of the chemical composition of river water using the analysis of chemical forms of metals in solution]. *GIAB*, 2007, no. 5, pp. 87–89.

14. Asta M.P., Calleja M.L., Pérez-López R., Auqué L.F. Major hydrogeochemical processes in an acid mine drainage affected estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, vol. 91, no. 1, pp. 295–305. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.11.023
15. Imaykin A. Mine waters of Kosva field of Kizel coal basin during and after its operation, forecast of hydrochemical regime of mine waters that are discharged on the surface. *14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014*. Albena, Bulgaria, 2014. B. 1, vol. 2, pp. 605–612. DOI: 10.5593/SGEM2014/B12/S2.077
16. Maximovich N.G., Piankov S.V. *Kizelovskiy ugolny bassey: ekologicheskie problemy i puti resheniya* [The Kizel coal basin: ecological problems and solutions]. Perm, Perm State National Research University Publ., 2018. 287 p.
17. Imaykin A.K., Imaykin K.K. *Gidrogeologicheskie usloviya Kizelovskogo ugolnogo basseyna vo vremya i posle okonchaniya ego ekspluatatsii, prognoz ikh izmeneniy* [Hydrogeological conditions of the Kizel coal basin during and after its operation, forecast of their changes]. Perm, Perm State National Research University Publ., 2013. 112 p.
18. *Geoekologicheskaya geoinformatsionnaya sistema Kizelovskogo ugolnogo basseyna* [Geoecological geoinformation system of the Kizel coal basin]. Available at: <http://kub.maps.psu.ru/> (accessed: 13 August 2020).
19. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. *Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Techniques and Methods*. B. 6, chap. A43. Denver, Colorado, U.S. Geological Survey, 2013. 497 p. Available at <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/> (accessed 13 August 2020)
20. Ball J.W., Nordstrom D.K. *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. Menlow Park, Calif., U.S. Geological Survey, 1991. 185 p.
21. Nordstrom D.K., Ball J.W. Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytical errors. *Sciences Geologiques, bulletins et memoires*, 1989, vol. 42, no. 4, pp. 269–280.
22. Alpers C.N., Nordstrom D.K. Geochemical modelling of water-rock interactions in mining environments. *The environmental geochemistry of mineral deposits, part A: processes, methods, and health issues*. Vol. 6A. Reviews in Economic Geology. Eds. G.S. Plumlee, M.J. Logsdon. Littleton, Society of Economic Geologists, 1999. pp. 289–324. DOI: doi.org/10.5382/Rev.06.14
23. Fetisova N.F. Modelirovaniye osazhdeniya i transformatsii gidrogennykh mineralnykh faz kislykh shakhtnykh vod [Modeling of precipitation and transformation of hydrogenic mineral phases of acid mine waters]. *Gornoye ekho*, 2020, no. 2 (79), pp. 21–25. DOI: 10.7242/echo.2020.2.4
24. Jones A.M., Collins R.N., Waite T.D. Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, no. 4, pp. 965–977. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.001
25. Sánchez-España J., Yusta I., Gray J., Burgos W.D. Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Extent and significance of Al-Fe(III) coprecipitation below pH 4.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 175, pp. 128–149. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.035
26. Gasharova B., Göttlicher J., Becker U. Dissolution at the surface of jarosite: an in situ AFM study. *Chemical Geology*, 2005, vol. 215, pp. 499–516. DOI: doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.054
27. Welch S.A., Kirste D., Christy A.G., Beavis F., Beavis S.G. Jarosite dissolution II – reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. *Chemical Geology*, 2008, vol. 254, pp. 73–86. DOI: doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.010
28. Kendall M.R., Madden A.S., Elwood Madden M.E., Hu Q. Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 112, pp. 192–207. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.019
29. Miller J.L., Madden A.E., Phillips-Lander C.M., Pritchett B.N. and Madden M.E. Alunite dissolution rates: dissolution mechanisms and implications for Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 172, pp. 93–106. DOI: doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.001
30. Menshikova E., Osovetsky B., Blinov S., Belkin P. Mineral Formation under the Influence of Mine Waters (The Kizel Coal Basin, Russia). *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 4 (364), pp. 1–12. DOI: doi.org/10.3390/min10040364

Received: 23 December 2020.

Information about the authors

Natalia F. Fetisova, Cand. Sc., scientific researcher, Mining Institute of Ural Branch Russian Academy of Sciences – Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences.