

УДК 504.4.054: 622:553.45 (571.62):004.94

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД НА РЕКУ РУДНУЮ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА

Зверева Валентина Павловна¹,
zvereva@fegi.ru

Фролов Константин Русланович²,
konstantin.fk@gmail.com

Лысенко Анастасия Игоревна¹,
lion8888@inbox.ru

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

² Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10.

Актуальность исследования связана с негативным воздействием техногенных вод оловосульфидных и оловополиметаллических хвостохранилищ Дальнегорского рудного района Дальнего Востока России на речные воды и с необходимостью изучения процессов их смешения на геохимических барьерах «техногенные – природные поверхностные воды».

Цель: рассмотреть процесс смешения шламовых и дренажных вод хвостохранилищ с природными водами р. Рудной, протекающей на геохимическом барьере «техногенные – поверхностные природные воды».

Объекты: техногенные воды – дренажные и шламовые оловополиметаллического хвостохранилища Центральной обогатительной фабрики, а также дренажные, шламовые и воды пруда-отстойника оловосульфидных хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики Дальнегорского рудного района; природные поверхностные воды р. Рудной; геохимические барьеры «техногенные – природные поверхностные воды».

Методы: экологический мониторинг – отбор и анализ гидрохимических проб методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии; компьютерное физико-химическое (термодинамическое) моделирование в программном комплексе «Селектор-Windows»; моделирование процессов, протекающих на геохимических барьерах «техногенные – природные поверхностные воды», с помощью формирования компьютерных многорезервуарных моделей по типу проточного реактора; рассмотрение процессов образования водных растворов на геохимических барьерах выполнено с разбавлением техногенных вод природными при соотношениях 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000 для установления количественного (элементы сульфидных руд и вмещающих оруденение пород) и качественного (их ионы и молекулы) состава водных растворов и кристаллизации из них техногенных минералов.

Результаты. По результатам мониторинговых работ установлен химический состав техногенных и природных вод Дальнегорского рудного района посезонно. С помощью программного комплекса «Селектор-Windows» смоделированы процессы образования водных растворов летнего, осеннего и зимнего периода на различных геохимических барьерах «техногенные – природные воды» в соответствии с принятыми соотношениями. На основании анализа полученных результатов в статье приведен количественный и качественный состав посезонно формирующихся растворов, показаны кристаллизующиеся из них минералы и распределение содержания элементов сульфидных руд на геохимических барьерах, что подтверждает негативное воздействие техногенных вод хвостохранилищ на воды р. Рудная.

Ключевые слова:

Горнопромышленные техногенные системы, шламовые воды хвостохранилищ, дренажные воды хвостохранилищ, техногенные минералы, геохимические барьеры, физико-химическое моделирование, Дальнегорский рудный район, р. Рудная.

Введение

Дальнегорский район находится в Приморском крае на побережье Японского моря. Горнорудная промышленность в районе развивается более 120 лет. Главная водная артерия района – река Рудная – подвергается влиянию трех горнопромышленных техногенных систем (рис. 1). Это Краснореченская техногенная система, включающая одноименное оловосульфидное месторождение, карьер и два хвостохранилища (ХВ) Краснореченской обогатительной фабрики (КОФ), Центральная, состоящая из нескольких полиметаллических месторождений, карьеров и двух хвостохранилищ Центральной обогатительной фабрики (ЦОФ), а также третья – Бор, сформированная месторождениями бора, их карьерами и двумя хвостохранилищами. Хвостохранилища занимают более

3 тыс. м², здесь накоплено порядка 100 млн т отходов обогащения четырех горно-обогатительных фабрик.

Руды м. Краснореченское перерабатывались на КОФ. В их состав входят: касситерит, пирротин, сфалерит, галенит, джемсонит, арсенопирит, пирраргирит, аргентит. К минералам вмещающих пород относятся: гранат, турмалин, кварц, кальцит и другие. Среди гипергенных минералов установлены: церуссит, англезит, лимонит, гизингерит, пиролюзит, валентинит, псиломелан и кермесит [1]. Кроме Sn, Pb и Zn сопутствующими компонентами в руде были Ag, Sb, Cd, Bi, Cu и In.

Полиметаллические руды перерабатываются на ЦОФ. Основной Pb-содержащий минерал – галенит (до 95 %), а Zn-содержащий – сфалерит (до 96,3 %), попутно извлекалось серебро (Ag). Кроме того, в руде присутствуют сульфиды: пирит, пирротин, арсенопи-

рит, халькопирит и нерудные минералы: кварц, кальцит и другие. К минералам зоны окисления относятся

церуссит и англезит, а второстепенными являются лимонит и смитсонит [2].

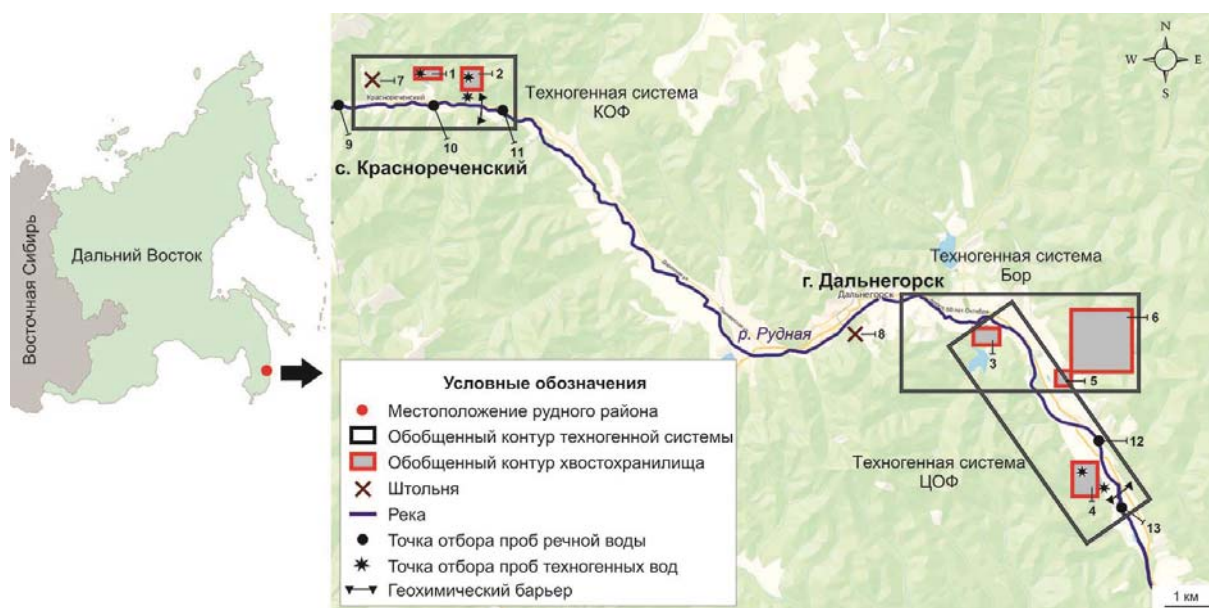


Рис. 1. Схематическая карта географического положения и горнопромышленных техногенных систем Дальнегорского района: 1 – старое ХВ КОФ; 2 – новое ХВ КОФ; 3 – старое ХВ ЦОФ; 4 – новое ХВ ЦОФ; 5 – старое ХВ Бор; 6 – комплекс новых ХВ Бор; 7 – штольня рудника Краснореченский; 8 – штольня Бункерная; 9 – р. Рудная выше объектов КОФ (фоновые воды); 10 – р. Рудная выше старого ХВ КОФ; 11 – р. Рудная ниже нового ХВ КОФ; 12 – р. Рудная выше нового ХВ ЦОФ; 13 – р. Рудная ниже нового ХВ ЦОФ

Fig. 1. Contour map of Dalnegorsk ore district geographical location and mining technogenic systems: 1 – old Krasnorechensk concentrating mill tailing dump; 2 – new Krasnorechensk concentrating mill tailing dump; 3 – old Central concentrating mill tailing dump; 4 – new Central concentrating mill tailing dump; 5 – old Bor tailing dump; 6 – new Bor tailing dump; 7 – adit of Krasnorechensky mine; 8 – adit of Bunkernaya; 9 – Rudnaya River upstream of Krasnorechensk facilities (background water); 10 – Rudnaya River above the old Krasnorechensk concentrating mill tailing dump; 11 – Rudnaya River below the new Krasnorechensk concentrating mill tailing dump; 12 – Rudnaya River above the old Central concentrating mill tailing dump; 13 – Rudnaya River below the new Central concentrating mill tailing dump

Исследование влияния горнорудного производства на природные воды проводилось как в России, так и за рубежом. Многими авторами показано негативное воздействие техногенных стоков хвостохранилищ на природные воды как в России [3–5], так и в мире [6–15]. Следует отметить гидрохимические исследования и в рассматриваемом горнорудном районе [16–19]. Разными авторами установлено увеличение значений канцерогенных и неканцерогенных рисков здоровью населения при различных сценариях экспозиции загрязняющих веществ в воде [20–25].

Изучение техногенных и речных вод р. Рудной в районе авторами данной работы проводится с 2003 г. Гидрохимические пробы анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 и атомно-эмиссионной спектрометрии на спектрометре iCAP 7600 Duo на содержание Cu, Pb, Zn, Sn, Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Sr, Li, Ag, Al, B, Ba, Na, Ca и Mg. Результаты исследований представлены в статьях [16, 19].

Водородный показатель вод р. Рудной выше хвостохранилищ КОФ (рис. 1, точка 9) изменяется от 4,6 до 8,0. Вследствие того, что в верховье реки круглогодично сбрасываются неочищенные рудничные воды месторождения Краснореченское, превышение фоновых концентраций химических элементов здесь составляло (раз):

по Zn – от 187 до 4435, Cu – 2–29, Pb – 4–1280, Fe – 4–989, Mn – 10–9190, Al – 2–227, As – 1,7–18. Минерализация растворов в 2019 г. достигала 270 мг/л.

Величина показателя pH вод р. Рудной ниже комплекса хвостохранилищ КОФ (рис. 1, точка 11) изменялась от 5,8 до 6,3, а превышение фоновых концентраций составляло (раз): Zn от 25 до 7575, Cu – 2–20, Pb – 6–540, Fe – 3–1016, Mn – 86–17870, Al – 1,5–182, As – 33, максимальная минерализация отмечалась в 2019 г. – 318 мг/л.

Водородный показатель вод р. Рудной ниже старого хвостохранилища ЦОФ и боросиликатных хвостохранилищ (рис. 1, точка 12) изменяется от 5,0 до 8,4, при этом превышения фона ряда элементов имели следующие значения (раз): Zn от 11,5 до 25, Cu – 2–14, Pb – 10–240, Fe – 3,8–13,0, Mn – 4–87, Al – 3–19, As – 15–33, B – 17–52. Максимальная минерализация установлена в 2019 г. – 533 мг/л.

Величина показателя pH вод р. Рудной ниже нового хвостохранилища ЦОФ (рис. 1, точка 13) изменяется от 7,4 до 8,9, а превышение фоновых значений (раз): Zn от 8 до 19, Cu – 2–3, Pb – 2–140, Fe – 2–7, Mn – 14–44, Al – 3–11, As – 20–33, B – 16–31. Концентрация бора в речной воде достигала 9,6 мг/л. В 2019 г. максимальная минерализация воды составила 473 мг/л.

Максимальные превышения фоновых значений химических элементов в воде р. Рудной в 2018 г. по сравнению с 2012 г. [19] выросли (раз): по Zn – с 25–7575, Cu – 14–29, Pb – 240–1280, Fe – 13–989, Mn – 87–9190 и Al – 19–227.

Воздействие горнопромышленной техногенной системы привело к тому, что превышение ПДК_{рыб.-хоз.} большинства рассмотренных элементов с 2012 по 2018 гг. [19] в воде р. Рудной составило (раз): по Zn – от 1,5 до 606, Cu – 1,4–4,0, Pb – 1,2–10,7, Fe – 3–2372, Mn – 3–357, Al – 3–59, As – 4,0–6,6 и В – 2–28. В предыдущие годы наблюдений, с 2001 по 2011 гг. [16–19], максимальные превышения этого норматива были ниже (раз): по Zn в 19, Pb – 2, Fe – 5, Mn – 2, Al – 5 и В – 11.

Полученные гидрохимические данные показывают существенное негативное влияние техногенных вод на химический состав р. Рудной. Следовательно, важно рассмотреть в деталях сам процесс смешения вод на геохимическом барьере «техногенные – поверхностные природные воды» сезонно.

Основоположником учения о геохимических барьерах является А.И. Перельман. Геохимическими барьерами называются участки пространства, на которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование [26]. Геохимические барьеры разделяются на три основных класса: физико-химические, механические и биогеохимические. По генетической классификации А.И. Перельмана геохимические барьеры делятся на два типа: природный и техногенный. В случае природных барьеров смена одной геохимической обстановки на другую связана с особенностями конкретного участка экосферы. Для техногенных барьеров смена геохимических обстановок происходит в результате антропогенной деятельности, что и имеет место в рассматриваемом районе.

Цель данной работы – рассмотреть процессы смешения шламовых и дренажных вод хвостохранилищ с речными водами р. Рудной, протекающие на геохимических барьерах «техногенные – поверхностные природные воды». Для достижения цели решались следующие задачи: 1. С помощью программного комплекса «Селектор-Windows» произвести физико-химическое моделирование сезонного смешения техногенных вод (хвостохранилищ КОФ и ЦОФ) с природными на геохимических барьерах. 2. Определить водородный показатель формирующихся растворов, содержание в них элементов сульфидных руд и вмещающих пород, их ионный и молекулярный состав, а также вероятный состав кристаллизующихся техногенных минералов. 3. Рассмотреть процесс разбавления техногенных вод речными в 10, 100 и 1000 раз. 4. Показать негативное влияние техногенных вод рассматриваемых хвостохранилищ на р. Рудную.

Методология эксперимента

Моделирование процессов, протекающих на геохимических барьерах, проводилось с помощью программного комплекса «Селектор-Windows» (разработан в ИГХ СО РАН). В нем реализован подход вы-

пуклого программирования к вычислению равновесия в гетерогенных системах с помощью минимизации термодинамических потенциалов. Ключевой возможностью данного продукта является расчет сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма [27].

Расчет термодинамических свойств для различных фаз в «Селектор-Windows» производится в зависимости от температуры, давления и коэффициентов активности. В вычислении изотермических изменений термодинамических функций используются: уравнения зависимости изменения объема конденсированных фаз в зависимости от температуры, давления и полуэмпирического состояния газов в приведенных параметрах. Термодинамические свойства компонентов водного раствора в области до 1000 °С и 5000 бар рассчитываются по модифицированной модели НКФ (Хельгесона–Киркхемма–Флауэрса). Коэффициенты активности компонентов водного раствора электролита вычисляются по уравнению Дебая–Хьюкеля в модификации Хельгесона [27].

При моделировании используются термодинамические характеристики (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, коэффициенты для уравнения теплоемкости) из стандартного комплекта поставки и соответствующих публикаций [27–30].

Методология моделирования процессов, протекающих на геохимических барьерах, представлена в работе [31]. Для рассмотрения состава водных растворов, образующихся при взаимодействии техногенных и природных вод на вышеуказанных геохимических барьерах, в данном комплексе формировались двухрезервуарные модели по типу проточного реактора. Первый резервуар включал химический состав 10 кг атмосферного воздуха ($Ar_{0,3209}C_{0,01036}N_{53,9478}O_{14,48472}$) [32] и 1 кг техногенных вод, которые поступали во второй резервуар с составом речных вод массой от 1 до 1000 кг. При моделировании устанавливалось постоянное давление – 1 бар. Температура в системе соответствовала природной для техногенных и природных вод в момент их летнего, осеннего и зимнего пробоотбора: 18,4, 13,5 и 3 °С, соответственно.

Использовался химический состав проб техногенных и речных вод, отобранных летом и осенью 2018 г., а также зимой 2019 г. (таблица). Пробы были проанализированы в ЦКП ДВГИ ДВО РАН методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 и атомно-эмиссионной спектрометрии на спектрометре iCAP 7600 Duo. Это дренажные и шламовые воды действующего хвостохранилища ЦОФ (рис. 1, точка 4), шламовые воды старого хвостохранилища КОФ (рис. 1, точка 1), техногенные воды пруда-отстойника и дренажные воды нового хвостохранилища КОФ (рис. 1, точка 2). В летний и осенний периоды пробы вод в р. Рудной отбирались выше хвостохранилищ КОФ (рис. 1,

точка 10). Кроме того, в зимний период речные пробы взяты в истоке реки, на расстоянии 8,5 км от ближайшей промышленной и жилой зоны (рис. 1, точка 9), а техногенные воды в прудке-отстойнике промерзли на глубину более 110 см, что не позволило провести их пробоотбор. В общей сложности в работе сформированы и проанализированы 32 варианта моделей геохимических барьеров.

Для летнего, осеннего и зимнего периодов рассмотрены следующие природные геохимические барьеры физико-химического (окислительно-восстановительного) типа:

- «дренажные воды нового ХВ ЦОФ – воды р. Рудной»;
- «шламовые воды нового ХВ ЦОФ – воды р. Рудной»;
- «шламовые воды старого ХВ КОФ – воды р. Рудной»;
- «воды пруда-отстойника нового ХВ КОФ – воды р. Рудной»;
- «дренажные воды нового ХВ КОФ – воды р. Рудная»;
- разбавление техногенных вод рассматриваемых хвостохранилищ водами р. Рудной – соотношения «техногенные – природные воды»: 1:10, 1:100 и 1:1000.

Таблица. Химический состав моделей, мг/л

Table. Chemical composition of the models, mg/L

Вещество Substance	Сезон Season	Дренажные воды нового ХВ ЦОФ Drainage water of new CCM TD	Шламовые воды нового ХВ ЦОФ Slurry water of new CCM TD	Шламовые воды старого ХВ КОФ Slurry water of new KCM TD	Вода отстойника нового ХВ КОФ Settling of new KCM TD	Дренажные воды нового ХВ КОФ Drainage water of new KCM TD	Вода р. Рудной, выше ХВ КОФ Rudnaya River before KCM TD
Al	Л/S	0,002	0,052	95,4	1,7	0,016	0,029
	О/A	0,0007	0,089	30,4	3,7	0,002	0,04
	З/W	0,012	0,01	0,008	–	12,5	0,005
Mn	Л/S	0,001	0,329	9,1	4,2	0,878	0,231
	О/A	0,46	0,222	23,4	4,7	1,6	0,783
	З/W	0,001	0,601	0,642	–	70,9	0,003
Fe	Л/S	0,008	0,016	10,3	0,458	0,095	0,062
	О/A	0,003	0,028	69,1	0,11	0,009	0,197
	З/W	0,002	0,04	0,002	–	450,6	0,011
Cu	Л/S	0,002	0,039	6,8	0,03	0,002	0,004
	О/A	0,011	0,238	1,4	0,082	0,001	0,003
	З/W	0,32	0,056	0,002	–	0,423	0,004
Zn	Л/S	0,038	0,024	386	2,4	0,393	0,749
	О/A	0,277	0,316	71,9	4	0,637	2
	З/W	0,001	0,093	0,021	–	28,7	0,005
As	Л/S	0,011	0,049	2,9	0,004	0,002	0,0005
	О/A	0,006	0,016	1,7	0,001	0,0005	0,0004
	З/W	0,012	0,005	0,002	–	0,303	0,001
Pb	Л/S	0,0001	0,001	0,01	0,077	0,0003	0,0008
	О/A	0,0002	0,0001	0,016	0,076	0,0001	0,002
	З/W	0,0001	0,0001	0,0002	–	0,03	0,0003
Ca	Л/S	126,3	83,9	670,3	107,7	29,8	14,4
	О/A	116,6	113,3	231,6	114,5	32,5	22,2
	Зима	0,124	0,134	0,031	–	0,182	0,008
K	Л/S	0,101	28,6	0,106	5,1	1,1	0,587
	О/A	10,1	31,3	0,825	4,9	0,41	0,58
	З/W	0,013	0,0007	0,002	–	0,004	0,0004
Mg	Л/S	107,8	2,4	603,8	11,9	7,8	4,5
	О/A	10,1	3,1	134,9	13,8	8,3	7,5
	З/W	0,01	0,034	0,008	–	0,037	0,0008
Na	Л/S	359,8	37,6	4,5	3,8	3,4	4,4
	О/A	36,5	40	4,3	5,6	4,8	4,7
	З/W	0,04	0,006	0,004	–	0,024	0,003
Si	Л/S	5,355	4,5	97,3	9,5	4,4	9,2
	О/A	4,8	4,1	26,7	11,4	4,7	9,4
	З/W	0,001	0,004	0,005	–	0,005	0,008
SO ₄ ²⁻	Л/S	22,9	334,1	8332,8	6412,8	38,4	32,9
	О/A	23,8	27,7	1804,8	4053,7	34,6	67,7
	З/W	0,104	0,077	0,012	–	0,335	0,002

Примечание/Note: Л – лето, О – осень, З – зима/S – summer, A – autumn, W – winter.

Результаты и их обсуждение

Геохимические барьеры летнего периода. Для формирования моделей геохимических барьеров данного периода использовался химический состав техногенных и речных вод (таблица, лето), системе задавалась их средняя температура во время пробоотбора: 18,4 °С.

Результаты моделирования барьера «дренажные воды нового ХВ ЦОФ – речные воды» показали, что раствор имеет величину pH 8,64 и минерализацию 276 мг/л. Концентрация элементов составляет (мг/л): Cu – 0,01, Zn – 0,8, Pb – 0,001, As – 0,01, S – 18, Na – 40, K – 11, Mg – 15, Ca – 6 и Si – 2. Из раствора выпадает кальцит – CaCO₃, масса которого 0,34 г.

На рис. 2 представлены частицы, содержание которых в растворах составляет более 0,01 мг/л. В случае геохимического барьера в летнее время (18,4 °С) элементы представлены в основном ионами и молекулами сульфидных руд и вмещающих их пород: CuHCO_3^+ , ZnHCO_3^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SiO_2 , HSiO_3^- (рис. 2, барьер 1).

При моделировании барьера «шламовые воды нового ХВ ЦОФ – речные воды» водородный показатель раствора составляет 7,87, а минерализация – 571 мг/л. Содержание элементов в нем (мг/л): $\text{Cu} - 0,04$, $\text{Zn} - 0,8$, $\text{Pb} - 0,002$, $\text{As} - 0,05$, $\text{S} - 121$, $\text{Na} - 42$, $\text{K} - 29$, $\text{Mg} - 7$, $\text{Ca} - 97$ и $\text{Si} - 2$. Их качественный ионный и молекулярный состав в основном не изменился, но в растворе появился CaSO_4 (рис. 2, барьер 2).

Результатами моделирования барьера «шламовые воды старого ХВ КОФ – речные воды» установлен кислый раствор с pH равным 3,2 и минерализацией 4846 мг/л. На барьере кристаллизуется техногенный минерал фиброферрит – $\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 4,8 г. Содержание элементов (мг/л): $\text{Cu} - 3,4$, $\text{Zn} - 194$, $\text{Pb} - 0,01$, $\text{As} - 1,5$, $\text{S} - 1103$, $\text{Na} - 4,5$, $\text{K} - 0,4$, $\text{Mg} - 305$, $\text{Ca} - 343$, $\text{Al} - 48$ и $\text{Si} - 2$. Полученный состав раствора повторяет данные барьера нового ХВ ЦОФ,

но прибавились следующие ионы и молекулы: Zn^{2+} , ZnSO_4 , PbHCO_3^+ , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 , HSO_4^- , CaSO_4 (рис. 2, барьер 3) и Al^{3+} .

Моделируемый барьер «воды отстойника нового ХВ КОФ – речные воды» имеет раствор pH, равный 1,22, и минерализацию 6604 мг/л. Концентрация элементов (мг/л): $\text{Cu} - 0,03$, $\text{Zn} - 3,1$, $\text{Pb} - 0,08$, $\text{As} - 0,005$, $\text{S} - 2130$, $\text{Na} - 8,2$, $\text{K} - 5,6$, $\text{Mg} - 16,2$, $\text{Ca} - 121$, $\text{Al} - 2$ и $\text{Si} - 2$. Из него выпадает фиброферрит массой 0,04 г. Из состава раствора предыдущего барьера исчезают: Zn^{2+} , ZnSO_4 , PbHCO_3^+ , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 (рис. 2, барьер 4).

При моделировании барьера «дренажные воды нового ХВ КОФ – речные воды» водородный показатель раствора составил 8,31, а минерализация – 193 мг/л. Содержание элементов в нем (мг/л): $\text{Cu} - 0,01$, $\text{Zn} - 1,1$, $\text{S} - 24$, $\text{Na} - 7,7$, $\text{K} - 1,7$, $\text{Mg} - 12$, $\text{Ca} - 24$ и $\text{Si} - 2,2$. В растворе формируется кальцит, масса которого 0,05 г. Качественный ионный и молекулярный состав полностью совпадает с тем, который получен на предыдущем барьере, но в нем отсутствует ион HSO_4^- (рис. 2, барьер 5).

Распределение элементов на барьерах ЦОФ и КОФ представляет ряд вида: $\text{S} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb}$.

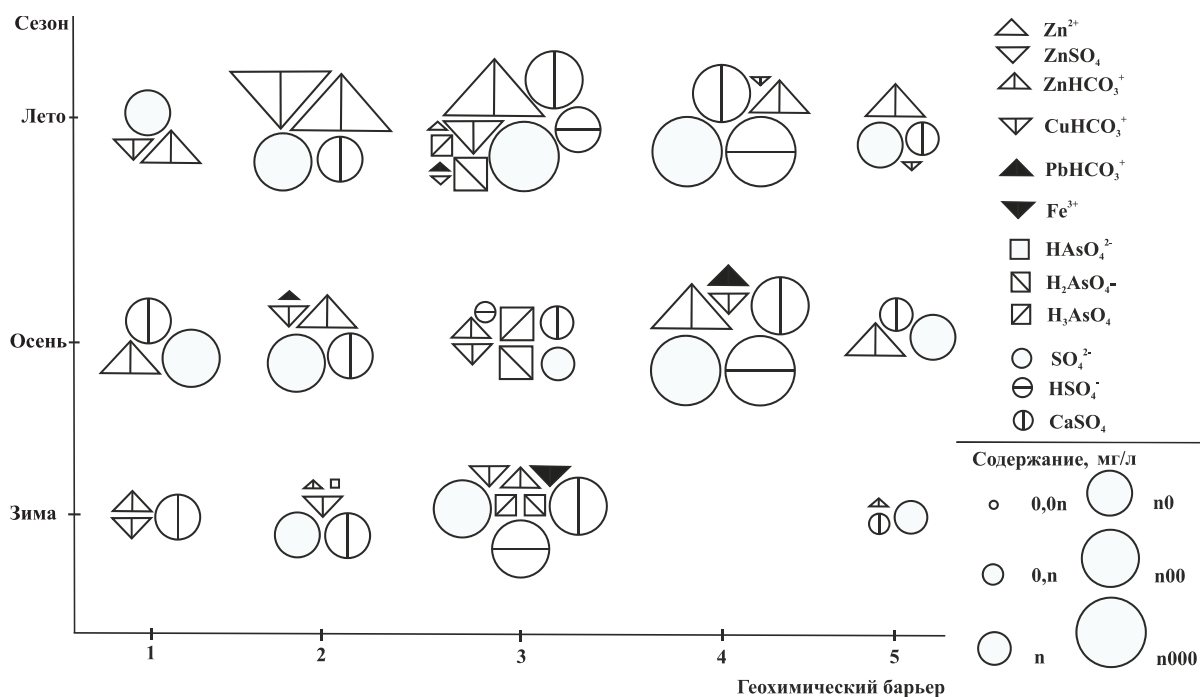


Рис. 2. Посезонное содержание ионов и молекул элементов сульфидных руд в воде на геохимических барьерах р. Рудная. По оси X: 1 – дренажные воды нового ХВ ЦОФ; 2 – шламовые воды нового ХВ ЦОФ; 3 – шламовые воды старого ХВ КОФ; 4 – воды отстойника нового ХВ; 5 – дренажные воды нового ХВ КОФ

Fig. 2. Seasonal content of ions and molecules of sulfide ores in water on Rudnaya River geochemical barriers. On the X-axis: 1 – drainage water of new CCM TD; 2 – slurry water of new CCM TD; 3 – slurry water of new KCM TD; 4 – settling of new KCM TD; 5 – drainage water of new KCM TD

Геохимические барьеры осеннего периода. Для формирования моделей геохимических барьеров в осенний период использовался химический состав вод из таблицы (осень), температура систем – 13,6 °С.

Результаты моделирования барьера «дренажные воды нового ХВ ЦОФ – речные воды» показали, что

раствор имеет величину pH 8,18 и минерализацию 505 мг/л. Концентрация элементов составляет (мг/л): $\text{Cu} - 0,01$, $\text{Zn} - 2,3$, $\text{Pb} - 0,002$, $\text{As} - 0,01$, $\text{S} - 1,7$, $\text{Na} - 41$, $\text{K} - 11$, $\text{Mg} - 17$, $\text{Ca} - 73$ и $\text{Si} - 1,7$. Из раствора выпадает кальцит с массой 0,16 г. Качественный состав элементов в виде ионов и молекул в растворе

представлен: ZnHCO_3^+ , CaSO_4 , SO_4^{2-} (рис. 2, барьер 1), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SiO_2 и HSiO_3^- .

Раствор на барьере «шламовые воды нового ХВ ЦОФ – речные воды» имеет рН 8,12 и минерализацию 569 мг/л, с содержанием элементов (мг/л): $\text{Cu} - 0,24$, $\text{Zn} - 2,3$, $\text{As} - 0,02$, $\text{S} - 114$, $\text{Na} - 44$, $\text{K} - 31$, $\text{Mg} - 11$, $\text{Ca} - 85$ и $\text{Si} - 1,6$. Из него кристаллизуется кальцит (0,12 г). Качественный ионный и молекулярный состав элементов здесь полностью повторяет предыдущий барьер, но добавились ионы Fe^{3+} и CuHCO_3^+ (рис. 2, барьер 2).

Моделирование барьера «шламовые воды старого ХВ КОФ – речные воды» показало, что формируется кислый раствор с рН, равный 3,19, и минерализацией 2664 мг/л, из которого осажается 0,24 г кальцита. Содержание элементов в нем (мг/л): $\text{Cu} - 1,4$, $\text{Zn} - 73$, $\text{As} - 1,7$, $\text{S} - 619$, $\text{Na} - 7$, $\text{K} - 1,4$, $\text{Mg} - 141$, $\text{Ca} - 251$, $\text{Al} - 30$. В растворе дополнительно отмечаются H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 и HSO_4^- (рис. 2, барьер 3) и Al^{3+} , но исчезают частицы Fe^{3+} , SiO_2 и HSiO_3^- .

Результаты моделирования барьера «воды отстойника нового ХВ КОФ – речные воды» показали, что раствор имеет величину рН 1,41 и минерализацию 4305 мг/л. Концентрации элементов (мг/л): $\text{Cu} - 0,08$, $\text{Zn} - 2,1$, $\text{Pb} - 1,4$, $\text{As} - 0,002$, $\text{S} - 1360$, $\text{Na} - 10,2$, $\text{K} - 5,4$, $\text{Mg} - 21$, $\text{Ca} - 135$, $\text{Al} - 4$. Из раствора выпадает фиброферрит с массой 0,001 г. В растворе дополнительно появляется ион PbHCO_3^+ , но исчезают HAsO_4^{2-} и H_3AsO_4 (рис. 2, барьер 4).

Раствор на барьере «дренажные воды нового ХВ КОФ – речные воды» имеет рН 8,3 и минерализацию 239 мг/л. Содержание элементов в нем (мг/л): $\text{Cu} - 0,004$, $\text{Zn} - 2,6$, $\text{Pb} - 0,002$, $\text{As} - 0,001$, $\text{S} - 34$, $\text{Na} - 9,5$, $\text{K} - 1,0$, $\text{Mg} - 15,6$, $\text{Ca} - 29$ и $\text{Si} - 1,7$. В растворе формируется кальцит, масса которого 0,06 г. В нем установлены: ZnHCO_3^+ , CaSO_4 , SO_4^{2-} (рис. 2, барьер 5) и Al^{3+} .

Распределение элементов на барьерах ЦОФ – $\text{S} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As}$, а КОФ – $\text{S} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$.

Геохимические барьеры зимнего периода. При моделировании использовался химический состав техногенных и речных вод из таблицы (зима) и их средняя температура 3 °С.

Результаты моделирования барьера «дренажные воды нового ХВ ЦОФ – речные воды» показали, что раствор имеет величину рН 8,24 и минерализацию 437 мг/л. Концентрация элементов (мг/л): $\text{Cu} - 0,06$, $\text{Zn} - 0,1$, $\text{As} - 0,01$, $\text{S} - 78$, $\text{Na} - 43$, $\text{K} - 13$, $\text{Mg} - 11$, $\text{Ca} - 58$ и $\text{Si} - 0,9$. Из него выпадает кальцит массой 0,18 г. Элементы на барьере представлены: CuHCO_3^+ , ZnHCO_3^+ , CaSO_4 (рис. 2, барьер 1), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SiO_2 и HSiO_3^- .

Раствор, полученный на барьере «шламовые воды нового ХВ ЦОФ – речные воды», имеет водородный показатель 8,2 и минерализацию 561 мг/л. Содержание элементов (мг/л): $\text{Cu} - 0,32$, $\text{Zn} - 0,01$, $\text{As} - 0,01$, $\text{S} - 105$, $\text{Na} - 62$, $\text{K} - 40$, $\text{Mg} - 0,6$, $\text{Ca} - 74$ и $\text{Si} - 0,9$. Из раствора кристаллизуется кальцит (0,24 г). К качественному составу раствора предыдущего барьера прибавляются ионы HAsO_4^{2-} и SO_4^{2-} (рис. 2, барьер 2).

При моделировании барьера «шламовые воды старого ХВ КОФ – речные воды» установлено фор-

мирование кислого раствора, рН которого 2,35, а минерализация 1317 мг/л. Содержание элементов (мг/л): $\text{Cu} - 0,42$, $\text{Zn} - 28$, $\text{Fe} - 0,8$, $\text{As} - 0,3$, $\text{S} - 333$, $\text{K} - 1,1$, $\text{Mg} - 34$, $\text{Ca} - 141$, $\text{Al} - 12$, $\text{Si} - 0,7$. В нем установлены все ионы и молекулы, отмеченные в предыдущих вариантах, а также Fe^{3+} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 , HSO_4^- (рис. 2, барьер 3) и Al^{3+} , но исчезает HAsO_4^{2-} . Из раствора кристаллизуется минерал фиброферрит массой 3,1 г.

Раствор на барьере «дренажные воды нового ХВ КОФ – речные воды» имеет параметр рН 8,63 и минерализацию 266 мг/л. Из него кристаллизуется кальцит, масса которого 0,33 г. Содержание элементов (мг/л): $\text{Cu} - 0,006$, $\text{Zn} - 0,02$, $\text{S} - 14,2$, $\text{Na} - 9,7$, $\text{K} - 1,1$, $\text{Mg} - 34$, $\text{Ca} - 8,5$ и $\text{Si} - 0,8$. В моделируемом растворе отмечаются: ZnHCO_3^+ , SO_4^{2-} , CaSO_4 (рис. 2, барьер 5).

Распределение элементов на барьерах ЦОФ – $\text{S} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{As}$, а КОФ – $\text{S} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{As}$.

Таким образом, содержание ионов и молекул элементов вмещающих пород во всех рассмотренных вариантах с соотношением техногенные – природные воды 1:1 изменяется (мг/л): Ca^{2+} от 5 до 1460, $\text{Mg}^{2+} - 2,5-304$, $\text{K}^+ - 0,3-338$, $\text{Na}^+ - 4-141$, $\text{Al}^{3+} - 1,7-30$, $\text{SiO}_2 - 1,4-4$, $\text{HSiO}_3^- - 0,07-0,3$, причем максимальная концентрация отмечается на барьере речных и шламовых вод старого ХВ КОФ.

В летний и осенний сезоны при смешении техногенных и речных вод наибольшее отрицательное влияние р. Рудной наносят шламовые воды старого хвостохранилища КОФ (Cu , Zn , As , Mn , Mg и Ca) и воды из отстойника нового КОФ (Pb и S). При их смешении с речными водами параметр рН достигает 1,22–1,41, а минерализация – 4305–6604 мг/л, соответственно. В зимний сезон максимальное отрицательное влияние происходит при смешении шламовых вод старого хвостохранилища КОФ с водами р. Рудной. В это время параметр рН достигает 2,35, а минерализация – 1317 мг/л.

Распределение содержания элементов сульфидных руд на геохимических барьерах летом и осенью имеет вид $\text{S} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb}$ (ЦОФ) и $\text{S} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$ (КОФ), а зимой – $\text{S} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{As}$ и $\text{S} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{As}$ (ЦОФ и КОФ, соответственно).

Далее для геохимических барьеров моделировалось разбавление техногенных вод речными в 10, 100 и 1000 раз. Результаты моделирования показали, что у формирующихся растворов водородный показатель изменяется с щелочных (ЦОФ) и кислых (КОФ) к близнейтральным значениям. Снижается концентрация элементов в растворе и их минерализация, но общее содержание элементов в растворах далеко от фоновых значений.

В моделируемых растворах барьеров для ЦОФ даже при разбавлении в 1000 раз установлены превышения основных элементов сульфидных руд по сравнению с их фоновыми концентрациями (раз): $\text{Cu} -$ от 2 до 30, $\text{Pb} - 6-20$, $\text{Zn} - 2-180$, $\text{As} - 2-17$. При этом основными растворенными частицами являются (мг/л): $\text{CuHCO}_3^+ -$ до 0,008, $\text{ZnHCO}_3^+ - 0,014$, $\text{HAsO}_4^- - 0,004$, $\text{SO}_4^{2-} - 32,7$. При максимальном разбавлении в 1000 раз в моделируемых растворах барьеров для КОФ установлены следующие превышения элемен-

тов по сравнению с фоновыми значениями (раз): Cu – от 3 до 138, Pb – 8–140, Zn – 25–168, As – 3–3167. Основные частицы в них (мг/л): CuHCO_3^+ от 0,01 до 0,25, ZnHCO_3^+ – 0,01–13,0, PbHCO_3^+ – 0,01, HAsO_4^- – 0,29, H_3AsO_4 – 0,04, SO_4^{2-} – 6,4–394,0.

Следовательно, для достижения фоновых значений концентраций загрязняющих веществ разбавление техногенных вод речными должно происходить более чем в 1000 раз.

Заключение

При смешении техногенных и речных вод в летний и осенний периоды наибольший вред р. Рудной наносится шламовыми водами старого хвостохранилища КОФ (Cu, Zn, As, S, Mg и Ca) и водами из отстойника нового КОФ (Pb и S). При смешении двух последних с речными водами параметр pH достигает 1,22–1,41, а минерализация – 4305–6604 мг/л, соответственно. В зимний сезон негативное воздействие оказывает смешение шламовых вод старого хвостохранилища КОФ с р. Рудной. В это время водородный показатель растворов достигает 2,35, а минерализация – 1317 мг/л.

Распределение содержания элементов сульфидных руд на геохимических барьерах в большинстве моде-

лируемых растворов в летний и осенний период можно представить в виде рядов $\text{S} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb}$ (ЦОФ) и $\text{S} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$ (КОФ), а в зимний – $\text{S} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{As}$ и $\text{S} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As}$ (ЦОФ и КОФ, соответственно).

Из моделируемых растворов выпадают кальцит или фиброферрит, причем последний установлен летом на геохимическом барьере со шламовыми водами старого хвостохранилища КОФ и осенью с водами отстойника нового хвостохранилища КОФ, а при разбавлении техногенных вод речными картина минералообразования аналогична.

Установлено, что для достижения естественных фоновых значений разбавление техногенных вод речными должно происходить более чем в 1000 раз, что в природе далеко не всегда возможно.

Таким образом, как многолетние результаты, полученные ранее разными авторами при изучении состава гидрохимических проб, так и данные, представленные в статье, свидетельствуют о существенном негативном воздействии техногенных стоков объектов горнопромышленной техногенной системы Дальнегорского рудного района на экологическое состояние природных вод р. Рудной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Булавко Н.В. Минералогия скарновых месторождений Дальнегорского рудного поля (Приморье). – Владивосток: Дальневосточное книжное издательство, 2000. – 219 с.
- Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Экологические последствия минерало-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 184 с.
- Грехнев Н.И. Минеральные отходы горных предприятий – экономические и экологические проблемы недропользования в Дальневосточном регионе // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014. – Т. 7. – С. 337–343.
- Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Саева О.П. Направления подземного и поверхностного стоков с хвостохранилищ горнорудного производства по данным геофизических и геохимических исследований // Интерэкспо Гео-Сибирь. – Новосибирск, 2015. – Т. 2. – С. 305–310.
- Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах / А.Ю. Опекунов, М.Г. Опекунова, В.В. Сомов, Е.С. Митрофанова, С.Ю. Кукушкин // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2018. – № 1. – С. 14–24.
- Ashley P.M., Lottermoser B.G. Arsenic contamination at the mole river mine, northern New South Wales // Australian Journal of Earth Sciences. – 1999. – V. 46. – № 6. – P. 861–874.
- Nordstrom D.K., Alpers C.N. Geochemistry of acid mine waters // The environmental geochemistry of mineral deposits. – Littleton: Society of Economic Geologists, 1999. – P. 133–160.
- Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment / M.C. Moncur, C.J. Ptacek, D.W. Blowes, J.L. Jambor // Applied geochemistry. – 2005. – V. 20. – № 3. – P. 639–659.
- Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings / M.B. Lindsay, M.C. Moncur, J.G. Bain, J.L. Jambor, C.J. Ptacek, D.W. Blowes // Applied geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 157–177.
- Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 3–16.
- Spatial distribution and environmental implications of heavy metals in typical lead (Pb)-zinc (Zn) mine tailings impoundments in Guangdong Province, South China / T. Chen, C. Lei, B. Yan, L. Li, D.M. Xu, G.G. Ying // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – V. 25. – № 36. – P. 36702–36711.
- Sharma M.K., Kumar M. Sulphate contamination in groundwater and its remediation: an overview // Environmental Monitoring and Assessment. – 2020. – V. 192. – № 2. – P. 1–10.
- Kacmaz H. Assessment of heavy metal contamination in natural waters of Dereli, Giresun: an area containing mineral deposits in northeastern Turkey // Environmental monitoring and assessment. – 2020. – V. 192. – № 2. – P. 1–12.
- Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain) / R.M. González, C.R. Cánovas, M. Ollás, F. Macías // Environmental Pollution. – 2020. – V. 259. – P. 113829.
- Seasonal fluctuations and geochemical modeling of acid mine drainage in the semi-arid Puna region: the Pan de Azúcar Pb–Ag–Zn mine, Argentina / J. Murray, D.K. Nordstrom, B. Dold, A. Kirschbaum // Journal of South American Earth Sciences. – 2021. – V. 109. – P. 103197.
- Зверева В.П., Крупская Л.Т. Техногенные воды Комсомольского, Кавалеровского и Дальнегорского горнорудных районов Дальнего Востока и их воздействие на гидросферу // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21. – № 3. – С. 144–153.
- Zvereva V.P., Krupskaya L.T., Salyukova E.N. Estimation of effect of technogenic discharges on hydrosphere in Dalnegorsk district of the Far East // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – V. 260-261. – P. 825–832.
- Влияние горнорудной деятельности на изменение химического состава компонентов водных экосистем / В.М. Шулькин, Е.Н. Чернова, Н.К. Христофорова, С.И. Коженкова // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2014. – Т. 6. – С. 483–494.
- Зверева В.П. Оценка воздействия техногенных вод Кавалеровского и Дальнегорского горнорудных районов на гидросферу Приморского края // Экологическая химия. – 2019. – Т. 28. – № 4. – С. 199–210.
- Human risk assessment for heavy metals and as contamination in the abandoned metal mine areas, Korea / S.W. Lee, B.T. Lee, J.Y. Kim, K.W. Kim, J.S. Lee // Environmental monitoring and assessment. – 2006. – V. 119. – № 1. – P. 233–244.
- Spatial distribution and environmental implications of heavy metals in typical lead (Pb)-zinc (Zn) mine tailings impoundments in Guangdong Province, South China / T. Chen, C. Lei, B. Yan, L. Li, D.M. Xu, G.G. Ying // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – V. 25. – № 36. – P. 36702–36711.
- Растанина Н.К., Крупская Л.Т., Голубев Д.А. Роль техногенных факторов в изучении состояния среды обитания и здоро-

- вья населения в горнячком поселке // Медико-фармацевтический журнал «Пульс». – 2018. – Т. 20. – № 10. – С. 35–59.
23. Frolov K.R., Lysenko A.I., Pyatakov A.D. A study of the qualitative chemical composition of technogenic waters in the tailing dumps of the Russian Southern Far East in a wide temperature range using the physicochemical modeling method // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – V. 272. – № 2. – P. 022124.
24. Health risk assessment associated with abandoned copper and uranium mine tailings / G. Pehoiu, C. Radulescu, O. Murarescu, I.D. Dulama, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, R.M. Stirbescu // Bulletin of environmental contamination and toxicology. – 2019. – V. 102. – № 4. – P. 504–510.
25. Frolov K.R., Artemova M.I., Ponomarev O.A. Risk assessment on human health: the case of Primorsky Krai abandoned sulfide-rich tailings dump // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 666 – № 3. – P. 032017.
26. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. – М.: Высшая школа, 1975. – 341 с.
27. Karpov I.K. Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming / I.K. Karpov, K.V. Chudnenko, V.A. Bychinskii, D.A. Kulik, O.V. Avchenko // Geochem. Int. – 2001. – V. 39. – P. 1108–1119.
28. Johnson J., Oelkers E., Helgeson H. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0–1000 °C // Comput. Geosci. – 1992. – V. 18. – P. 899–947
29. SUPCRTBL // Indiana University Bloomington. URL: <https://models.earth.indiana.edu/supcrtbl.php> (дата обращения 07.10.2022).
30. Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. 1. Термодинамические константы при стандартных условиях // Записки Российского минералогического общества. – 2009. – Т. 138. – № 6. – С. 105–117.
31. Frolov K.R. Assessment of the Rudnaya River geochemical barriers water composition using physico-chemical modeling method (Dalnegorsk Ore District, Russia) // International Conference on Sustainable Development of Water and Environment. – Cham: Springer, 2020. – P. 177–189.
32. Horne R.A. Marine Chemistry. – New York: Wiley–Interscience, 1969. – 568 p.

Поступила 25.05.2022 г.

Прошла рецензирование 21.09.2022 г.

Информация об авторах

Зверева В.П., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории геохимии гипергенных процессов Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Фролов К.Р., кандидат химических наук, доцент департамента нефтегазового дела и нефтехимии Политехнического института, доцент департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета.

Лысенко А.И., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории геохимии гипергенных процессов Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

UDC 504.4.054: 622:553.45 (571.62):004.94

IMPACT OF TECHNOGENIC WATERS ON THE RUDNAYA RIVER OF THE RUSSIAN FAR EASTValentina P. Zvereva¹,
zvereva@fegi.ruKonstantin R. Frolov²,
konstantin.fk@gmail.comAnastasiya I. Lysenko¹,
lion8888@inbox.ru¹ Far East Geological Institute,
159, Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia.² Far Eastern Federal University,
10, Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, 690922, Russia.

The relevance of the research is in significant negative impact of technogenic waters of tin-sulfide and tin-polymetallic tailings of the Dalnegorsk ore district of the Russian Far East on natural water bodies, as well as in importance of studying their mixing on geochemical barriers «technogenic – natural surface waters».

The main aim of the research is to consider processes of mixing of sludge and drainage waters of tailings dumps with natural waters of the Rudnaya River, occurring on geochemical barriers «technogenic – surface natural waters».

Objects: technogenic waters – drainage and sludge waters of the tin-polymetallic tailings pond of the Central Concentrating Mill, as well as drainage, slurry, and tailings waters of the tin-sulfide tailings pond of the Krasnorechensk Concentrating Mill, Dalnegorsk ore district; natural surface waters of the Rudnaya River; «technogenic – natural surface waters» geochemical barriers.

Methods: environmental monitoring – sampling and analysis of hydrochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic emission spectrometry; computer physical and chemical (thermodynamic) simulation in «Selektor-Windows» software complex; simulation of processes flowing on geochemical barriers «technogenic – natural surface waters» – formation of computer multi reservoir models by type of flow reactor; consideration of aqueous solutions formation on geochemical barriers was carried out at dilution of technogenic waters with natural waters in the ratio 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000 to establish quantitative (elements of sulfide ores and host rocks) and qualitative (their ions and molecules) composition of water solutions and crystallization of technogenic minerals from them.

Results. According to the results of environmental monitoring, the chemical composition of anthropogenic and natural waters of the Dalnegorsk ore district was established seasonally. The processes of water solutions formation in summer, autumn and winter on different geochemical barriers «anthropogenic – natural waters» in accordance with the adopted ratios were simulated in «Selektor-Windows» software package. Based on the analysis of the obtained results, the article presents quantitative and qualitative composition of seasonally formed solutions, shows minerals crystallizing from them and distribution of sulfide ore elements on geochemical barriers, which confirms the negative impact of tailing dumps technogenic waters on the Rudnaya River.

Key words:

Mining technogenic systems, tailings dumps slurry waters, tailings dumps drainage waters, technogenic minerals, geochemical barriers, physico-chemical modelling, Dalnegorsk ore district, Rudnaya River.

REFERENCES

1. Bulavko N.V. *Mineralogiya skarnovykh mestorozhdeniy Dalnegorskogo rudnogo polya (Primorye)* [Mineralogy of skarn deposits of the Dalnegorsk ore field (Primorye)]. Vladivostok, Dalnevostochnoe knizhnoe izdatelstvo, 2000. 219 p.
2. Tarasenko I.A., Zinkov A.V. *Ekologicheskie posledstviya mineralogo-geokhimicheskikh preobrazovaniy khvostov obogashcheniya Sn-Ag-Pb-Zn rud* [Environmental consequences of mineralogical and geochemical transformations of Sn-Ag-Pb-Zn ore concentration tailings]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2001. 184 p.
3. Grekhnev N.I. Mineralnye othody gornyykh predpriyatiy-ekonomicheskije i ekologicheskie problemy nedropolzovaniya v Dalnevostochnom regione [Mineral wastes from mining enterprises-economic and environmental problems of subsoil use in the Far Eastern region]. *Gornyy informatsionno-analiticheskij byulleten (nauchno-tekhnicheskij zhurnal)*, 2014, vol. 7, pp. 337–343.
4. Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Saeva O.P. Napravleniya podzemnogo i poverkhnostnogo stokov s khvostokhranilishch gornorudnogo proizvodstva po dannym geofizicheskikh i geokhimicheskikh issledovaniy [Directions of underground and surface runoff from mining tailings according to geophysical and geochemical studies]. *Interekspos Geo-Sibir* [International Expo Geo-Siberia]. Novosibirsk, 2015. Vol. 2, pp. 305–310.
5. Opekunov A.Yu., Opekunova M.G., Somov V.V., Mitrofanova E.S., Kukushkin S.Yu. Vliyaniye razrabotki Sibayskogo mestorozhdeniya (Yuzhny Ural) na transformatsiyu potoka metallov v podchinennykh landshaftakh [Influence of Sibayskoe deposit development (Southern Urals) on transformation of metal flow in subordinate landscapes]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya*, 2018, no. 1, pp. 14–24.
6. Ashley P.M., Lottermoser B.G. Arsenic contamination at the mole river mine, northern New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*, 1999, vol. 46, no. 6, pp. 861–874.
7. Nordstrom D.K., Alpers C.N. Geochemistry of acid mine waters. *The environmental geochemistry of mineral deposits*. Littleton, Society of Economic Geologists, 1999. pp. 133–160.
8. Moncur M.C., Ptacek C.J., Blowes D.W., Jambor J.L. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied geochemistry*, 2005, vol. 20, no. 3, pp. 639–659.
9. Lindsay M.B., Moncur M.C., Bain J.G., Jambor J.L., Ptacek C.J., Blowes D.W. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied geochemistry*, 2015, vol. 57, pp. 157–177.
10. Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 57, pp. 3–16.
11. Chen T., Lei C., Yan B., Li L.L., Xu D.M., Ying G.G. Spatial distribution and environmental implications of heavy metals in typical lead (Pb)-zinc (Zn) mine tailings impoundments in Guangdong Province, South China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 36, pp. 36702–36711.

12. Sharma M.K., Kumar M. Sulphate contamination in groundwater and its remediation: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, vol. 192, no. 2, pp. 1–10.
13. Kacmaz H. Assessment of heavy metal contamination in natural waters of Dereli, Giresun: an area containing mineral deposits in northeastern Turkey. *Environmental monitoring and assessment*, 2020, vol. 192, no. 2, pp. 1–12.
14. González R.M. Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environmental Pollution*, 2020, vol. 259, pp. 113829.
15. Murray J., Nordstrom D.K., Dold B., Kirschbaum A. Seasonal fluctuations and geochemical modeling of acid mine drainage in the semi-arid Puna region: the Pan de Azúcar Pb–Ag–Zn mine, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 2021, vol. 109, pp. 103197.
16. Zvereva V.P., Krupskaya L.T. Anthropogenic waters in the Komсомolsk, Kavalerovskii, and Dalnegorsk mining areas of the Far East and their impact on the hydrosphere. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol. 82, no. 13, pp. 2244–2252.
17. Zvereva V.P., Krupskaya L.T., Salyukova E.N. Estimation of effect of technogenic discharges on hydrosphere in Dalnegorsk District of the Far East. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, vol. 260–261, pp. 825–832.
18. Shulkin V.M., Chernova E.N., Khristoforova N.K., Kozhenkova S.I. Vliyaniye gornorudnoy deyatelnosti na izmeneniye khimicheskogo sostava komponentov vodnykh ekosistem [Impact of mining activities on changes in the chemical composition of components of aquatic ecosystems]. *Geoecology. Engineering Geology, Hydrogeology, Geocryology*, 2014, vol. 6, pp. 483–494.
19. Zvereva V.P. Impact of technogenic wastewaters of Kavalerovskii and Dalnegorskii mining districts on the hydrosphere of Primorsky Krai. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, vol. 89, no. 13, pp. 2808–2817.
20. Lee S.W., Lee B.T., Kim J.Y., Kim K.W., Lee J.S. Human risk assessment for heavy metals and as contamination in the abandoned metal mine areas, Korea. *Environmental monitoring and assessment*, 2006, vol. 119, no. 1, pp. 233–244.
21. Chen T., Lei C., Yan B., Li L., Xu D.M., Ying G.G. Spatial distribution and environmental implications of heavy metals in typical lead (Pb)-zinc (Zn) mine tailings impoundments in Guangdong Province, South China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 36, pp. 36702–36711.
22. Rastanina N.K., Krupskaya L.T., Golubev D.A. Rol tekhnogenykh faktorov v izuchenii sostoyaniya sredy obitaniya i zdorovya naseleniya v gornyackom poselke [The role of anthropogenic factors in the study of the environment and population health in the mining village]. *Mediko-farmatsevticheskiy zhurnal «Puls»*, 2018, vol. 20, no. 10, pp. 35–59.
23. Frolov K.R., Lysenko A.I., Pyatakov A.D. A Study of the qualitative chemical composition of technogenic waters in the tailing dumps of the Russian Southern Far East in a wide temperature range using the physicochemical modeling method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 272, no. 2, pp. 022124.
24. Pehoiu G., Radulescu C., Murarescu O., Dulama I.D., Bucurica I.A., Teodorescu S., Stirbescu R.M. Health risk assessment associated with abandoned copper and uranium mine tailings. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2019, vol. 102, no. 4, pp. 504–510.
25. Frolov K.R., Artemova M.I., Ponomarev O.A. Risk assessment on human health: the case of Primorsky Krai abandoned sulfide-rich tailings dump. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 666, no. 3, pp. 032017.
26. Perelman A.I. *Geochemistry of Epigenesis*. New York, Springer, 1967. 284 p.
27. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Bychinskii V.A., Kulik D.A., Avchenko O.V. Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming, *Geochem. Int.*, 2001, vol. 39, pp. 1108–1119.
28. Johnson J., Oelkers E., Helgeson H. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0–1000 °C. *Comput. Geosci.*, 1992, vol. 18, pp. 899–947.
29. Shock E. *SUPCRT 1992–1998 Database*. Available at: <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat> (accessed at 12 August 2012).
30. Charykova M.V., Krivovichev V. G., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: I. Thermodynamic constants at ambient conditions. *Geology of Ore Deposits*, 2010, vol. 52, pp. 689–700.
31. Frolov K.R. Assessment of the Rudnaya River geochemical barriers water composition using physico-chemical modeling method (Dalnegorsk Ore District, Russia). *International Conference on Sustainable Development of Water and Environment*. Cham, Springer, 2020. pp. 177–189.
32. Horne R.A. *Marine chemistry*. New York, Wiley–Interscience, 1969. 568 p.

Received: 25 May 2022.

Reviewed: 21 September 2022.

Information about the authors

Valentina P. Zvereva, Dr. Sc., leading researcher, Far East Geological Institute.

Konstantin R. Frolov, Cand. Sc., associate professor, Far Eastern Federal University.

Anastasiya I. Lysenko, Cand. Sc., researcher, Far East Geological Institute.