

УДК 550.424:622.343.5:622'17

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Корнеева Татьяна Владимировна¹,
korneevatv@ipgg.sbras.ru

Юркевич Наталия Викторовна¹,
yurkevichnv@ipgg.sbras.ru

Саева Ольга Петровна¹,
saevaop@ipgg.sbras.ru

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

Актуальность. Повышение качества прогнозов миграции загрязняющих веществ требует понимания и отражения в моделях гидрохимических процессов, определяющих поведение элементов в сложной мультикомпонентной, многофазной среде, их взаимодействия с другими компонентами. В большинстве случаев рудничный дренаж является сложной смесью веществ, испытывающих минеральные фазовые переходы с последующим растворением/осаждением, что требует применения численного гидрогеохимического моделирования.

Цель работы: количественное описание гидрогеохимических процессов при взаимодействии нейтральных и слабощелочных рудничных вод с рекой.

Методы исследования включали в себя анализ водных проб на общий химический (потенциометрические и титриметрические методы) и элементный (ИСП-АЭС) состав и расчетное моделирование химических форм нахождения элементов в растворе и индексов насыщения минеральных фаз при помощи программы WATEQ4f.

Результаты исследования показали, что, несмотря на нейтральные и слабощелочные значения pH дренирующих рудничных потоков, содержание тяжелых металлов и сульфатов в них может достигать экстремальных значений, а их подвижные формы миграции могут представлять реальную угрозу для водных экосистем и ландшафтов. Основные химические формы нахождения Zn, являющегося главным загрязнителем, – это его сульфатные и аквакомплексы. После впадения в реку цинк представлен преимущественно аква-ионами и карбонатными комплексами. Железо на всех участках опробования представлено исключительно гидроксидными комплексами. Расчеты индексов насыщения относительно минералов выявили, что ручьи пересыщены по отношению к ферригидриту $Fe(OH)_3$, гетиту $FeOOH$, бариту $BaSO_4$, которые устойчивы как в зоне смешения, так и в реке. Цинк, как преобладающий загрязнитель, образует собственную минеральную фазу, по составу отвечающую виллемиту $Zn_2[SiO_4]$.

Ключевые слова:

Нейтральный дренаж, хвостохранилища, тяжелые металлы, индекс насыщения, химические формы нахождения, моделирование, WATEQ4f, гидрохимия.

Введение

Начальным звеном в миграции тяжелых металлов при формировании антропогенных систем является добыча полезных ископаемых, вовлекающая в процессы техногенной концентрации и рассеяния элементов значительные количества тяжелых металлов [1, 2]. При оценке воздействия на природную окружающую среду техногенно-минеральных хвостохранилищ обогатительных фабрик цветной металлургии в первую очередь рассматриваются техногенные изменения, которым подвергается наземная гидросфера. Хвостохранилища относят к постоянно действующим источникам загрязнения поверхностного типа. Основным индикатором загрязнения, характерным для всех хвостохранилищ, содержащих хвосты переработки руд колчеданных месторождений, являются сульфаты [2–6].

Миграция тяжелых металлов с природными водами и техногенными растворами происходит повсеместно. Загрязнения природных вод тяжелыми металлами связано, как правило, с длительной работой предприятий, не осуществляющих должного

контроля за экологической чистотой отходов производства и реализацией мер по снижению содержания токсинов в твердых и жидких отходах. Зачастую указанные загрязнения территорий и природных вод квалифицируются как локальные экологические явления, с чем трудно согласиться, поскольку перенос тяжелых металлов природными водами, особенно в высокогорных условиях, может происходить на большие расстояния [3].

Изучение форм существования химических элементов в подземных и поверхностных водах разного состава позволяет правильно интерпретировать и прогнозировать процессы их переноса и распределения в гидрогеохимических полях рудных месторождений, что важно при исследовании потоков рассеяния месторождений и техногенного воздействия оруденения на гидросферу, при определении степени насыщения вод по отношению к тем или иным минералам и также при решении некоторых других вопросов [6].

На территории России находятся сотни законсервированных, действующих и формирующихся хранилищ отходов горно-рудной и обогатительной

промышленности. Часть отвалов из-за сложившейся гидрогеологической обстановки – это открытые источники техногенного загрязнения окружающей среды. В них основными агентами переноса загрязняющих веществ являются дренирующие через отвалы воды, реализующиеся на поверхности в виде дренажных ручьев, а в подземные горизонты уходят растворы, фильтрующиеся в разных направлениях (в зависимости от структурных особенностей геологической среды) [7–9].

На данный момент многие типы хвостохранилищ являются объектами тщательного исследования и поиска решений рекультивации опасных для окружающей среды и населения источников. Различные виды геохимических барьеров на путях потоков миграции металлов могут формировать техногенные аномалии. Техногенно-минеральные месторождения в динамике эволюции геотехнической системы, на регрессивной стадии ее развития, претерпевая разнообразные изменения, постепенно приходят в некоторое стабильное состояние. Водный транспорт потенциально токсичных элементов из мест складирования отходов со временем приобретает все большие масштабы вследствие разрушения минеральной матрицы отходов и перехода элементов в подвижные формы.

Критическое влияние на миграцию тяжелых металлов, выщелачиваемых в зонах окисления из вещества отвалов рудно-породной массы или отходов обогащения руд, оказывают взаимодействия с природными водами в зоне смешения. Эффективность подобного рода геохимических барьеров определяется контрастностью составов транспортирующих потоков и буферными свойствами депонирующей среды. На примере трех дренажных ручьев в зоне действия Салаирского ГОКа (Кемеровская область) нами прослежены изменения

содержаний основных ионов и токсичных металлов в поверхностных водах. Данные, полученные нами в ходе исследования, не отражают типичного для кислого дренажа поведения с природными водоемами, так как изучаемые в данном исследовании техногенные ручьи характеризуются нейтральными значениями pH. Обычно основными механизмами, образующими нейтральный рудничный дренаж, являются окисление пирита и растворение карбонатов, однако существует ряд других процессов, таких как осаждение и растворение гидроксидов железа и его сульфатов, адсорбция растворенных металлов и др.

Таким образом, целью данной работы было количественное описание гидрогеохимических процессов при взаимодействии нейтральных и слабощелочных рудничных вод с рекой. Для решения поставленной цели были решены следующие задачи: 1) определены основные химические формы нахождения тяжелых металлов в техногенных ручьях и их трансформация в зонах смешения с природными водотоками; 2) исследованы степени насыщения рудничных дренажей с минеральными фазами как основными факторами выведения металлов из растворов.

Материалы и методы исследования

Исследовались дренажные ручьи Салаирского рудного поля, объединяющего несколько барит-полиметаллических месторождений. Ручьи Водопадный и Березовый являются дренажом действующего хвостохранилища Салагаевский лог и впадают в р. Малая Талмовая. Они дренируют по всему телу хвостов, хотя сток предполагался по трубам из дренажных колодцев. Ручей Екатерининский представляет собой выход рудничных вод из старинной законсервированной штольни Екатерининской и впадает в ту же реку (рис. 1).

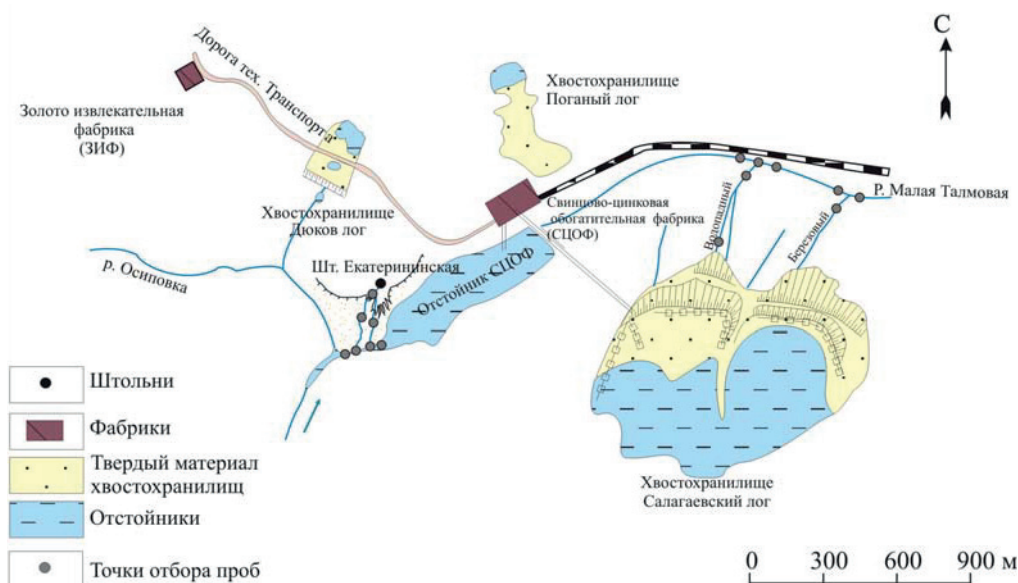


Рис. 1. Карта-схема точек отбора водных проб

Fig. 1. Sampling location map

Необходимо отметить, что русло Водопадного обильно покрыто рыжим осадком, в отличие от русла ручья Березового, которое имеет серый цвет и визуально состоит из материала песков Салагаевского хранилища. Причина этого различия, вероятно, кроется в различных условиях дренажа. Не исключено, что дренажная система Березового ручья проходит по трубам (как это и планировалось при ее создании), а Водопадный дренирует сквозь материал отходов, где дополнительно насыщается растворенными и взвешенными формами железа, сбрасываемыми в виде гидроксидов при выходе на поверхность.

Методы исследования включали пробоотбор воды из дренажных ручьев, зон смешения и природных рек, спектрометрические и классические методы аналитической химии для определения элементного, анионного и минерального составов проб, физико-химическое моделирование для расчета форм нахождения элементов в растворе. Все работы осуществлялись в следующей последовательности:

1. Отбор проб воды и из техногенных ручьев Салаирского рудного поля, зон смешения и рек, в которые они впадают.
2. Полевые измерения значений pH и Eh в водных пробах на месте, фильтрование и консервирование проб для последующего анализа на микроэлементы.
3. Анализ водных проб на общий химический (потенциометрические и титриметрические методы) и элементный (ИСП-АЭС) состав.
4. Определение миграционных форм компонентов проводилось методом термодинамических расчетов с использованием программы равновесного физико-химического моделирования геохимических процессов в системе «вода-порода» WATEQ4f [10]. Программа WATEQ4f решает множество нелинейных уравнений действия масс, баланса заряда и уравнений массового баланса с использованием метода непрерывных дробей, описанных Wigley. Программный код WATEQ4f успешно используется для геохимического моделирования как природных вод, так и водных растворов, техногенного происхождения (рудничный дренаж). Эта программа была использована для расчета химических форм нахождения, ионной активности и индексов насыщения минеральными фазами в зависимости от измеренной температуры, значений pH, Eh и химического состава проб воды. Распределение химических форм нахождения и индексов насыщения послужило информацией для интерпретации химизма рудничного дренажа.

Степень достижения компонентами или минералами термодинамического равновесия характеризуется понятием степень насыщения Q . Степень насыщения является отношением ионной активности продуктов реакции (IAP) к константе обмена реакции (K_{eq}):

$$Q = \frac{IAP}{K_{eq}}.$$

При условии, что $Q < 1$, раствор является ненасыщенным; при $Q = 1$ растворенная и осажденная фазы находятся в равновесии; в случае, когда $Q > 1$, раствор пересыщен. Уровень насыщения описывается индексом насыщения (SI), который представляет собой десятичный логарифм от степени насыщения:

$$SI = \log \left[\frac{IAP}{K_{eq}} \right].$$

При $SI < 0$ раствор является ненасыщенным; при $SI = 0$ раствор находится в равновесии с твердой фазой; при $SI > 0$ раствор пересыщен. Степень насыщения Q и индекс насыщения SI представляют информацию о состоянии раствора относительно твердой фазы. Если раствор ненасыщен, прогнозируется растворение соответствующей твердой фазы. При условии, что раствор пересыщен, наиболее вероятной будет реакция осаждения растворенных веществ из раствора. Практически все геохимические программные пакеты используют индекс SI для анализа прогнозируемого соотношения твердой и растворенной фазы.

Результаты и обсуждения

Дренажные ручьи Салаирской группы относятся к сульфатно-гидрокарбонатному и сульфатному классам по классификации О.А. Алекина, в катионном составе вод преобладают Ca и Mg. Высокие концентрации Zn и Mn в Екатерининском ручье позволяют отнести их также к разряду макрокомпонентов. Все ручьи характеризуются нейтральными (слабощелочными) значениями pH, окислительной обстановкой (430–470 мВ) и минерализацией от 1 до 11 г/л:

$$M_{11} \frac{SO_4 99 Cl1}{Mg58 Ca34 Zn5 Mn3} pH_{7,52}$$

Екатерининский ручей

$$M_{2,4} \frac{SO_4 95 HCO_3 4 Cl1}{Ca64 Mg20 Na14 K3} pH_{8,17}$$

Водопадный ручей

$$M_{1,0} \frac{SO_4 93 HCO_3 4 Cl3}{Ca45 Mg41 Na14 K2} pH_{6,72}$$

Березовый ручей

Концентрации металлов в воде всех ручьев превышают фоновые значения на 2–4 порядка. Их суммарное содержание варьирует от 10 до 95 мг/л, достигая максимальных значений в Екатерининском ручье (таблица).

Березовый ручей, текущий по трубам, в истоке содержит меньшие концентрации металлов. Содержание Zn, Fe остается практически на одном уровне, а кадмия и никеля возрастает в зоне сме-

шения. Поскольку осадки ручья представлены хвостовыми наносами, не исключено, что по течению происходит дорастворение лежащих на дне зерен сульфидных минералов, за счет чего и растет концентрация Cd и Ni, являясь тем самым источником вторичного загрязнения.

Таблица. Усредненный состав вод дренажных ручьев Салаирской ГТС и значения ПДК, мг/л

Table. Average composition of drainage waters of the Salair GTS and MPC values, mg/l

Ручьи/Creeks	pH	SO ₄ ²⁻	Zn	Mn	Fe	Cu	Cd	Ni	Co
Екатерининский Ekaterininsky	6,95	10400	60	30	0,9	0,01	0,4	0,1	0,2
Водопадный Vodopadny	8,2	4400	6,1	3	0,02	0,01	<0,005	0,02	0,03
Березовый Berezovy	7,5	1600	4,6	7,1	0,1	0,04	0,05	0,02	0,03
ПДК/МРС	–	500	1	0,1	0,3	1	0,001	0,02	0,1

В зонах смешения ручьев с р. Малой Талмовой наблюдается общее снижение концентраций макрокомпонентов и микроэлементов, что обуславливается процессами разбавления и сорбцией. Суммарная концентрация тяжелых металлов в воде руч. Водопадного составляет 9,5 мг/л, в Березовом – 12 мг/л. Основной вклад в общую сумму вносят цинк и марганец, концентрации которых превышают фоновые значения в 450–600 и 500–1000 раз соответственно. Концентрации таких элементов, как Cu, Fe, Cd, также находятся выше фоновых значений. Непосредственно в зонах смешения руч. Водопадного и руч. Березового с р. Малая Талмовая содержания практически всех элементов резко снижаются. Наиболее контрастная разница у тех элементов, содержания которых на порядок превышали фоновые значения, – Mn и Zn. Такие элементы, как Cu, Ni, Cd, Ba, стабильно остаются в растворе. Концентрации цинка в зоне смешения Водопадного ручья с рекой снижаются в 12 раз, Mn в 50 раз.

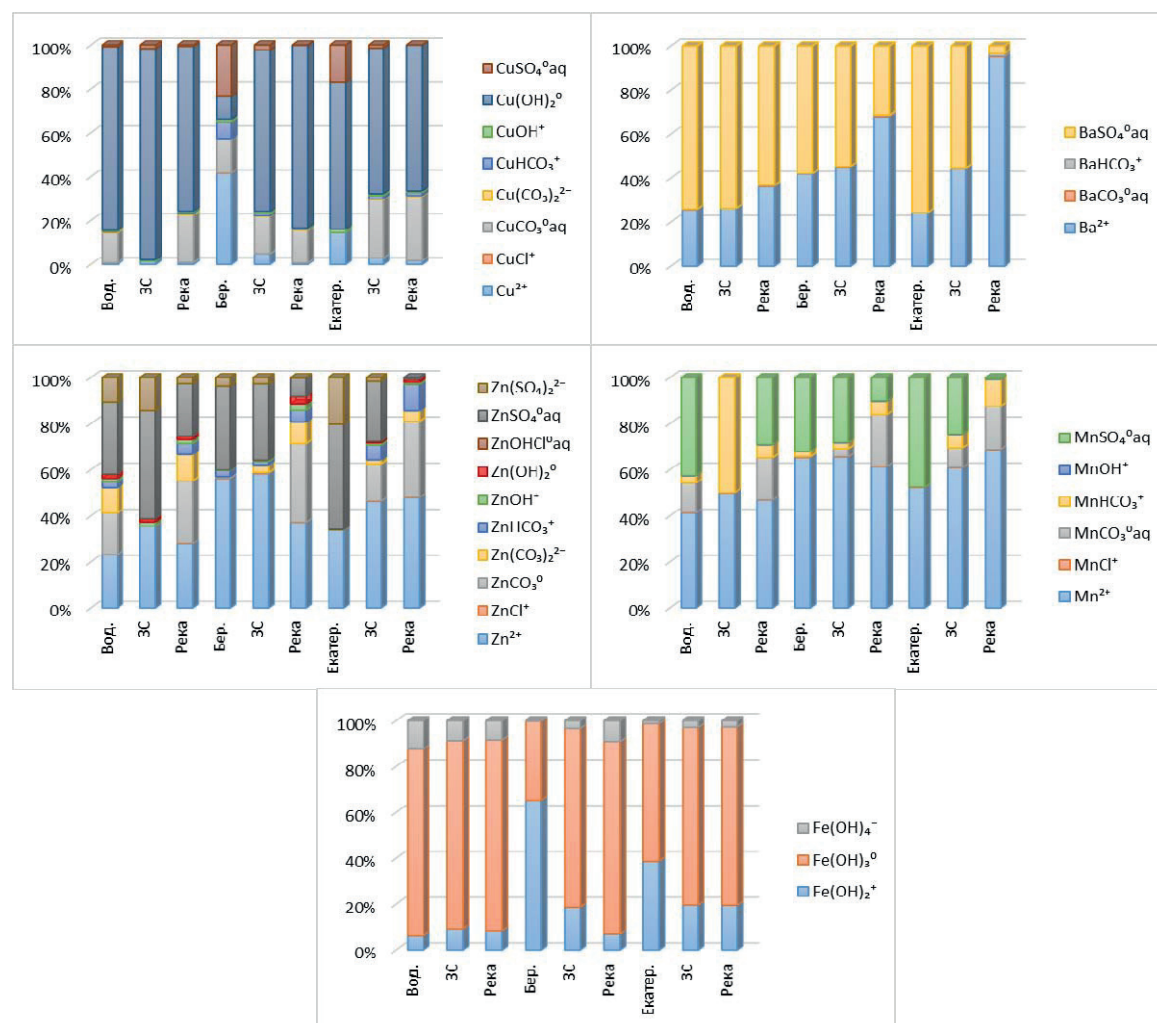


Рис. 2. Формы нахождения элементов Cu, Zn, Ba, Mn, Fe в исследуемых ручьях, зонах смешения (ЗС) и реке, после впадения каждого ручья в реку Малая Талмовая

Fig. 2. Species of Cu, Zn, Ba, Mn in creeks, mixing zones and the river under study

Воды в зоне смешения Екатерининского ручья с рекой М. Талмовая характеризуются резким снижением минерализации в связи с уменьшением концентрации сульфат-иона и по своему ионному составу уже принадлежат к сульфатному классу, кальций-магний-натриевому типу. В свою очередь, с уменьшением содержания сульфат-ионов резко снижаются и концентрации тяжелых металлов. Общая сумма тяжелых металлов в воде реки и зоне смешения и составляет 0,5 и 0,8 мг/л соответственно.

Река Малая Талмовая после впадения рудничного дренажа по химическому составу относится к гидрокарбонат-сульфатному классу, кальций-магний-натриевому типу с минерализацией 0,5 г/л. Общая сумма концентраций тяжелых металлов в растворе ($\text{Cd} + \text{Cu} + \text{Mn} + \text{Zn}$) составляет 0,06–0,4 мг/л.

Таким образом, даже по этим данным видно, что река М. Талмовая подвергается интенсивному техногенному воздействию из-за относительно большого содержания сульфатов.

Основные химические формы нахождения металлов отражают изменение физико-химических условий в поверхностных водах и их основного ионного состава. Отметим значимое различие в формах миграции элементов в дренажных потоках в зависимости от их валентности. С одной стороны, трехвалентные катионы, такие как Fe (III), в большинстве своем находятся в форме гидроксидных комплексов, тогда как двухвалентные катионы представлены в основном в виде сульфатных комплексов и свободных ионов.

Основными химическими формами цинка в Березовом ручье являются свободные ионы (56 %), акватированные нейтральные и отрицательно заряженные сульфатные комплексы (ZnSO_4^0 – 36 %, $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ – 4 %) (рис. 2).

Непосредственно в зоне смешения с рекой долевое соотношение форм Zn не меняется. Лишь в реке Малая Талмовая ниже зоны смешения наблюдается появление нейтральных и отрицательно заряженных карбонатных комплексов ZnCO_3^0 , $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и положительно заряженных гидрокарбонатных ZnHCO_3^+ , за счет уменьшения доли свободных ионов и нейтральных сульфатных комплексов. В ручье Водопадном преобладают сульфатные, карбонатные и гидрокарбонатные комплексы Zn, хотя немалая доля представлена свободными ионами. Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. В то же время многие соединения цинка токсичны, прежде всего, его сульфат и хлорид [11].

Долевое соотношение химических форм нахождения Zn в подотвальных водах Екатерининского ручья, зоне смешения с рекой Малая Талмовая также различно. Они представлены в основном сульфатными комплексами ZnSO_4^0 , $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ и аква-ионами Zn^{2+} . В зоне смешения увеличивается доля аква-ионов Zn (46 %) и появляются карбонатные (25 %) и гидроксидные комплексы (2 %), в

то время как доля сульфат-ионов снижается. После впадения в реку общей закономерностью является увеличение доли карбонатных комплексов (49 %), и аква-ионов (47 %). Близкий по свойствам цинку кадмий в ручье Екатерининском образует сульфатные комплексы CdSO_4^0 и $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (71 %) и аква-ионы (27 %), в реке доля аква-ионов увеличивается до 89 %.

Формы железа во всех ручьях в основном представлены нейтральными гидроксидными комплексами $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и отрицательно заряженными $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, причем в Березовом ручье преобладают $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$ комплексы.

Нейтральные гидроксидные комплексы характерны и для меди в Водопадном ручье. В ручье Березовом медь находится в форме свободных ионов (41 %), в равных долях находятся сульфатные (23 %) и карбонатные/гидрокарбонатные комплексы (23 %), в меньшей доле гидроксидные комплексы (11 %). В Екатерининском ручье долевое соотношение форм меди распределилось следующим образом: 15 % – Cu^{2+} , 67 % – $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, 17 % – CuSO_4^0 .

В зоне смешения Березового ручья и в реке Малая Талмовая основными химическими формами миграции меди становятся гидроксидные и карбонатные комплексы. В зоне смешения Водопадного ручья наблюдается увеличение доли гидроксидных комплексов и отсутствие карбонатных, тогда как в реке после смешения они снова появляются в большем количестве. В зоне смешения Екатерининского ручья и далее в реке распределение гидроксидных и карбонатных комплексов меди приблизительно одинаково.

Химическими формами бария в Водопадном и Березовом ручьях являются сульфатные комплексы и аква-ионы. В зоне смешения долевое распределение форм сильно не меняется, однако в реке, после впадения в нее руч. Березового, преобладающей формой бария становятся свободные ионы.

Основными химическими формами бария в ручье Екатерининский являются сульфатные комплексы (BaSO_4^0 – 81 %) и аква-ионы (Ba^{2+} – 19 %). В зоне смешения долевое распределение форм сильно не меняется, увеличивается лишь доля акваионных комплексов (37 %), а доля сульфатных – снижается (62–63 %). Нейтральные карбонатные комплексы не образуются. В реке преобладающей формой бария является акваионная (93–95 %), резко снижается доля сульфатных комплексов (2–5 %) и незначительно увеличивается доля нейтральных карбонатных (1–2 %).

Источниками попадания марганца в поверхностные водотоки, преимущественно в виде сульфата марганца, является выщелачивание его из породообразующих минералов. Рассчитанные химические формы нахождения марганца подтверждают техногенное происхождение данного элемента. Напомним, что преобладающими химическими формами нахождения марганца в ручье Екатерининском являются сульфатная (55 %) и

свободноионная (45 %). Никель в ручье Екатерининском представлен в виде аква-ионов и сульфатных комплексов. При впадении в реку характерны гидрокарбонатные комплексы никеля.

Увеличение концентрации бария в воде в зоне смешения Екатерининского ручья и реке Малая Талмовая можно объяснить тем, что поступление тяжелых металлов в русло р. Малая Талмовая происходит от площадных источников загрязнения – дренажные потоки и фильтрация растворов из Талмовских песков. Вероятно, изменение химических форм бария на более подвижные хлоридные комплексы также обуславливают увеличение его концентрации в русле реки, то есть происходит смена лигандов, хотя термодинамическое моделирование не показало наличие хлоридных его форм. Полученные результаты согласуются с данными работы [12], в которой показано, что в дренажных

водах зоны окисления с рН, близким к нейтральному, доминирующими формами нахождения металлов являются свободные ионы и сульфатные комплексы.

Равновесие природных и техногенных вод с минеральными фазами

Термодинамические расчеты показали, что воды Водопадного и Березового ручья пересыщены по отношению к различным оксидам и гидроксидом Fe (III) и Mn (гетит, маггемит, ферригидрит, манганит и др.), что соответствует ранним исследованиям [13, 14]. Цинк, как преобладающий загрязнитель, образует собственную минеральную фазу – $ZnSiO_3$ (рис. 3, 4).

Воды Березового ручья пересыщены по отношению к сульфатным минералам (бариту $BaSO_4$ и калиевому ярозиту $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) и недосыщены

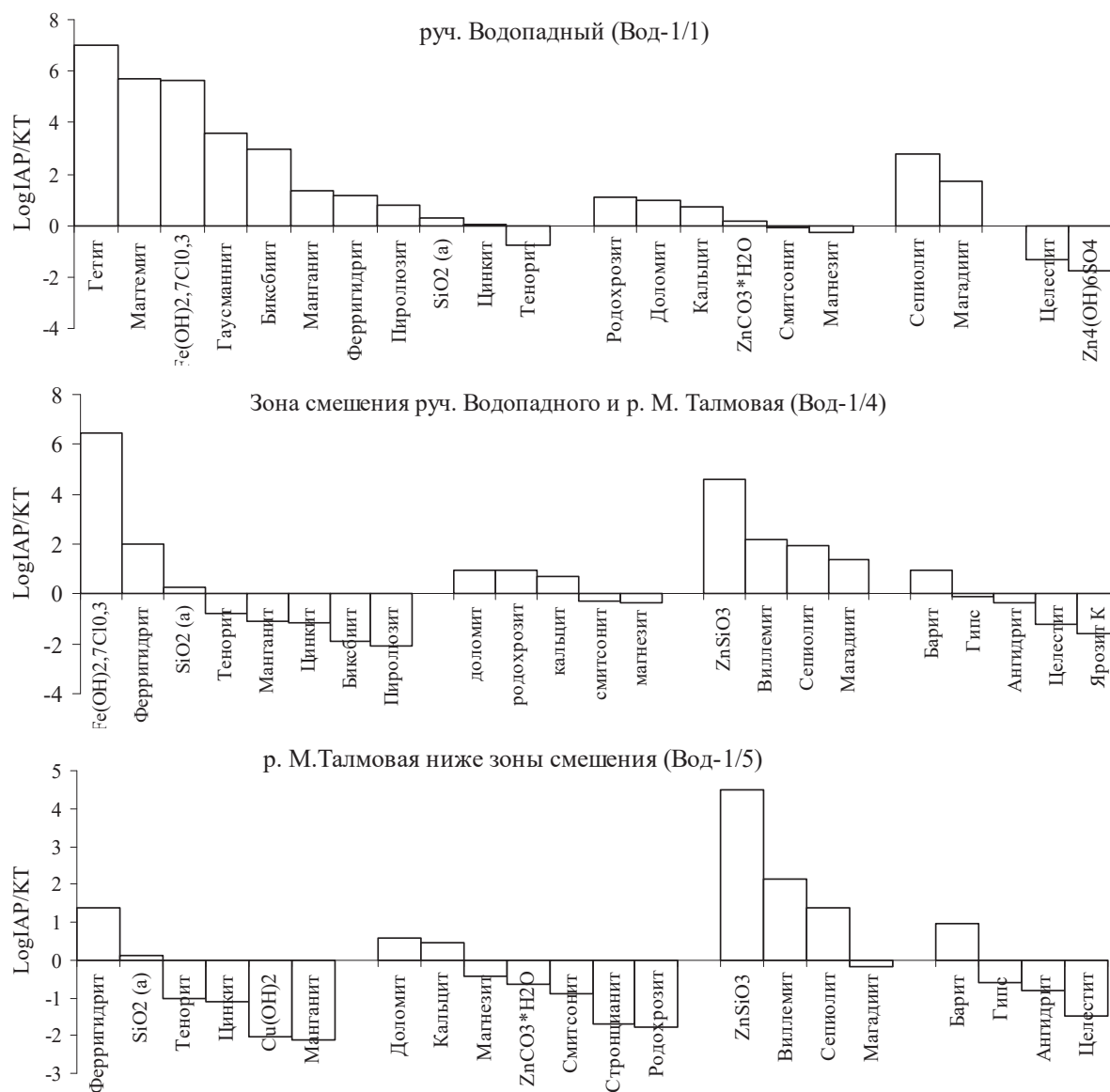


Рис. 3. Индексы насыщения минеральных фаз в руч. Водопадный, зоне смешения и р. Малая Талмовая

Fig. 3. Saturation indices of minerals in Vodopadny creek, mixing zone and Malaya Talmovaya River

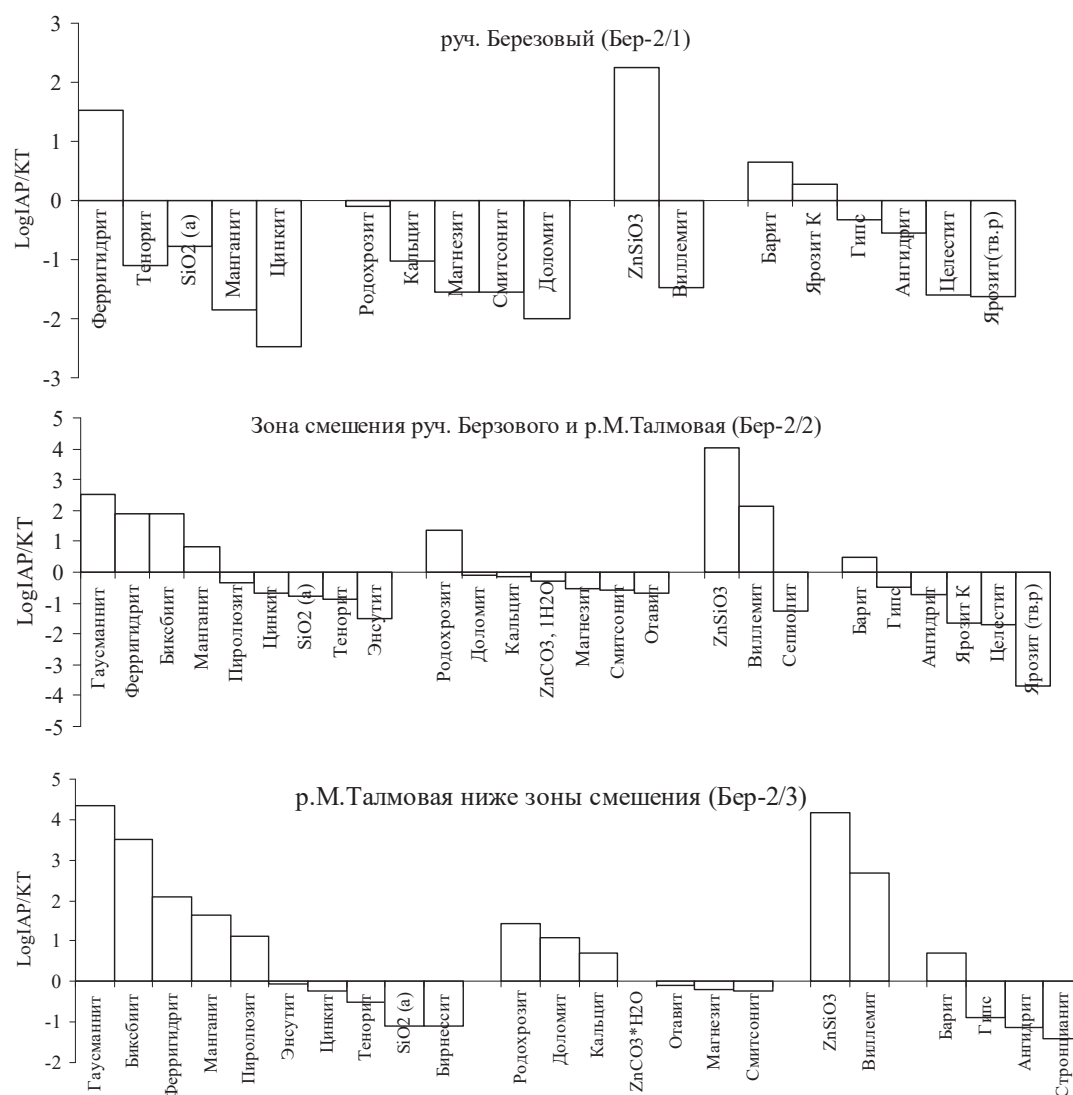


Рис. 4. Индексы насыщения минеральных фаз в руч. Березовый, зоны смешения и реки Малая Талмовая

Fig. 4. Saturation indices of minerals in Berezovyy creek, mixing zone and Malaya Talmovaya River

по отношению к ряду карбонатных минералов (кальциту, доломиту и родохрозиту), в отличие ручья Водопадного (рис. 5). Тем не менее, в зоне смешения и далее по течению реки воды становятся равновесными и насыщенными по отношению к кальциту и доломиту, что вероятно объясняется следующими причинами: (1) кажущееся насыщение кальцитом присуще для природных водных систем и зачастую объясняется медленной кинетикой осадков [15]; (2) адсорбция и соосаждение железа на поверхности кальцита [16] и (3) гидроксидножелезистые охры, покрывающие русла рек, подвергнутым воздействию рудничного дренажа создают эффект «армирования (брони)», который резко тормозит растворение карбонатов [17, 18].

Ярозит в зоне смешения ручья Березового и реки Малая Талмовая растворяется. В растворе Водопадного ручья в равновесном состоянии присутствуют минеральные фазы – смитсонит $ZnCO_3$, магнезит $MgCO_3$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, гидрокарбонат

цинка. Воды реки М. Талмовая, после впадения в него ручья Березового, равновесны по отношению к отавиту $CdCO_3$ и смитсониту.

Помимо простого разбавления на гидрохимическом барьере идут процессы формирования/растворения минеральных фаз. Термодинамические расчеты показали, что нейтральные воды дренажного ручья, зоны смешения и реки пересыщены по отношению к гидроксидам железа (III). Ионы Fe осаждаются в виде гетита $FeOOH$ и ферригидрита $Fe(OH)_3$, образуя рыжие охры, покрывающие русло ручья. Осаждение ферригидрита происходит при значениях pH около 6 и выше. Гетит (α - $FeOOH$) может формироваться в нейтральных условиях, либо при нейтрализации кислых растворов с $pH < 4$ карбонатными водами [19].

Из сульфатов в ручье Екатеринбургском уже возможно формирование ярозита, барита и гипса. Знание минералогии и парагенезиса сульфатных минералов, образующихся из рудничного дренажа

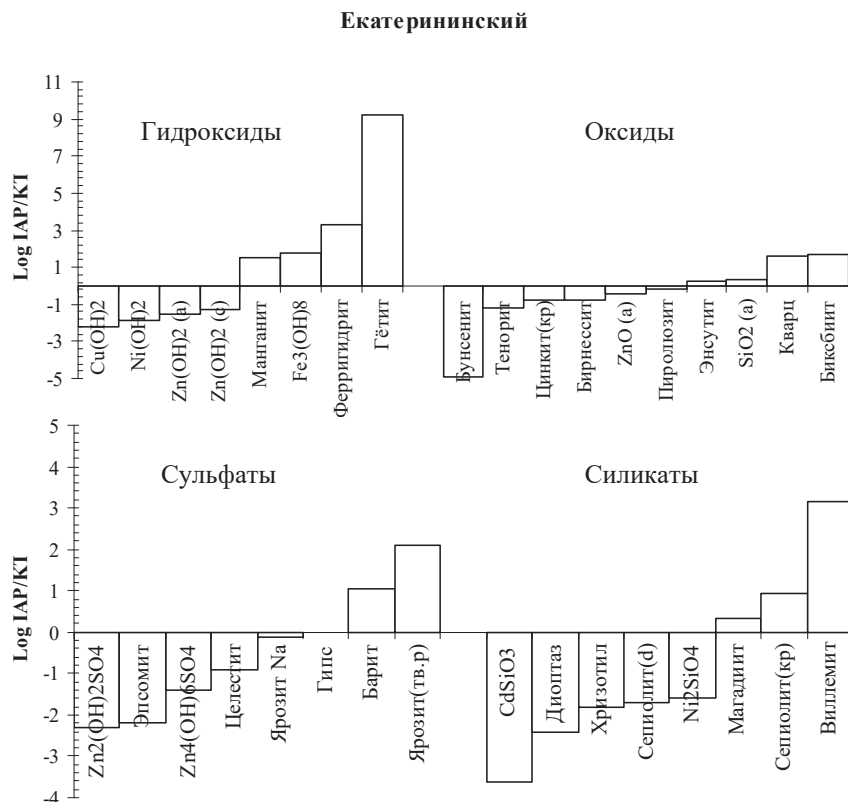


Рис. 5. Индексы насыщения минеральных фаз в воде Екатерининского ручья

Fig. 5. Saturation indices of minerals in Ekaterininsky creek

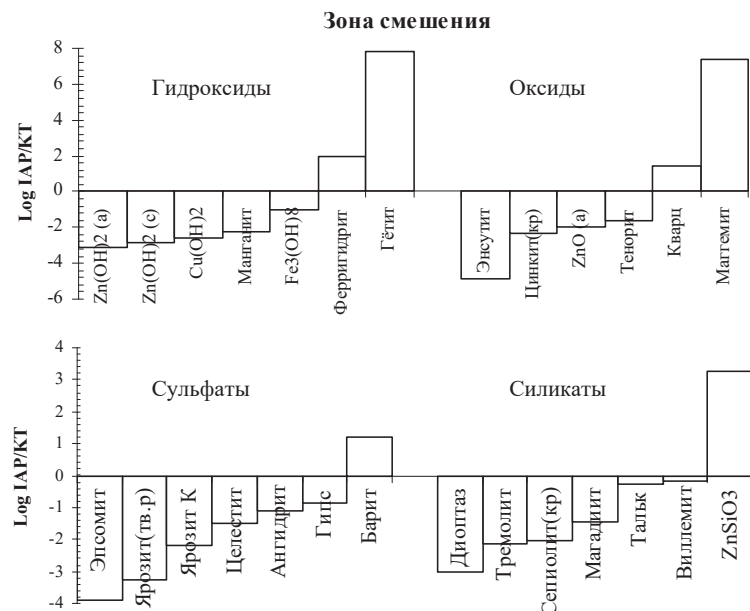


Рис. 6. Индексы насыщения минеральных фаз в зоне смешения вод ручья Екатерининского и р. Малая Талмовая

Fig. 6. Saturation indices of minerals in the mixing zone of Ekaterininsky creek and Malaya Talmovaya River

различной кислотности, и состава крайне важно, потому как многочисленные сульфатные минералы содержат в себе примесные микроэлементы и при растворении производят различное количество кислоты [20]. Также полученные индексы на-

сыщения показали возможное образование оксидов – маггемита Fe_2O_3 , биксбита Mn_2O_3 , кварца SiO_2 и силикатов Mg, Ca, Zn, что вероятнее всего приведет к формированию взвеси с последующим осаждением их в осадок (рис. 5).

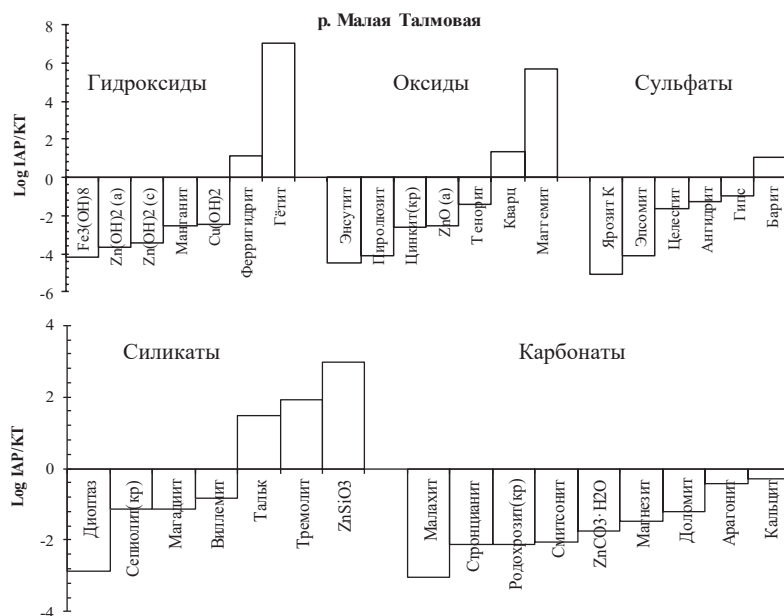


Рис. 7. Индексы насыщения минеральных фаз воды р. Малая Талмовая после смешения с ручьем Екатеринбургский

Fig. 7. Saturation indices of minerals after mixing of Ekaterininsky creek with Malaya Talmovaya River

Выпадение ярозита в осадок может происходить вследствие снижения значения pH вод, кроме того, ярозит частично замещается гётитом при увеличении pH [21]. Низкое содержание меди объясняется наличием большого количества аморфных гидроксидов железа и марганца, на которых происходит активная сорбция токсичных элементов и тяжелых металлов [22–25].

В зоне смешения Екатеринбургского ручья с рекой наблюдается похожая картина, что и в ручье, однако ярозит и гипс при данных условиях неустойчивы и потому растворены. Из оксидов в зоне смешения возможно формирование взвеси минералов маггемита и кварца, а из сульфатов – барита BaSO_4 . Формирующийся в ручье Екатеринбургском манганит MnOOH в зоне смешения и реке переходит в биксбиит Mn_2O_3 (рис. 6).

Цинк в ручье образует собственную минеральную фазу, по составу отвечающую виллемиту $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$, которая нестабильна в зоне смешения и реке. Она переходит в более устойчивую для данных физико-химических условий силикатный минерал ZnSiO_3 .

Индексы насыщения карбонатных минералов в реке Малая Талмовая до впадения в нее ручья равновесны по отношению к кальциту CaCO_3 и доломиту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, а после впадения дренажа эти же минеральные фазы становятся недосыщенными. Река Малая Талмовая после впадения ручья Екатеринбургского все еще пересыщена по отношению к минералам гидроксидов железа – гётиту, ферригидриту, маггемиту (рис. 7).

Заключение

Дренажные ручьи Салагаевского озера (Березовый и Водопадный) относятся к сульфатному классу кальций-магниевого типа со средней минерализацией. Дренажный ручей, вытекающий из отработанной штольни Екатеринбургская, также принадлежит к сульфатному классу, но по типу относится к магний-кальциевому типу с высокой минерализацией. Несмотря на нейтральные и слабощелочные значения pH дренирующих рудничных потоков, содержание тяжелых металлов и сульфатов в них достигают высоких значений, превышающих ПДК в десятки раз. Расчеты индексов насыщения относительно минералов выявили, что нейтральные воды Екатеринбургского ручья пересыщены по отношению к ферригидриту $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гётиту FeOOH , бариту BaSO_4 , которые устойчивы как в зоне смешения, так и в реке. Формирующийся в ручье манганит MnOOH в зоне смешения и реке переходит в биксбиит Mn_2O_3 . Сульфатные минералы – ярозит и гипс – также неустойчивы в зоне смешения и в воде реки. Цинк, как преобладающий загрязнитель, образует собственную минеральную фазу, по составу отвечающую виллемиту $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$, которая нестабильна в зоне смешения и реке и переходит в ZnSiO_3 . Процессы минералообразования обусловлены изменением концентрации и химических форм нахождения элементов. В зоне смешения доля сульфатных комплексов Zn, Cd, Mn, Ba, Ni уменьшается за счет появления аква-ионов, и в реке она становится еще меньше, поскольку формируются гидрокарбонатные и карбонатные ком-

плексы типа $\text{MeCO}_{3\text{aq}}$, $\text{Me}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, MeHCO_3^+ . Устойчивые гидроксидные комплексы железа (III) и меди преобладают почти на всех участках опробования.

Химические формы нахождения преобладающих загрязнителей Mn и Zn в воде ручьев Водопадного и Березового изменяются практически одинаково. В зонах смешения и реке постепенно снижается доля их сульфатных комплексов за счет увеличения аква-ионов и карбонатных/гидрокарбонатных форм. Это объясняет формирование минералов Zn и Mn в ручье Водопадном: цинкит ZnO , смитсонит ZnCO_3 , манганит MnOOH и родохрозит MnCO_3 , а в зоне смешения и реке эти соединения неустойчивы и способны растворяться. В руч. Березовом, в отличие от рядом находящегося Водопадного, формирование манганита и родохрозита происходит в зоне смешения, и еще больше в р. М. Талмовая. Образуются взвешенные частицы карбонатов Mn, Ca, Mg, оксидов Mn, гидроксидов Fe, барита и силикатов цинка в виде виллемита и ZnSiO_3 . Калиевый ярозит неустойчив и растворяется в зоне смешения и в реке.

Форма нахождения элементов в растворе зачастую имеет более важное значение для токсичности, чем общая их концентрация. Металлы, такие как Cu, Zn, Cd, которые весьма токсичны в форме свободных ионов, менее токсичны при тех же концентрациях, когда они представлены в виде комплексов. Полученные нами результаты исследования показали, что, несмотря на нейтральные значения pH рудничных потоков, содержание тяжелых металлов и сульфатов в них может достигать высоких значений, а их подвижные формы миграции могут представлять реальную угрозу для водных экосистем и ландшафтов. Сравнение состава дренажных вод Екатерининского ручья с исходными рудами Салаирского рудного поля показывает, что содержание главных элементов в них (S, Fe, Cu) соизмеримо со средним содержанием в рудах, а для Zn и Cd уровень концентрации в водах даже намного выше. Дренажные воды Екатерининского ручья представляют собой так называемые «жидкие руды», которые можно рассматривать как поступное поликомпонентное минеральное сырье, с металлами, находящимися в технологически оптимальной форме сульфатных рассолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: Distribution, enrichment and source apportionment / J. Liao, J. Chen, X. Ru, J. Chen, H. Wu, C. Wei // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – V. 176. – P. 9–19.
2. Макаров А.Б., Талалай А.Г. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль // *Литосфера*. – 2012. – № 1. – С. 172–176.
3. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) / И.Н. Щербакова, М.А. Густайтис, Е.В. Лазарева, А.А. Богущ // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – Т. 18. – № 5. – С. 621–633.
4. Корнеева Т.В., Юркевич Н.В., Аминов П.Г. Геохимические особенности миграционных потоков в зоне влияния горнопромышленного техногенеза (г. Медногорск) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 2. – С. 85–94.
5. Geochemical behavior of Cu and sulfur isotopes in the tropical mining region of Taxco, Guerrero (southern Mexico) / A. Dótor-Almazán, M.A. Armienta-Hernández, O. Talavera-Mendoza, R. Joaquín // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 471. – P. 1–12.
6. Чечель Л.П. Основные формы водной миграции металлов в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье) // *Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле*. – 2009. – № 14. – С. 153–158.
7. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area / N.V. Yurkevich, N.A. Abrosimova, S.B. Bortnikova, Y.G. Karin, O.P. Saeva // *Toxicological & Environmental Chemistry*. – 2017. – V. 99. – № 9–10. – P. 1328–1345.
8. Геоэлектрические методы при изучении отвалов горно-рудной промышленности / С.Ю. Халатов, Е.В. Балков, С.Б. Бортникова, О.П. Саева, Т.В. Корнеева // *Engineering Geophysics 2013 – Conference and Exhibition*. – Геленджик, 2013. DOI: 10.3997/2214-4609.20142506
9. Results of mine tailings – water interaction: A column leaching study on the example of waste materials of Komsomolsky gold processing plant / N. Abrosimova, S. Bortnikova, O. Gas'kova, N. Yurkevich, E. Ribkina // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management*. – SGEM, 2015. – С. 765–770.
10. Ball J., Nordstrom D. 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.
11. Филов В.А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
12. Al T.A., Martin C.J., Blowes D.W. Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – V. 64. – № 23. – P. 3933–3948.
13. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters / J. Bigham et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60. – № 12. – P. 2111–2121.
14. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage / J. Yu et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – V. 63. – № 19–20. – P. 3407–3416.
15. Herman J., Lorah M. Calcite precipitation rates in the field: Measurement and prediction for a travertine-depositing stream // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – V. 52. – № 10. – P. 2347–2355.
16. Sorption and catalytic oxidation of Fe (II) at the surface of calcite / S. Mettler, M. Wolthers, L. Charlet, U. Gunten // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – V. 73. – № 7. – P. 1826–1840.
17. Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels / P. Ziemkiewicz, J.G. Skousen, D. Brant, P. Sterner, R. Lovett // *Journal of Environment Quality*. – 1997. – V. 26. – № 4. – P. 1017–1024.
18. Sun Q., McDonald L.M. (Jr), Skousen J.G. Hydrogeochemical characteristics of streams with and without acid mine drainage impacts: A paired catchment study in karst geology, SW China // *Journal of Hydrology*. – 2013. – V. 504. – P. 115–124.

19. Lottermoser B. Mine Wastes. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2003. – 311 с.
20. Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrogeochemical evolution and environmental impact / C. Cánovas, M. Olías, J. Nieto, L. Galván // Applied Geochemistry. – 2010. – V. 25. – № 2. – P. 288–301.
21. McGregor R.G., Blowes D.W. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers withing sulfide-bearing mine tailings // Journal of Geochemical Exploration. – 2003. – V. 76. – № 3. – P. 195–207.
22. Gadde R., Laitinen H. Heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides // Analytical Chemistry. – 1974. – V. 46. – № 13. – P. 2022–2026.
23. Komárek M., Vaněk A., Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – a review // Environmental Pollution. – 2013. – V. 172. – P. 9–22.
24. Loganathan P., Burau R. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1973. – V. 37. – № 5. – P. 1277–1293.
25. Environmental mineralogy and geochemistry of Pb–Zn mine wastes, Northern Tunisia / H. Tlili et al. // Rendiconti Lincei. – 2017. – V. 28. – № 1. – P. 133–141.

Поступила 03.11.2017 г.

Информация об авторах

Корнеева Т.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Юркевич Н.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Саева О.П., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 550.424:622.343.5:622'17

GEOCHEMICAL MODELING OF HEAVY METALS BEHAVIOR IN TECHNOGENIC SYSTEMS

Tatyana V. Korneeva¹,
korneevatv@ipgg.sbras.ru

Nataliya V. Yurkevich¹,
yurkevichnv@ipgg.sbras.ru

Olga P. Saeva¹,
saevaop@ipgg.sbras.ru

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
3, Koptuyug Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

Relevance. Improving the quality of forecasting pollutant migration requires understanding and reflection in models of hydrochemical processes, which determine the behavior of elements in a complex multicomponent, multiphase environment, their interaction with other components. In most cases, mine drainage is a complex mixture of substances experiencing mineral phase transitions with subsequent dissolution/sedimentation, which requires the use of numerical hydrogeochemical modeling.

The aim of the research is a quantitative description of hydrogeochemical processes in interaction of neutral and slightly alkaline mine waters with a river.

The methods of investigation included the analysis of water samples for general chemical (potentiometric and titrimetric methods) and elemental (ISP-AES) composition and calculation modeling of chemical forms of elements in solution and saturation indexes of mineral phases using the WATEQ4f program.

The results of the study showed that, despite neutral and slightly alkaline pH values of mine drainages, heavy metals and sulfates can reach extreme values, and their mobile forms of migration can pose a real threat to aquatic ecosystems and landscapes. The main chemical forms of Zn, which is the main pollutant, are sulfate and aquatic complexes. After entering the river, zinc is mainly represented by aqua-ions and carbonate complexes. Iron at all sampling sites is represented exclusively by hydroxide complexes. Calculations of saturation indices relative to minerals have revealed that the streams are supersaturated with respect to $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ferrihydrite, FeOOH goethite, BaSO_4 barite, which are stable both in the mixing zone and in the river. Zinc, as the predominant pollutant, forms its own mineral phase, which in composition corresponds to willemite $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$.

Key words:

Neutral mine drainage, tailings, heavy metals, saturation index, metal species, modeling, WATEQ4f, hydrochemistry.

REFERENCES

- Liao J., Chen J., Ru X., Chen J., Wu H., Wei C. Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: Distribution, enrichment and source apportionment. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 176, pp. 9–19.
- Makarov A.B., Talalay A.G. Technogenic-mineral deposits and their ecological role. *Litosphere*, 2012, no. 1, pp. 172–176 In Rus.
- Shcherbakova I.N., Gustaitis M.A., Lazareva E.V., Bogush A.A. Migration of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) in the halo of the dispersion of the Ur tailings (Kemerovo region). *Chemistry in sustainable development*, 2010, vol. 18, no.5, pp. 621–633. In Rus.
- Korneeva T.V., Yurkevich N.V., Aminov P.G. Geochemical features of migration flows in the impact zone of mining technogenesis (Mednogorsk). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 2, pp. 85–94. In Rus.
- Dótor-Almazán A., Armienta-Hernández M.A., Talavera-Mendoza O., Joaquin R. Geochemical behavior of Cu and sulfur isotopes in the tropical mining region of Taxco, Guerrero (southern Mexico). *Chemical Geology*, 2017, vol. 471, pp. 1–12.
- Chechel L.P. Basic forms of metal water migration in the hypergenesis zone of the tungsten deposits within the Aginsky ore cluster (Eastern Transbaikalia). *Bulletin of the Kamchatka Regional Organization Educational and Scientific Center. Series: Earth Sciences*, 2009, no. 14, pp. 153–158. In Rus.
- Yurkevich N.V., Abrosimova N.A., Bortnikova S.B., Karin Y.G., Saeva O.P. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2017, vol. 99, no. 9–10, pp. 1328–1345
- Khalatov S.Y., Balkov E.V., Bortnikova S.B., Saeva O.P., Korneeva T.V. Geoelectric methods in the study of mining industry dumps. *Engineering Geophysics*, 2013. DOI: 10.3997/2214-4609.20142506. In Rus.
- Abrosimova N., Bortnikova S., Gas'kova O., Yurkevich N., Ribkina E.. Results of mine tailings – water interaction: A column leaching study on the example of waste materials of Komsomolsky gold processing plant. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 2015, pp. 765–770.
- Ball J., Nordstrom D. *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.
- Filov V.A. *Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya elementov V–VIII grupp* [Harmful chemical substances. Inorganic compounds of elements of V–VIII groups]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 592 p.
- Al T.A., Martin C.J., Blowes D.W. Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64, no. 23, pp. 3933–3948.
- Bigham J. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, no. 12, pp. 2111–2121.
- Yu J. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, no. 19–20, pp. 3407–3416.
- Herman J., Lorah M. Calcite precipitation rates in the field: Measurement and prediction for a travertine-depositing stream. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, vol. 52, no. 10, pp. 2347–2355.

16. Mettler S., Wolthers M., Charlet L., Gunten U. Sorption and catalytic oxidation of Fe (II) at the surface of calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, vol. 73, no. 7, pp. 1826–1840.
17. Ziemkiewicz P., Skousen J.G., Brant D., Sterner P., Lovett R. Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels. *Journal of Environment Quality*, 1997, vol. 26, no. 4, pp. 1017–1024.
18. Sun Q., McDonald L.M. (Jr), Skousen J.G. Hydrogeochemical characteristics of streams with and without acid mine drainage impacts: A paired catchment study in karst geology, SW China. *Journal of Hydrology*, 2013, vol. 504, pp. 115–124.
19. Lottermoser B. *Mine Wastes*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2003. 311 p.
20. Cánovas C., Olías M., Nieto J., Galván L. Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrogeochemical evolution and environmental impact. *Applied Geochemistry*, 2010, vol. 25, no. 2, pp. 288–301.
21. McGregor R.G., Blowes D.W. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers withing sulfide-bearing mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, vol. 76, no.3, pp. 195–207.
22. Gadde R., Laitinen H. Heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry*, 1974, vol. 46, no. 13, pp. 2022–2026.
23. Komárek M., Vaněk A., Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – a review. *Environmental Pollution*, 2013, vol. 172, pp. 9–22.
24. Loganathan P., Burau R. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, vol. 37, no. 5, pp. 1277–1293.
25. Tlili H. Environmental mineralogy and geochemistry of Pb–Zn mine wastes, Northern Tunisia. *Rendiconti Lincei*, 2017, vol. 28, no. 1, pp. 133–141.

Received: 3 November 2017.

Information about the authors

Tatyana V. Korneeva, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.

Nataliya V. Yurkevich, Cand. Sc., senior researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.

Olga P. Saeva, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.