

С. Б. Бортникова
О. Л. Гаськова
А. А. Айриянц

ТЕХНОГЕННЫЕ ОЗЕРА

*Формирование,
развитие и влияние
на окружающую среду*



RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
SIBERIAN BRANCH
UNITED INSTITUTE OF GEOLOGY, GEOPHYSICS AND MINERALOGY

Issue, 854

S. B. Bortnikova, O. L. Gaskova, and A. A. Airijants

TECHNOGENIC LAKES SUBSTANCE ACCUMULATION, EVOLUTION, AND UNFLUENCE ON THE ENVIRONMENT

Edited by
Prof. G. N. Anoshin



NOVOSIBIRSK
PUBLISHING HOUSE OF SB RAS
DEPARTMENT "GEO"
2003

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И МИНЕРАЛОГИИ

Труды, вып. 854

С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, А. А. Айриянц

ТЕХНОГЕННЫЕ ОЗЕРА ФОРМИРОВАНИЕ, РАЗВИТИЕ И ВЛИЯНИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук *Г. Н. Аношин*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СО РАН
ФИЛИАЛ "ТЕО"
2003

УДК 504.4.054
ББК Е082.412
Б836

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Айриянц А.А. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду / Отв. ред. д-р геол.-мин. наук Г.Н. Аношин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2003. – 120 с.

ISBN 5–7692–0644–6

Дано систематическое описание техногенных озер – трансформированных гидроотвалов хвостохранилищ, вмещающих отходы обогащения сульфидсодержащих руд. На примере хвостохранилищ разного возраста, но сходного вещественного состава рассмотрены закономерности поведения тяжелых металлов при окислительном растворении вещества складированных отходов. Выявлены основные тенденции развития техногенных озер, выражающиеся в изменении концентраций металлов в различных компонентах и в степени их подвижности. Показана роль биоты в перераспределении металлов и изменении форм их нахождения. Сделана прогнозная оценка эволюционного развития техногенных озер, заключающаяся в том, что степень опасности возрастает с каждым десятилетием хранения отходов. Изучены внешние связи техногенных озер с окружающими территориями посредством водной миграции с дренажными потоками и через ветровую эрозию.

Для геохимиков, геоэкологов, гидрогеохимиков, преподавателей и студентов вузов.

Bortnikova S.B., Gaskova O.L., and Airijants A.A. Technogenic lakes: substance accumulation, evolution, and influence on the environment / Ed. by Prof. G.N. Anoshin. – Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, Department “Geo”, 2003. – 120 p.

The systematical description of technogenic lakes that are naturally transformed tailing impoundments of sulfide-containing ores is presented in the monograph. Using tailing impoundments of different ages but of similar substantial composition, the regularities of heavy metals release and accumulation during oxidizing weathering of storaged wastes are considered. The main tendencies of anthropogenic lake evolution that become apparent through changes in metal concentrations in different environmental components (surface water, bottom sediments, and pore or silt water) and the degree of their mobility are revealed. The role of biota (the highest water vegetation) in metal redistribution and transformation of their species is shown. The advanced prediction for anthropogenic lake transformation is made; it is demonstrated that the degree of environmental risk increases every ten years of tailings storage. The external relations of transforming tailing impoundments with an ambient areas are illustrated by research into their substance migration with drainage outflows and through wind erosion.

The book is intended for geochemists, geologists, hydrogeologists, and college teachers and students.

Рецензенты

д-р геол.-мин. наук В.П. Ковалев,
канд. геол.-мин. наук Э.В. Сокол (ОИГМ СО РАН),
д-р геол.-мин. наук Г.Б. Наумов

(Государственный геологический музей им. В.И. Вернадского)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 03-05-78087.



© С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова,
А.А. Айриянц, 2003

© ОИГМ СО РАН, 2003

ISBN 5–7692–0644–6

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сформулированная несколько десятилетий назад проблема влияния складированных отходов горно-рудной промышленности на окружающую среду и человека воспринимается в настоящее время как реальная опасность по мере детального исследования процессов, происходящих в пределах искусственных геологических (техногенных) объектов и их внешних связей с природными компонентами: атмосферой, реками, внутренними водоемами, почвами и т. д. Не нуждаясь в подробной аргументации, актуальность исследования двустороннего взаимодействия техногенной и природной систем обусловлена необходимостью составления ближайшего и долгосрочного прогнозов состояния окружающей среды в условиях повышенной антропогенной нагрузки. Правильность и надежность этого эколого-геохимического прогноза зависит от комплексности изучения различных специфических особенностей конкретных объектов, локализующихся в различных геологических условиях.

Салаирское рудное поле является одним из наиболее старых горно-рудных районов в нашей стране. Интенсивная добыча и обогащение барит-полиметаллических руд с золотой и серебряной минерализацией начаты Салаирским горно-обогатительным комбинатом (СГОК) в начале 1930-х годов. За 70 лет деятельности накоплено огромное количество хвостов обогащения, складированных в нескольких разновозрастных хвостохранилищах затопленного типа (техногенных озерах), одно из них действующее, поскольку СГОК и в настоящее время остается производителем баритового, свинцового и цинкового концентратов с попутным извлечением Au и Ag. Такое сконцентрированное расположение техногенных объектов в сходных геолого-морфологических и природно-климатических условиях позволило установить характерные особенности трансформации вещества, исключив, по крайней мере, влияние вышеназванных факторов как интенсивных параметров системы. Кроме того, одним из важных моментов стало детальное ознакомление с минералогией, геохимией и генезисом рудных месторождений Салаира [Бортникова и др., 1996; Bortnikova et al., 1997, 1999a], что способствовало проведению исследований дальнейшего поведения уже извлеченных из недр Земли, измельченных и подвергшихся технологической переработке химически активными реагентами рудных масс.

Материал изложен следующим образом. Подробно описываются хвостохранилища от более старых (Талмовские Пески и Дюков Лог) до действующего (Салагаевский Лог), что даже при слабой пространственной зональности вещества в пределах собственно объекта (по сравнению с насыпными хвостохранилищами)

тем не менее позволило проследить эволюцию систем во времени и сделать выводы о нарастающем их влиянии на окружающую среду. В техногенных озерах, кроме геохимических характеристик твердого вещества, гидрогеохимических изменений водных масс и их изменений во времени, была оценена роль водной растительности как значимого компонента техногенной системы и одного из первых звеньев трофической цепи на пути движения тяжелых металлов. Влияние на окружающие и удаленные территории рассмотрено при изучении миграции токсичных компонентов дренажными и поверхностными водотоками, а также путем золотого переноса пыли с пляжных (осушенных) частей хвостохранилищ.

Исследование техногенных озер ориентировано на разработку единого концептуального подхода и методологии изучения объектов подобного типа, включенных в природную цепь и активно взаимодействующих со всеми компонентами окружающей среды. На основе системы наблюдений, экспериментальных исследований и теоретического моделирования получены результаты и сделаны рекомендации, которые будут способствовать принятию решений по сокращению и даже предотвращению влияния на окружающую среду существующих и неизбежно появляющихся техногенных объектов.

Молодежный коллектив лаборатории геохимии техногенеза ИГ СО РАН в составе младших научных сотрудников Е.В. Лазаревой, Н.В. Сиденко, аспирантов Е.П. Бессоновой, Д.Ю. Бессонова, П.В. Герасимова, Л.П. Мазеиной, Е.И. Хожинной, М.В. Пашкова, А.А. Федотовой принимал активное участие на различных этапах полевых и лабораторных исследований, авторы благодарят каждого участника. Содействие при полевых работах на Салаирском рудном поле было оказано геологами и руководством Салаирского ГОКа: Д.И. Портянниковым, М.Ю. Вардашкиным, на Джидинском месторождении – сотрудниками канд. геол.-мин. наук Ю.П. Ходановичем (БурГИН), на Хову-Аксинском комбинате – Л.А. Карповой. Аналитическая часть работы выполнена при активном участии Н.В. Андросовой, канд. геол.-мин. наук В.Г. Цимбалист, инж. В.И. Ильиной, н. с. Ю.П. Колмогорова, кандидатов геол.-мин. наук Л.Н. Пospelовой, канд. техн. наук Т.Н. Григорьевой, Н.А. Пальчик, инж. С.В. Летова, н.с. В.Н. Столповской, Н.А. Яковлевой, Л.Б. Трофимовой. Авторы искренне признательны кандидатам хим. наук О.В. Шуваевой, Б.С. Смолякову (ИНХ СО РАН) и канд. биол. наук С.Г. Вепреву (ИЦГ): совместные работы и эксперименты проводились высоко квалифицированно с профессиональным подходом и большим научным энтузиазмом. Особую благодарность авторы выражают докторам геол.-мин. наук, профессорам А.С. Лапухову и Г.Р. Колонину за дискуссии, рекомендации и советы. Методология полевых и лабораторных исследований техногенных озер на начальном этапе была предложена канд. геогр. наук С.М. Фазлуллиным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 97-05-65181, 99-05-64697 и 01-05-65294.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям в области *геохимии современных окислительных процессов в зоне техногенеза* посвящено множество работ, поскольку защита среды обитания от последствий антропогенного воздействия приобретает первостепенное значение. В обзоре итогов 29 Международного геологического конгресса в г. Киото (Япония) академик Н.Л. Добрецов [1992] подчеркивает кардинальный поворот наук о Земле на решение проблем экологии, охраны природы и устойчивого развития человечества. В настоящее время минералого-геохимическим и экологическим вопросам, связанным с накоплением, захоронением и переработкой техногенных отходов, на всех международных форумах уделяется повышенное внимание.

Первым из отечественных геохимиков на техногенные системы обратил внимание А.Е. Ферсман, предвосхитив всю серьезность проблемы. Однако начало активного количественного изучения миграции металлов и других токсичных компонентов вследствие деятельности горно-рудной и горно-обогатительной промышленности положено зарубежными геологами в конце 70-х годов прошлого столетия. В это время впервые выявлен значительный уровень загрязнения окружающей среды в районах складирования сульфидных отходов [Borman, Watson, 1976; Blair et al., 1980]. Основные результаты по исследованию состояния техногенных горно-рудных систем обобщены в монографиях [Salomon, Furstner, 1984a] и "Solution Mining" [Barrett, 1992], в которых рассматривались гидро- и биогеохимические аспекты взаимодействия сульфидных отходов с компонентами природной среды. Серьезные исследования состояния озера Кур Д'Аллен, загрязненного складированными отходами, завершились мероприятиями по его очищению [Horowitz et al., 1995; и др.].

Исследование вещества и процессов изменения сульфидных продуктов [Dubrovsky et al., 1984; Усманов, 1995; Чесноков, Бушмакин, 1995] дополнило обширные классические сведения по окислению сульфидных природных месторождений [Эммонс, 1935; Смирнов, 1951; Яхонтова, Грудев, 1978; Mann, 1983]. В сочетании с известными обобщающими работами по окислению пирита (как основного кислотопродуцирующего минерала) и формированию вторичных фаз [Nordstrom, 1982] накопленные данные позволили с использованием методов математического моделирования сделать прогнозную оценку кислого дренажа, выносящего огромные количества тяжелых металлов [Davis, Ritchie, 1986a, b; Davis, Corman, 1987]. В конце прошлого столетия исследования отходов горно-рудного производства охватывали широкий круг взаимосвязей в системе сульфидные отходы – природные системы. В Канаде [Blowes, Jambor, 1990; Blowes et al., 1991; Blowes, Lortie,

1995; De Vos et al., 1995; Jurjovec et al., 1995; и др.] изучены хвостохранилища медных и полиметаллических месторождений с последовательным углублением в проблему моделирования поведения металлов под воздействием окислительных факторов и при участии биоты [Wunderly et al., 1995]. В этом же направлении развиваются исследования минералогии вторичных соединений, имеющих существенные отличия от природных зон окисления [Kucha et al., 1996; Paktunc et al., 1997].

Использование методик ступенчатого выщелачивания, разработанных первоначально для исследования состава почв [Tessier et al., 1979] и донных осадков природных водоемов [Maher, 1984], позволило установить закономерности перераспределения различных форм металлов и ряды их подвижности в зависимости от физико-химических условий [Fanfani et al., 1997]. Работы в этой области способствуют продвижению фактической оценки подвижности металлов в твердом веществе окисляющихся хвостов, в донных осадках, гидроотвалах и других компонентах техногенной системы. Установлено, что основным механизмом, ответственным за выведение металлов и токсичных компонентов из раствора, являются их сорбция на коллоидах и осаждение в донный осадок и(или) адсорбция непосредственно материалом донных отложений. Основой этого направления в приложении к донным осадкам и почвам послужила работа Е. Джени [Jenne, 1968], в которой показана ведущая роль гидроксидов железа и марганца в осаждении металлов. Наибольшее влияние на процессы адсорбции оказывает изменение значения pH, в меньшей степени – состав сорбирующего материала [Coston et al., 1995] и формы нахождения металлов в растворе [Kosmulski, 1996]. Кроме того, важное значение имеют концентрации неорганических и органических лигандов [Duker et al., 1995; Romkens et al., 1996]. Процессы сорбции изучались по отношению к различным сорбентам – песчаному [Coston et al., 1995], глинистому, органическому материалу [Warren, Zimmerman, 1994; Frimmel, Huber, 1996] и гидроксидам железа [Tessier et al., 1985; Herr, Cray, 1995], сорбирующим значительное количество металлов [Belzile, Tessier, 1990; Howell, Bruce, 1995; Manceau, 1995].

Степень фиксации металлов гидроксидами железа уменьшается в ряду Pb–Cu–Zn–Ni–Cd–Co, что было установлено Д. Киннибургом [Kinniburgh et al., 1976] и согласуется с экспериментальными исследованиями по десорбции этих металлов из осадков с разной степенью обводненности [Livens, 1991]. В частности, Zn и Cd легче переходят в раствор при pH 4,0–2,5, чем Cu и Pb. При этом Cu и в меньшей степени Pb могут связываться органическим веществом, поскольку их комплексы с гуминовыми кислотами более устойчивы, чем Cd и Zn [Stevenson, 1976].

В отечественной литературе исследованиям техногенных объектов посвящены статьи уральских геологов [Чесноков, Бушмакин, 1995; Удачин, Ершов, 1996] и отдельные публикации по дальневосточному региону [Тарасенко, 1998; Yel'ratyevsky, 1995]. Фундаментальные работы по экспериментальному изучению поведения биоты *in vivo* и *in vitro* в условиях переменных концентраций ряда тяжелых металлов опубликованы Б.С. Смоляковым [1994, 1995, 2001]. Интересные результаты по мониторингу состояния хвостохранилищ и экспериментам *in situ* получены в последние годы в БурГИН [Плюснин и др., 1995]. Шеститомная моно-

графия В.В. Иванова [1994, 1996] стала базовой в области экологической геохимии элементов. Математическое моделирование миграции загрязняющих компонентов активно развивается в СО РАН [Михайлов, 2000].

Особый интерес заслуживают работы по количественной оценке кинетики окислительных процессов в зависимости от компонентного состава отходов, их гранулометрии и т. д. Модельные расчеты, выполняемые с помощью компьютерных программ, позволяют оценить баланс между кислотопродуцирующими и кислотонейтрализующими составляющими сульфидных отходов, а следовательно, и направление протекания реакций в зависимости от отдельных задаваемых параметров и развития процесса в целом [Paktunc et al., 1997, 1998].

Таким образом, накоплены обширные сведения о поведении металлов в хвостохранилищах и при их миграции в окружающую среду. Однако существует ряд вопросов, которые слабо изучены. К ним относятся особенности минералогического состава и зональности вторичных соединений, образующихся при окислительном растворении сульфидов, закономерности миграции различных физических и химических форм металлов, гидрогеохимические аспекты трансформации гидроотвалов. В частности, проблема взаимодействия природных и техногенных систем требует исследования в различных направлениях, поскольку относительно быстрое время протекания процессов и зачастую непредсказуемость обуславливают негативное влияние не только на окружающую среду, но и на существующие трофические цепи и самого человека. Десятилетиями хранящиеся в открытом виде и, как правило, вблизи населенных пунктов отходы и промпродукты горно-перерабатывающей промышленности являются одним из мощных источников тяжелых металлов и других веществ, естественный баланс которых нарушен в экосфере человеком.

Кемеровская область, где проводились исследования, – одна из наиболее промышленно развитых в Сибири. В отчете Мирового банка [Environmental..., 1994] она была названа регионом с катастрофической экологической обстановкой в силу огромного количества отвалов черной, цветной, горно-металлургической и угольной промышленности.

Глава 1

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали три хранилища отходов обогащения барит-полиметаллических руд, имеющих геохимическую специализацию складированного затопленным способом сульфидсодержащего вещества, прошедшего различный технологический цикл. Они расположены в пределах Кемеровской области (г. Салаир): Салагаевский и Дюков Лога, Талмовские Пески.

Геологическое строение собственно Салаирских барит-полиметаллических месторождений, расположенных в северо-восточной части Салаирского кряжа, структура, морфология и вещественный состав руд достаточно подробно освещены в литературе. Отметим только общие моменты. Добываемые барит-полиметаллические руды образуют метасоматические линзы, залегающие в пределах нижнекембрийских субвулканических осадочных пород печеркинской свиты. Вмещающими породами рудного поля являются известняки и доломиты. В пермскую тектономагматическую активизацию сформировались золотоносные кварц-карбонатные штокверки. Кроме кварца, полевых шпатов, слюд и карбонатов (до 15 %) в составе минералов присутствует в значительных количествах барит. Содержание сульфидов составляет 2–3 %, главным сульфидным минералом является пирит FeS_2 . Кроме того, присутствуют сфалерит, галенит, халькопирит, тетраэдрит, количества которых на порядок меньше. На Салаирском рудном поле интенсивно развита зона окисления, обусловившая выделение двух типов руд, которые добываются и перерабатываются на разных обогатительных фабриках.

Барит-полиметаллические руды характеризуются относительно незначительной степенью (менее 30 %) вторичного окисления сульфидов и отрабатываются подземным способом. Этот тип руд обогащается на свинцово-цинковой обогатительной фабрике (СЦОФ), которая функционирует с 1930-х годов. Первоначально отвальные хвосты сбрасывались непосредственно в р. Малая Талмовая. Талмовские Пески – это первое хвостохранилище СГОКа. В настоящее время материал хвостов этой фабрики складировается в Салагаевский Лог (рис. 1.1). Ежегодное количество отходов СЦОФ (по данным 1992 г.) – около 915 тыс. т (табл. 1.1).

Окисленные барит-полиметаллические руды с попутной золотосеребряной минерализацией добываются открытым способом. Вся руда из карьеров поступает на золотоизвлекательную фабрику (ЗИФ). Схема обогащения руд практически соответствует таковой на СЦОФ с той лишь разницей, что здесь проводится коллективная сульфидная флотация. Руды Салаирской зоны окисления, которые

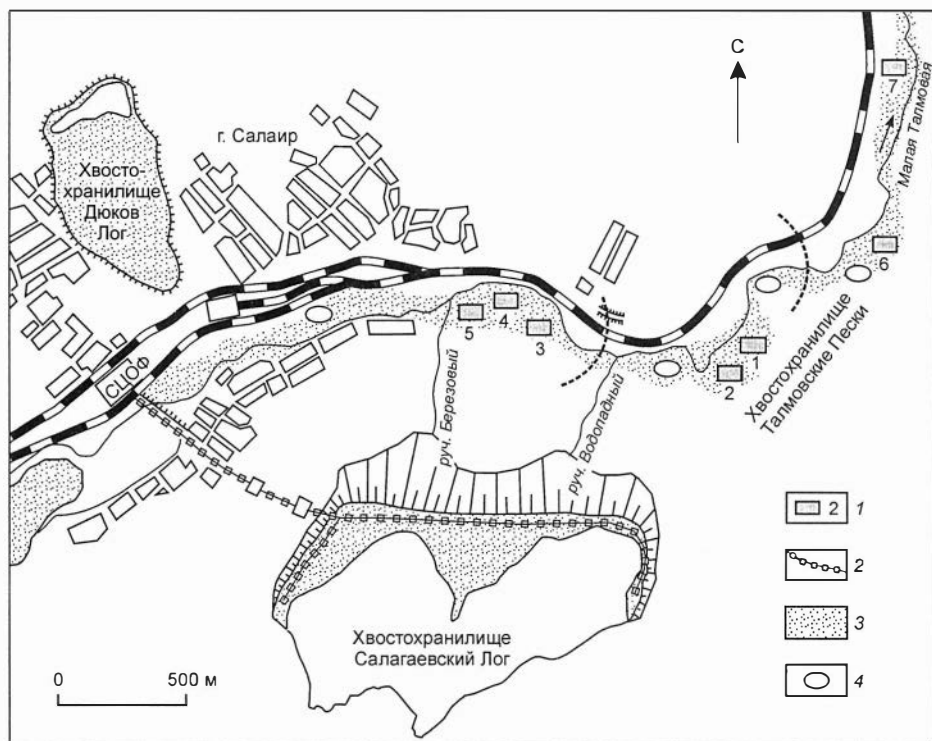


Рис. 1.1. Схема размещения хвостохранилищ:

1 – шурфы; 2 – пульпопровод; 3 – осушенный материал хвостов; 4 – стоячие водоемы.

состоят из двух разных типов материала (хлорит-серицитовый сыпучки и сливных кварц-баритовых тел), без предварительного разделения поступают на дробление, что вызывает большой выход шламового материала, препятствующего обогащению на всех стадиях [Bortnikova et al., 1995]. С 1942 по 1975 г. хвостами ЗИФ было заполнено хвостохранилище Дюков Лог. С 1975 г. отвальные хвосты этой фабрики (185 тыс. т в год по данным 1992 г.) складировуются также в Салагаевский

Таблица 1.1

Основные характеристики хвостохранилищ Салаирского ГОКа

Хвостохранилище	Период существования, годы	Ресурсы, млн т	Технологический процесс обогащения
Салагаевский Лог	Действующее с 1975 г.	30	Флотация
Дюков Лог	1942–1975	1,5	Флотация, цианирование
Талмовские Пески	1932–1942	0,9	То же

Лог. Таким образом, ежегодное поступление отвальных хвостов в Салагаевский Лог до 1992 г. составляло около 1,1 млн т. В последующие годы нестабильная работа Салаирского ГОКа не позволяет достоверно оценить количество и соотношение поступающих с разных фабрик хвостов (см. табл. 1.1).

Хвостохранилище Салагаевский Лог расположено южнее Салаирского рудного поля и г. Салаира на склоне горы, сложенной докембрийскими известняками (рис. 1.2). Морфологически оно представляет собой два естественных лога, заполненных при помощи системы гидротранспорта отвальными хвостами обогатительных фабрик. Вдоль северного основания склона по долине проходит русло р. Малая Талмовая. На противоположном берегу размещены производственные корпуса СЦОФ. Напротив фабрики при помощи искусственной дамбы сформирован еще технологический пруд.

Соотношение твердого материала к жидкому в системе гидротранспорта по весу – 1/8. Объем подачи пульпы – 1160 м³/ч, что в пересчете на твердое вещество составляет 47,1 м³/ч. Избыток воды после осаждения твердого материала частично отводится в технологический пруд, частично сбрасывается через дренажную трубу и отстойник в нижнее течение реки.

В составе поступающего твердого материала основную долю составляют остатки вмещающих пород (кварцевые порфиры, серицитовые сланцы, мелкозернистые известняки) и жильные минералы (кварц, кальцит, слюды ряда мусковит-парагонит, полевошпат, барит). Сульфиды (2–4 %) представлены пиритом, меньше галенитом, сфалеритом, халькопиритом, блеклыми рудами (табл. 1.2). Несмотря на значительную часть осушенной площади вдоль пульпопровода (примерно одна треть всей поверхности), объем материала, находящегося в зоне аэрации из-за высокого уровня горизонта предельной его обводненности, незначителен и не превышает 10 %. Усредненные результаты гранулометрического анализа показывают преобладание тонких фракций: 0,5–2,0 мм составляет только 3 %, в то время как 0,09 мм – 54,9 %.

При этом южное побережье хвостохранилища выглядит как природное озеро, здесь активно развивается водный биоценоз: высшая водная растительность,

Таблица 1.2

**Усредненный минеральный состав вещества
хвостохранилища Салагаевский Лог**

Рудные минералы	Содержание минералов, %	Жильные минералы	Содержание минералов, %
Пирит FeS ₂	3	Кварц SiO ₂	68
Сфалерит (Zn,Cd)S	0,6	Барит BaSO ₄	12
Галенит PbS	0,2	Кальцит CaCO ₃	7
Блеклая руда (Cu,Fe) ₁₂ (As,Sb) ₄ S ₁₃	0,07	Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH,F) ₂	4
Халькопирит CuFeS ₂	Единич. зерна	Каолинит Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	3
		Полевой шпат KNa[AlSi ₃ O ₁₈]	2

а*б*

Рис. 1.2. Хвостохранилище Салагаевский Лог.

Общий вид на техногенное озеро (*а*); пляжная зона, примыкающая к пульпопроводу (*б*).

планктон, рыба. Если донные отложения гидроотвала вблизи точек сброса пульпы представляют собой светлую илистую фракцию хвостов, то около южного берега в донном осадке появляется темный органогенный материал.

Таблица 1.3

Содержания металлов в твердом веществе хвостохранилища Салагаевский Лог, %

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd, г/т
<i>n</i>	81	81	45	19
Минимальное	0,11	0,05	0,007	2.0
Максимальное	0,76	0,45	0,023	23,0
Среднее	0,42	0,14	0,016	12,4
Стандартное отклонение	0,12	0,06	0,004	6,6
Вариация, %	29	42	28	53
Коэффициент корреляции				
Zn		0,21	0,04	0,45
Pb			0,47	–0,10
Cu				–0,22

Пр и м е ч а н и е. Здесь и далее курсивом выделены коэффициенты корреляции со значимостью выше 95 %, а жирным шрифтом – со значимостью более 99 %.

Концентрации главных рудных и сопутствующих металлов в твердом веществе хвостохранилища изменяются несущественно относительно среднего значения (табл. 1.3).

Практически все коэффициенты корреляции между элементами не имеют высокой значимости вследствие процесса селективного извлечения компонентов при обогащении и последующего перемешивания материала, что приводит к разрушению их первичных геохимических связей.

Хвостохранилище Дюков Лог находится к юго-востоку от Салаирского рудного поля близ жилых построек г. Салаира. К северо-западу от него в 400 м по дороге расположены производственные корпуса ЗИФ, в 600 м юго-восточнее – СЦОФ (см. рис. 1.1). Направление падения лога юго-западное, где материал хвостов ограничен дамбой высотой до 20–30 м, а в северо-восточной части он выклинивается естественным склоном. Размеры хвостохранилища 400 × 300 м. Примерно посередине него в субширотном направлении уже после консервации построена дамба высотой до 10 м, по которой проходит дорога технологического транспорта, соединяющая ЗИФ и СЦОФ. В северо-восточной половине находится озеро глубиной до 2 м, являющееся реликтом гидроотвала (рис. 1.3, *а*). Это озеро занимает около половины площади северной части хвостохранилища и смещено к естественному склону лога. На восточной прибрежной части этого водоема обильно произрастает водная растительность. Южная половина хвостохранилища имеет более мелководный заболоченный водоем глубиной до 1 м, не имеющий границ со склонами лога, или дамбой (см. рис. 1.3, *б*). Вся площадь этого водоема покрыта водной растительностью (макрофитами). Ниже ограничивающей тело хвостохранилища южной дамбы, сложенной из известняков и некондиционных окисленных руд, находится небольшой по площади пруд-отстойник глубиной до 2 м (см. рис. 1.3, *в*). В настоящее время уровень воды в этом каскаде озер поддерживается атмосферными осадками и грунтовыми водами.

а



б





Рис. 1.3. Хвостохранилище Дюков Лог.
Северное озеро (а), южное озеро (б), колодец-отстойник (в).

Вещество, слагающее хвостохранилище, поступало из природной зоны окисления Салаирского рудного поля и поэтому состоит из сильноизмененных пород и минералов [Lazareva, 1996]. Это выражается в гидратации и каолинизации жильных минералов и в появлении обильных сульфатов и карбонатов Pb, Zn, Cu. Сульфидные минералы составляют около 5 %, основной из них пирит, меньшая доля приходится на галенит и сфалерит; халькопирит встречается очень редко. Сульфиды в среднем окислены на 30 %; пирит покрыт пленками гидроксидов железа, по

Таблица 1.4

Усредненный минеральный состав вещества хвостохранилища Дюков Лог, %

Минералы	Минералы	
	первичные	вторичные
Рудные	Пирит – 3,5	Гидроксиды Fe – 1,0
	Галенит – 0,5	Англезит – 0,3
	Сфалерит – 0,5	Церуссит – 0,2
	Тетраэдрит – 0,2	Смитсонит – 0,3
	Халькопирит – единич. зерна	Халькозин – 0,1
		Акантит – единич. зерна
Жильные	Кварц – 58	
	Барит – 28,5	
	Мусковит – 5,2	Каолинит – 2,6
	Кальцит – 2	

галениту развивается англезит; вторичный минерал Zn – смитсонит (его переотложение происходило в зоне окисления месторождения на карбонатном барьере). Серебро обычно присутствует в виде переотложенного акантита в ассоциации с гетитом, гидрогетитом, ковеллином и другими вторичными минералами [Bortnikova, 1995a]. Карбонаты (вмещающие известняки, кальцит, доломит) в пробах содержатся в меньшем количестве, чем в хвостохранилище Салагаевский Лог (табл. 1.4).

Хвостохранилище Талмовские Пески. Как уже отмечалось, в 1930-е годы отходы обогащения руд складировались в запруженное дамбой русло р. Малая Талмовая. После заполнения отходами искусственного пруда ниже по течению сооружалась следующая дамба, и процесс повторялся. В настоящее время это хвостохранилище представляет собой узкую (до 30 м) ленту песков протяженностью около 8 км, по поверхности которых протекает р. Малая Талмовая. Мощность техногенных отложений не превышает 3 м (см. рис. 1.1). Периодически (сезонно) затопливается осушенная часть. Поровые воды, находящиеся в межзерновом пространстве вещества хранилища, легко смешиваются с речными водами, и таким образом идет интенсивный вынос растворенных форм металлов в речную сеть дополнительно к механическому сносу вещества.

Минеральный состав вещества хвостохранилища приведен в табл. 1.5. Данные получены путем изучения минерального состава в смонтированных шлифах, подтверждены расчетом результатов химического анализа с помощью программы MODAN.

По содержанию металлов (Zn + Pb) и барита вещество хвостохранилища превосходит обрабатываемые в настоящее время руды (табл. 1.6), что объясняется более высокими концентрациями полезных компонентов в верхних частях рудных тел, с которых и началась обработка месторождения [Бортникова и др., 1996; Айриянци, 1999].

Таблица 1.5

**Минеральный состав вещества
хвостохранилища Талмовские Пески, %**

Метод	Кварц	Альбит	Кальцит	Мусковит	Хлорит	Барит	Пирит	Галенит	Сфалерит
MODAN	73,7	8,3	3	9	2,6	—	4,1	Нет данных	
Оптический	66–67	7	2–3	5–6	2	7–9	5	<1	

Таблица 1.6

**Содержания металлов в веществе
хвостохранилища Талмовские Пески, г/т**

Статистические параметры	Zn, %	Pb	Cu	Cd	Fe, %
Среднее ($n = 60$)	1,05	3100	870	45	3,6
Минимальное	0,12	65	160	5	2,2
Максимальное	2,4	7990	3420	240	7,6
Стандартное отклонение	0,51	2290	620	34	1,6

* * *

Таким образом, три хвостохранилища Салаирского горно-обогатительного комбината, заполнявшиеся последовательно в течение 70 лет, представляют собой разновозрастные хранилища, сходные по морфологическому типу (техногенные озера) и вещественному составу. Это дало возможность проследить особенности процессов изменения вещества в зависимости от времени его хранения, и на основании ретроспективных наблюдений дать прогнозную оценку дальнейшей эволюции техногенных озер.

Глава 2

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основной принцип построения работы заключался в получении фактической геобиохимической информации о техногенных озерах и природных компонентах, связанных с ними прямо или опосредованно, и в последующем теоретическом анализе результатов для понимания пространственно-временных закономерностей развития всей системы в целом и прогнозной оценки ее состояния в будущем. В частности, ключевой вопрос, на который направлено внимание – это изменение форм нахождения тяжелых металлов как индикаторов эволюционного развития рассматриваемой природно-техногенной системы.

Закономерности изменения техногенных систем во времени показаны на примере трех затопленных хвостохранилищ – техногенных озер. Поскольку пространственная контрастность вещества в них проявлена неявно в силу заторможенности процессов химического выветривания (из-за экранирующего влияния водного зеркала, специфического малосульфидного состава хвостов), то именно удачная возможность исследования сходных по вещественному составу, но разновозрастных объектов позволила оценить динамику изменения состояния системы и предсказать направленность развития процессов.

Исследование дренажных потоков и образующихся водных аномалий, а также пылевых почвенных аномалий позволило изучить внешние связи техногенных тел и окружающих природных систем, реализующиеся через водный вынос растворенного и взвешенного вещества и ветровую эрозию.

Для решения поставленных задач применялся комплексный характер исследования, сочетающий методы геологического картирования, геохимии, гидрологии, биогеохимии. Сложная цепь взаимодействий твердое вещество–вода–биота разбивалась на несколько принципиально важных звеньев, в которых процессы растворения–осаждения (поглощения) металлов как микрокомпонентов изучались на фоне и в зависимости от изменения макрокомпонентного состава среды.

Полевые исследования

Картирование исследуемой территории, построение аномалий и определение площади загрязнения почв выполнялось с применением методов ГИС (подробнее см. ниже). Во время полевых работ опробовались все компоненты рассматриваемых систем и прилегающих территорий (рис. 2.1).

А

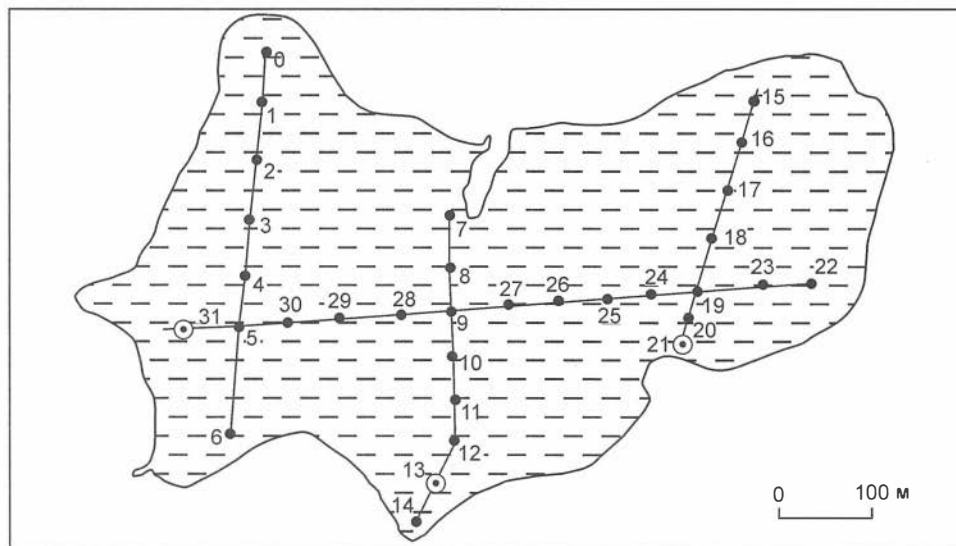
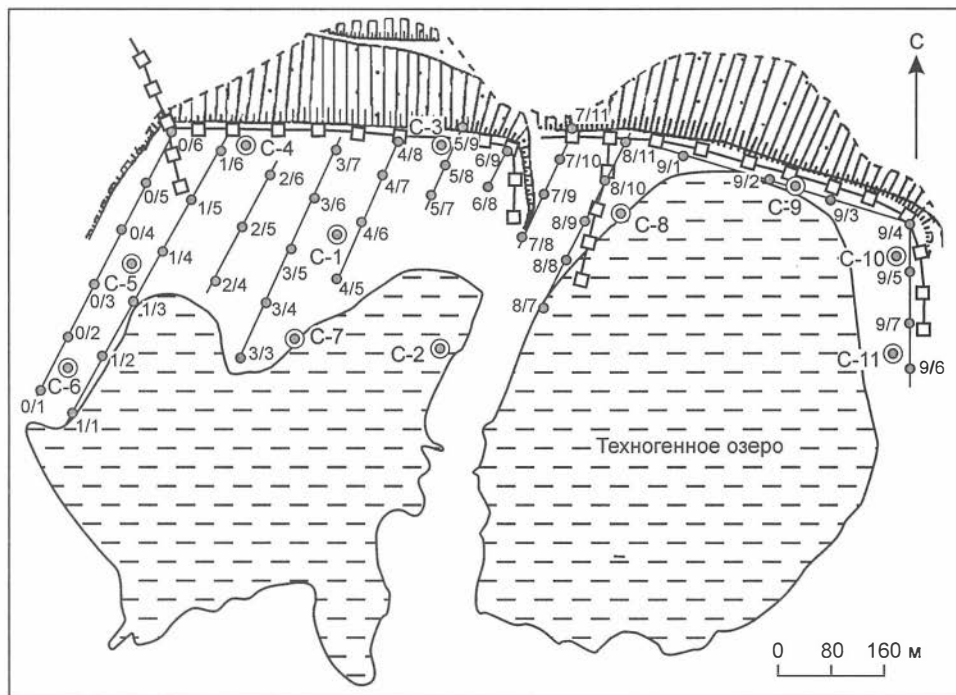
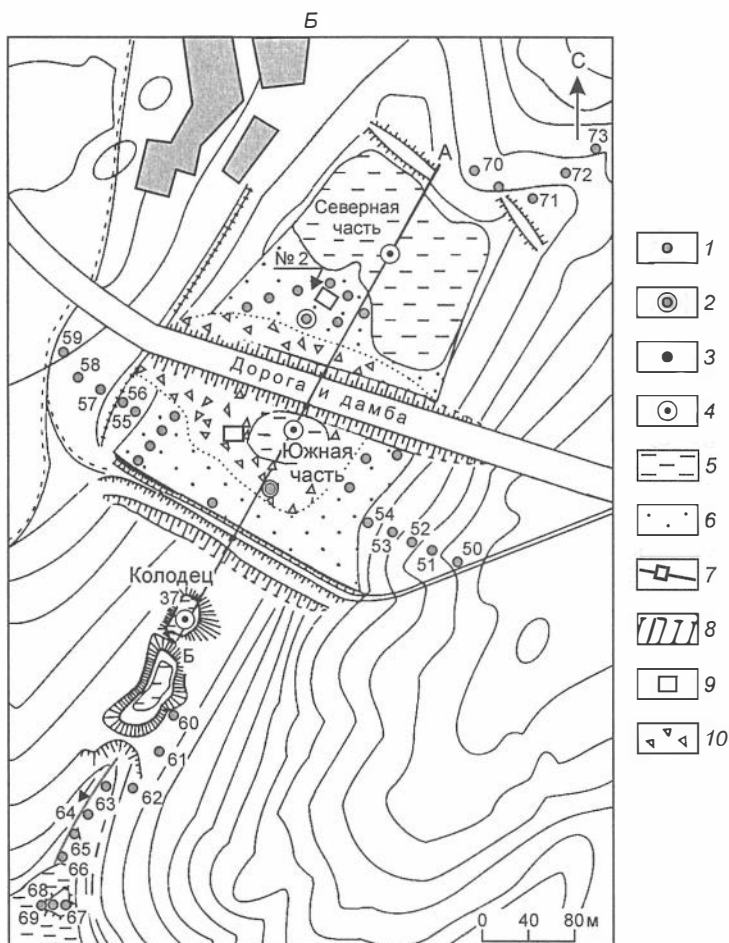
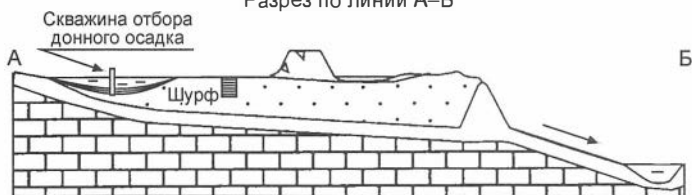


Рис. 2.1. Схемы опробования хвостохранилищ Салагаевский Лог (А) и Дюков Лог (Б):



Разрез по линии А-Б



1 – поверхностные пробы твердого вещества; 2 – скважины в твердом веществе; 3 – точки отбора проб из поверхностного слоя воды; 4 – точки отбора колонок донного осадка; 5 – гидротервал; 6 – твердые отходы; 7 – пульпопровод; 8 – дамба; 9 – шурф; 10 – сносы с дороги.

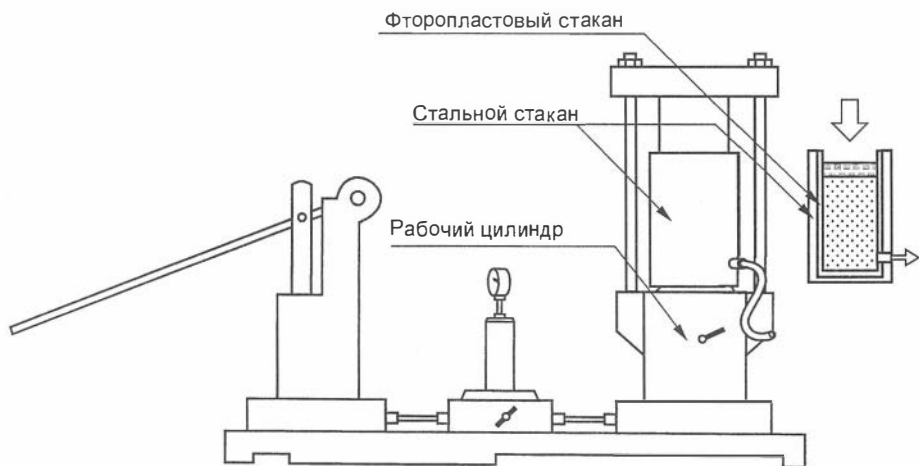


Рис. 2.2. Схема пресса для отжима поровых вод.

1. Поверхностное опробование твердого вещества хвостохранилищ (осушенных частей) по сетке 50×50 м из закопшек на глубину 30–40 см и до 9 м с помощью легкого шнекового бурения. Вес каждой пробы составлял 0,5 кг. Пробы высушивали и до обработки хранили в полиэтиленовых пакетах для устранения контакта с внешней средой. Из обводненных слоев (как правило, они располагались в самом низу шурфа, на уровне водного зеркала) отжимали поровые воды. С этой целью был изготовлен пресс (рис. 2.2), позволяющий достигать давления до 100 атм, что являлось достаточным для получения нужного для анализа количества поровых вод.

2. Отбор водных проб:

- поверхностную воду на всех объектах отбирали в ~20–30-сантиметровом слое; хвостохранилище Салагаевский Лог, имеющее обширную поверхность водного зеркала, опробовали по заранее намеченным профилям с катамарана; расстояние между пробами 20–50 м;

- вертикальный профиль водного столба и придонный слой озер опробовали с помощью батометра (рис. 2.3);

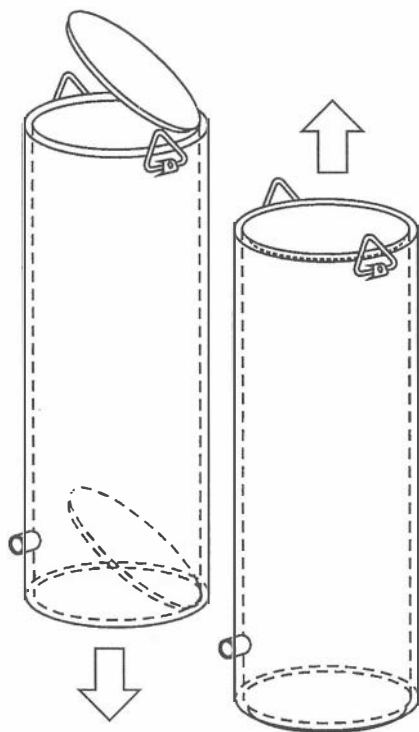


Рис. 2.3. Вид батометра (пояснения см. в тексте).

Рис. 2.4. Пробоотборник для колонки донных отложений.



– все водные пробы пропускали через фильтр диаметром 0,45 мкм, а затем разделяли на три части: первую консервировали перегнанной HNO_3 до pH ~ 2 для последующего анализа

на содержания металлов, вторую часть оставляли для определения основного ионного состава, а в третьей порции определяли такие параметры, как pH, SO_4^{2-} , HCO_3^- и другие с помощью ионно-селективных электродов на месте отбора.

3. Донные осадки техногенных озер опробовались тремя способами:

- ручным отбором донных осадков в доступных (прибрежных) местах озер;
- точечным опробованием с помощью пробоотборника с катамарана;
- отбором структурированных колонок мощностью до 1,5 м пробоотборником, специально изготовленным для опробования такого вещества (рис. 2.4).

Из всех отобранных проб донных осадков отжимали иловые растворы с помощью пресса; отжатые пробы твердого вещества высушивали и консервировали в полиэтиленовые пакеты, а иловые растворы обрабатывали так же, как и прочие водные пробы.

4. Пробы водной растительности техногенных озер брали по возможности всех видов присутствующей укорененной и плавающей растительности. Из отобранных растений составляли гербарий для последующего определения по справочнику [Катанская, 1981]. Для анализа растения делили на две части – подземную и надземную. Корни тщательно промывали в среде обитания. После этого пробы помещали в марлевые мешочки и высушивали в проветриваемом помещении. Наиболее распространенный вид рогоз *Typha latifolia* исследовался подробнее, чем другие растения.

5. Почвы на прилегающих к хранилищам территориях опробовали по субрадиальным профилям (см. рис. 2.1). Пробы весом 1,5–2,0 кг отбирали на глубине 10 см, что заведомо превышает мощность эоловых наносов с хвостохранилища за время его существования. После сушки их отсеивали (для удаления крупнокускового материала, остатков корней растений) и измельчали до –200 меш. Дополнительным материалом для оценки содержания металлов и их корреляционных связей в “чистых” эоловых сносах (без влияния вещества почвы) служила пыль хвостохранилища, отобранная с опавших в сентябре 1999 г. листьев деревьев. Всего собрано восемь проб листвы (каждая с площади 1 м²) на расстояние до 500 м в северо-восточном направлении. Масса смывой с листьев пыли колеблется от 10 до 190 г, в среднем 74 г.

Для оценки масштабов проникания металлов в глубь почвенного покрова опробовали шурфы, выкопанные до глубины делювия (~50–70 см), пробы отбирали каждые 10 см.

6. Во время полевых работ также тщательно прорабатывали архивный материал Салаирского ГОКа для получения сведений о вещественном и геохимическом составе перерабатываемых руд, технологических схемах обогащения, способах и методах складирования, режимных наблюдениях за хранилищами и т. д.

Таблица 2.1

Лабораторное изучение**Пределы обнаружения
элементов (мг/л) методом ААС**

Элемент	Атомизация	
	пламенная	электро- термическая
As	30	1
Cd	0,005	0,0001
Cu	0,03	0,001
Fe	0,015	—
Pb	0,1	0,0005
Zn	0,005	—

Лабораторный этап исследований заключался в пробоподготовке, проведении различных видов анализов, построении моделей и интерпретации полученных данных. Практически все инструментальные анализы выполнены на оборудовании Аналитического центра ОИГМ СО РАН (аттестат № РОСС RU.0001.510590). Ниже приведены основные виды анализов.

1. Гранулометрический анализ проведен для 100 проб твердого вещества: цель его – распределить на классы исследуемые объекты и выяснить геохимический состав.

2. Фазовый состав образцов определялся при помощи рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3 (аналитики канд. техн. наук Т.Н. Григорьева, канд. геол.-мин. наук Н.А. Пальчик), ИК-спектроскопии на приборе SPECORD (аналитик В.Н. Столповская).

Таблица 2.2

Абсолютная погрешность метода ААС при анализе пород, руд и почв

Элемент	Интервал содержаний, г/т	Полная погрешность		Случайная составляющая, %
		г/т	%	
Zn	10–49	2,0–9,6	19,6	10
	50–99	7–14	14	7,2
	100–5000	7–353	7	3,6
Pb	200–499	28–70	14	7,2
	500–999	49–98	9,8	5,0
	1000–5000	49–245	4,9	2,5
Cu	2–49	0,4–9,8	19,6	10
	50–199	7–14	14	7,2
	100–5000	14–705	7	3,6
Cd	1–49	0,2–9,8	19,6	10
	50–99	4,9–9,8	9,8	5
	100–2000	7,0–141	7,0	3,6
Co	50–99	9,8–19	19,6	10
	100–199	14–28	14,0	7,2
	200–10 000	14–70	3,5	1,8
Ni	50–99	9,8–19	19,6	10
	100–199	14–28	14	7,2
	200–5000	14–705	7	3,6
Sb	200–499	47–118	23,5	12
	500–999	98–196	19,6	10
	1000–1999	141–705	14	7,2
	2000–20 000	196–1960	9,8	5

3. Определение металлов (Zn, Pb, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Au, Ag), As, Sb в твердом веществе и водных пробах проводилось с применением атомно-абсорбционных спектрометров (ААС) SP-9 фирмы Rue-Unikam в пламенном варианте воздух–ацетилен и закись азота–ацетилен, прибора 3030В фирмы Perkin-Elmer, а также спектрофотометра 3030Z этой же фирмы с электротермической атомизацией и зеймановской коррекцией фона (аналитики канд. геол.-мин. наук В.Г. Цимбалист и Н.В. Андросова). Подробные характеристики метода приведены в табл. 2.1–2.3.

4. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на содержание широкого спектра элементов проводился на энергодисперсионном спектрометре (рентгеновский аппарат ИРИС-3, аналитик Ю.П. Колмогоров). Анализировалась 30-миллиграммовая навеска в виде прессованной таблетки диаметром 6 мм. Кроме того, РФА выполняли на станции элементного анализа на базе синхротронного излучения ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Чувствительность определения элементов на базе ИРИС-3 – 1 г/т, на базе СИ – 0,1 г/т. Ошибка определения 15–20 %.

5. Водорастворимые формы металлов получали из водной вытяжки. Из 4-граммовой навески извлекали сначала водорастворимую форму бидистиллированной водой (40 мл). Аликвоту отделяли центрифугированием при 7000 об/мин в течение 30 мин. Затем пробу высушивали, после чего в ацетатно-аммонийном буфере при pH 4,7 (40 мл) извлекали обменную форму металлов.

6. Концентрации K^+ , Na^+ , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} в водных пробах определяли методом ионной хроматографии на ХПИ-1 с использованием сорбентов “catieks” и ХИКС, а Ca^{2+} и Mg^{2+} – титрованием исходных или разбавленных проб (ИНХ СО РАН, исполнитель канд. хим. наук Б.С. Смоляков, аналитик С.Н. Филимонова). Чувствительность метода составляет (г-экв./л): для F – $5 \cdot 10^{-6}$, Cl – $4 \cdot 10^{-6}$, NO_3^- – $8 \cdot 10^{-6}$, SO_4^{2-} – $2 \cdot 10^{-5}$, Na, NH_4^+ , K – $3 \cdot 10^{-6}$. Относительная погрешность метода 10–15 %.

Таблица 2.3

**Абсолютная погрешность метода ААС
при анализе водных проб
(природных и сточных)**

Элемент	Интервал содержания, мкг/л	Погрешность, %
Zn	22,5–20	0,8 + 0,14C*
Pb	2–30	0,8–0,10C
	10–100	20
	100–15 000	15
Cu	0,6–30	0,16 + 0,16C
	10–1000	25
	1000–100 000	10
Cd	0,1–2	0,04 + 0,08C
	0,05–10	50
	10–100	25
	100–1000	15
	1000–10 000	10
Co	2–40	0,8 + 0,12C
	50–1000	15
	1000–5000	10
Ni	4–65	1,6 + 0,1C
	50–500	20
	500–25 000	10
Sb	0,5–5	45
	5–20	35
	20–100	25
As	0,5–2	70
	2–20	50
	20–50	25
	50–300	15
Fe	6,0–250	2 + 0,16C

* C – концентрация элемента.

Экспериментальные исследования

Лабораторный эксперимент по выявлению поглощающей способности плавающих растений выполнен на базе Института цитологии и генетики СО РАН совместно с канд. биол. наук С.Г. Вепревым. На первом этапе эксперимента растения помещали в раствор, моделирующий состав стоков из-под клинкеров Беловского завода. Емкость $0,5 \text{ м}^3$ (ванна из нержавеющей стали) заполняли растворами, собранными из дренажного ручья (9 л). В течение недели отбирали пробы растворов и растения. После разделения растений на корни и листья пробы взвешивали и высушивали до постоянного веса. Затем их разлагали методом мокрого обугливания и анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. На втором и третьем этапах в ванну добавляли искусственно приготовленные растворы металлов ($\text{Zn} + \text{Pb} + \text{Cu} + \text{Cd}$), далее опробование проводилось аналогично первому этапу.

Теоретическое моделирование

Химические формы нахождения металлов в растворах (в воде техногенных озер, поровых водах, иловых и экспериментальных растворах) определяли с помощью термодинамических расчетов, используя специальную программу WATEQ4F [Ball, Nordstrom, 1991]. Одновременно рассчитывались индексы насыщения (ИН), показывающие по отношению к каким минеральным фазам природный низкотемпературный раствор потенциально недосыщен или пересыщен.

База данных WATEQ4F включает термодинамические константы для трех сотен минералов и четырех сотен компонентов в растворе, и это позволяет надеяться, что фазы, образующиеся в реальных условиях, будут учтены в модели. При расчетах в качестве исходной информации используется анализ природных вод или модельный раствор, а также вводятся измеренные или оцененные физико-химические параметры, такие как Eh, pH, концентрации элементов переменной валентности ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$; $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$). Поскольку каждая гидрогеохимическая обстановка определяет форму существования элемента в воде [Колотов, 1992], термодинамические расчеты проводили для различных типов исследуемых растворов.

Количественный минеральный состав твердого вещества исследуемых хвостохранилищ, приведенный в табл. 1.2, 1.4, 1.5, получен при пересчете зерен в монтированных шлифах и подтвержден результатами химического анализа образца с помощью программы MODAN [Paktunc, 1999]. Обширная база данных MODAN включает состав нескольких сотен минералов разных классов. При расчетах в качестве исходной информации используются данные валового химического анализа и задаются ограничения по возможному составу фаз на основании уже имеющейся минералогической информации.

Картирование исследуемой территории, построение аномалий и определение площади загрязнения почв выполнено с использованием компьютерной программы ArcView 3.1. Для этого проведена векторизация планшета масштаба 1:25 000 (съемка 1968 г., обновление 1970 г.) с нанесением современных границ техногенного тела, пространственной привязкой точек опробования; создана база данных уровня загрязнения проб.

Выполнены расчеты по количественной оценке объема вынесенного вещества и массе металлов, дан прогноз о распространении пылевых сносos на удаленные территории. Для этого разработана специальная методика моделирования загрязнения.

Количественная оценка суммарного и ежегодного загрязнения прилегающих почв веществом хвостохранилищ за счет выноса пыли с его поверхности проводилась методом обратного моделирования. В связи с тем, что Zn и Pb являются, по существу, макрокомпонентами в пылевых наносах и имеют минимальные коэффициенты корреляции, степень загрязнения почв была принята за среднеарифметическое концентраций только этих элементов с нормированием по фоновому содержанию в незагрязненных почвах и среднему в материале пыли:

$$C_k = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{Zn(s)} - C_{Zn(b)}}{C_{Zn(t)} - C_{Zn(b)}} + \frac{C_{Pb(s)} - C_{Pb(b)}}{C_{Pb(t)} - C_{Pb(b)}} \right], \quad (2.1)$$

где C_k – доля материала хвостов в k -й пробе почвы ($0 < C_k < 1$); $C_{Zn(s)}$ и $C_{Pb(s)}$ – содержания Zn и Pb в k -й пробе; $C_{Zn(b)}$ и $C_{Pb(b)}$ – фоновые содержания металлов, равные минимальным концентрациям по результатам опробования почв; $C_{Zn(t)}$ и $C_{Pb(t)}$ – средние концентрации Zn и Pb в “чистой” пыли хвостохранилищ.

По формуле (2.1) рассчитаны коэффициенты загрязнения каждой из 117 точек опробования и внесены в пространственно-привязанную базу данных ArcView 3.2. Построение интерполяционной поверхности загрязнения почв выполнено пространственной аппроксимацией полиномом второго порядка по сетке $12,5 \times 12,5$ м методом IDW (метод обратно взвешенных расстояний) с учетом влияния восьми ближайших соседей при помощи подключаемого модуля Spatial Analyst. По выбранным десяти интервалам загрязнения определены площадь и среднее загрязнение каждого интервала. Принято, что с удалением от объекта загрязнения почв снижается в соответствии с регрессионным законом оседания пыли.

Суммарное количество вещества M хвостохранилища, вынесенного ветровой эрозией на прилегающие почвы, рассчитано по формуле

$$\sum_1^i M = \sum_1^i (S_i \times d \times \rho \times C_{av}). \quad (2.2)$$

Здесь S_i – площадь загрязнения усредненного i -го интервала по данным интерполяционных построений, m^2 ; d – глубина опробования, равная 0,1 м; ρ – измеренная средняя плотность сухой неструктурированной почвы – 1370 кг/м^3 ; C_{av} – усредненное загрязнение почв на площади S_i .

Для прогнозной оценки ветровой эрозии за определенный период времени (ежегодно) допускалось приблизительно постоянное соотношение линейных размеров техногенного тела за время его существования. Определено, что геометрически зависимость изменения площади поверхности от приращения объема описывается функцией

$$S_i = S_0 \times \sqrt[3]{\left(\frac{V_i}{V_0}\right)^2}, \quad (2.3)$$

где S_i – искомая площадь хвостохранилища при известном объеме V_i в момент времени T_i ; S_0 – известная (измеренная) площадь объекта при известном объеме V_0 в момент времени T_0 . В частности, авторы использовали геодезические данные СГОКа за 1999 г., когда площадь хвостохранилища Салагаевский Лог составляла 1,17 км² при объеме накопленного материала 20 млн м³. Учитывая, что за все время существования объекта ежегодные объемы поступающего в него на хранение материала были стабильными, т. е. функция прироста объема от времени имеет практически линейный характер, получаем следующее соотношение:

$$\frac{V_i}{V_0} = \frac{T_i}{T_0}. \quad (2.4)$$

Для численного расчета загрязнения необходимо определить эффективную (интегральную) площадь за определенный промежуток времени. Подставляя выражение (2.4) в (2.3) и интегрируя последнее, получаем

$$\sum_{t_1}^{t_2} S = \int_{t_1}^{t_2} S_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{2/3} dT, \quad (2.5)$$

где t_1, t_2 – начальный и конечный моменты времени. После извлечения подынтегрального выражения (2.5) эффективная площадь хвостохранилища вычисляется по формуле

$$\sum_{t_1}^{t_2} S = \frac{3S_0(t_2^{5/3} - t_1^{5/3})}{5T_0^{2/3}}. \quad (2.6)$$

На основе полученной фактической информации построена математическая модель длительного загрязнения местности стационарными аэрозольными источниками, основанная на решении обратной задачи переноса примеси в приземном слое атмосферы. Такой подход позволяет свести задачу восстановления поля плотности осадка аэрозоля к нелинейной регрессионной зависимости с относительно небольшим числом искомых параметров. Для описания процесса распространения аэрозольной примеси использовались аналитические решения полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии для степенных аппроксимаций скорости ветра и коэффициентов турбулентного обмена. Была выведена зависимость, описывающая распределение плотности осадка пылевых наносов на прилегающих к хвостохранилищу территориях за длительный промежуток времени и содержащая сравнительно небольшое число параметров. Для этого сделаны следующие упрощающие предположения: пылевой снос происходит стационарно с поверхности постоянных размеров; уровень загрязнения почвы в определенной точке пропорционален повторяемости направления ветра за рассматриваемый промежуток времени; эффективная высота подъема пыли является сравнительно небольшой (первые десятки метров); дисперсный состав пыли преимущественно представлен мелкими фракциями.

Конфигурация объекта исследования позволяет в направлении основного золотого переноса воспользоваться приближениями модели линейного источника для слабооседающей примеси, имеющей следующий вид [Берлянд, 1975; Рапу-та и др., 1997; Коковкин и др., 1999]:

$$u(z) \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} v(z) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.7)$$

с граничными условиями:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0} = v \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=H} = 0, \quad u \cdot c \Big|_{r=r_0} = Q \delta(z-h), \quad (2.8)$$

где ось r совпадает с направлением скорости ветра u ; ось z направлена вертикально вверх; $v(z)$ – коэффициент вертикального турбулентного обмена; H – толщина слоя перемешивания, h – эффективная высота ветрового подъема; r_0 характеризует эффективное положение линейного источника пыли; Q – интенсивность поступления пыли в атмосферу. Используя степенные аппроксимации профилей скорости ветра $u(z)$ и коэффициента турбулентного обмена $v(z)$, соотношения (2.7) и (2.8), приходим к регрессионной зависимости, которая, по существу, представляет собой закон сохранения массы

$$q(r, \Theta) = \frac{\Theta_1}{r + \Theta_2}. \quad (2.9)$$

Здесь q – удельная плотность компонента в почве на удалении r от источника;

Θ_1, Θ_2 – неизвестные агрегированные параметры: $\Theta_1 = \frac{\mu \cdot Q \cdot P(\varphi + 180^\circ)}{2(n+1) \cdot \sqrt{\pi} \cdot k_1}$, $\Theta_2 = r_0$,

где μ – коэффициент взаимодействия примеси с подстилающей поверхностью; n – показатель в степенной аппроксимации скорости ветра; k_1 – турбулентный обмен на высоте 1 м; $P(\varphi)$ – повторяемость направления ветра в поперечном к источнику направлении за рассматриваемый промежуток времени. Величина Θ_1 пропорциональна способности того или иного компонента мигрировать с пылевым потоком от источника. Для каждого элемента и субрадиального профиля параметры Θ_1 и Θ_2 можно вычислить из системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\Theta_1}{\Theta_2 + r_n} = q_n; \\ \frac{\Theta_1}{\Theta_2 + r_m} = q_m, \end{cases} \quad (2.10)$$

где q_n и q_m – известные достоверные концентрации примеси в почве на расстоянии r_n и r_m соответственно от линии действия источника. Для оценки параметров регрессии (2.3) необходимо использовать данные наблюдений в двух точках местности (опорные точки). В этом случае остальные точки измерения позволяют провести контроль соответствия расчета наблюдениям. Исходя из системы (2.10), наиболее информативны опорные точки, определяемые в соответствии с теорией оптимального эксперимента [Федоров, 1971]. Значимые отклонения измеренных концентраций от регрессионной зависимости в ту или иную сторону (кроме аналитической погрешности) могут быть объяснены влиянием посторонних источников загрязнения (другой физической природы) и локальными условиями релье-

ефа. По этой формуле можно рассчитать интегральное загрязнение на сравнительно небольшом удалении от источника (до 5 км), где, по нашим оценкам, доминирует накопление пыли.

Для автоматизации определения опорных точек, оценки параметров Θ_1 и Θ_2 , построения графиков, прогнозных расчетов нами написана специализированная компьютерная программа “Regress”. Ее алгоритм в автоматическом режиме выбирает две опорные точки по профилю путем перебора данных до достижения минимальной площади сегментов между измеренными и рассчитанными кривыми. Эта программа также допускает пользовательское изменение опорных точек или параметров Θ_1 и Θ_2 . С ее помощью рассчитывались оптимальные регрессионные кривые по всем профилям вокруг хвостохранилищ. Полученные значения концентраций помещали в пространственно привязанную базу данных ArcView 3.2 и обрабатывали по вышеописанному алгоритму.

Интерполяционные поверхности реклассифицированы в среде ArcView, определены площадь каждого интервала загрязнения и среднее значение концентрации элемента на этом интервале. Далее по формуле (2.2) рассчитывали количество металлов в верхних 10 см почвы (с учетом фоновых значений) по каждому интервалу и в сумме.

Следующий этап исследования – эта разработка математического алгоритма эолового массопереноса на основе известной интенсивности ветров по различным направлениям (розы ветров) с минимальным использованием опорных точек. Для этого следует перейти от модели линейного источника к точечному. Площадной источник представлен как совокупность точечных путем разбиения его на значимое число квадратов равной площади [Рапута и др., 1997; Коковкин и др., 1999]. Практически это было реализовано в среде ArcView с помощью автоматического разбиения пляжной зоны хвостохранилища на квадраты с заданной стороной (20 × 20 м) и вывода в таблицу x – y координат всех квадратов. По принципу суперпозиций концентрация примеси в какой-либо точке на прилегающей территории может быть вычислена по формуле

$$q(x, y, \lambda) = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_1 \cdot P \cdot \left(180^\circ + \arctg \frac{y_i}{x_i} \right)}{r_i^2} \cdot e^{-\frac{\lambda_2}{r_i}}, \quad (2.11)$$

где $q(x, y, \lambda)$ – концентрация примеси в почве от площадного источника; x, y – координаты произвольной точки местности; x_i, y_i – координаты центров квадратов, $r_i = \sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}$; $\bar{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2)$ – вектор оцениваемых параметров, $\lambda_2 = 2r_m$, r_m – расстояние, на котором достигается максимум приземной концентрации примеси, создаваемый источником высоты h ; λ_1 – величина, пропорциональная мощности точечного источника $\left(\lambda_1 = \frac{\mu \cdot Q}{2(n+1) \cdot k_1 \sqrt{\pi k_0}} \right)$; k_0 – коэффициент расширения факела в поперечном к ветру направлении; Q – средняя эмиссия пыли из заданного квадрата.

Используемые коэффициенты

Для более наглядного представления материала использовались следующие относительные коэффициенты:

➤ коэффициент распределения, равный логарифму отношения содержания металла в твердом веществе к таковому в сосуществующем растворе, $K_{\text{распр}} = \lg (Me_{\text{тв}}/Me_{\text{раств}})$ [Tessier et al., 1989]. Чем ниже значение $K_{\text{распр}}$, тем более мобилен элемент в данной системе. Для техногенных озер рассмотрены пары коэффициентов, т. е. отношений содержаний в твердом веществе донного осадка к таковым в поверхностной воде и иловых растворах;

➤ коэффициент загрязнения различных компонентов системы, $K_{\text{загр}} = \lg (C_{\text{Me(в пробе)}}/C_{\text{Me(в фоновой точке)}})$. Чем ниже значение $K_{\text{загр}}$, тем активнее идут процессы выщелачивания металлов на пути движения растворов через вещество отходов;

➤ степень накопления и концентрирования металлов растениями выражается через коэффициент относительной аккумуляции:

$$OA = Me_{\text{раст}}/Me_{\text{раствор}},$$

где $Me_{\text{раст}}$ – концентрация металла в растении (надземной или подземной его части); $Me_{\text{раствор}}$ – концентрация этого же металла в растворах, питающих растение: иловые растворы донных осадков в техногенных озерах или экспериментальные растворы. Коэффициент позволяет оценить, насколько интенсивно данный металл концентрируется в растении по сравнению со средой его обитания (в нашем случае – это иловые растворы донных осадков);

➤ акропетальный коэффициент, $AK = C_{\text{корни}}/C_{\text{листья}}$ в растениях, показывает уровень накопления металлов в корнях относительно листьев. С его помощью можно оценить действие барьера, находящегося в растениях на границе между подземной и надземной частями.

Предельно допустимые концентрации

Целесообразно привести значения предельно допустимых концентраций металлов в почвах и водоемах, с которыми в дальнейшем будем сравнивать существующие уровни загрязнения территорий (табл. 2.4). Нормирование количества металлов в точках опробования по содержанию в фоновой точке дает относительное превышение концентраций, в то время как сравнение концентрации металла в воде

Таблица 2.4

Предельно допустимые концентрации элементов [Иванов, 1996]

ПДК	Zn _{III}	Pb _I	Cu _{II}	Cd	As _I	Co _{II}	Ni _{III}
Для почв, г/т (валовые содержания)	55	32	33		2	20	20
Для почв, г/т (подвижная форма)	3	6	3		—	5	4
Для воды водоемов, мг/л			0,1*	0,01*	0,05*		

Примечание. Индексом обозначен класс опасности элемента (I–III).

* Рассчитано по Г.П. Беспятову и др. [1975].

Формулы минералов

Минерал	Формула	Минерал	Формула
Алунит	$KAl_2(SO_4)_2(OH)_6$	Лангит	$Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$
Ангидрит	$CaSO_4$	Ларнакит	$PbO \cdot PbSO_4$
Англезит	$PbSO_4$	Лаурионит	$PbOHCl$
Антлерит	$Cu_3(OH)_4SO_4$	Маггемит	Fe_2O_3
Арагонит	$CaCO_3$	Магнетит	Fe_2O_4
Атакамит	$Cu_2(OH)_3Cl$	Мелантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Барит	$BaSO_4$	Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Басалуминит	$Al_4(OH)_{10}SO_4$	Нантокит	$CuCl$
Бёмит	$AlOOH$	Пирит	FeS_2
Бианкит	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	Пиролюзит	MnO_2
Брошантит	$Cu_4(OH)_6SO_4$	Сидерит	$FeCO_3$
Галенит	PbS	Смитсонит	$ZnCO_3$
Гематит	Fe_2O_3	Сфалерит	ZnS
Гетит	$FeOOH$	Теннантит-тетраэдрит	$(Cu, Ag)_{10}(Fe, Zn)_2(As, Sb)_6S_{13}$
Гиббсит	$Al(OH)_3$	Тенардит	Na_2SO_4
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Тенорит	CuO
Госларит	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Урбанит	$AlOHHSO_4$
Диаспор	$AlOOH$	Ферригидрит	$Fe(OH)_3$
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	Халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Кальцит	$CaCO_3$	Халькозин	Cu_2S
Куприт	Cu_2O	Церуссит	$PbCO_3$
Куприферрит	$CuFe_2O_4$	Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Купроферрит	$CuFeO_2$		

реки с ПДК показывает реально существующую опасность или отсутствие ее. Расхождения в цифрах для отдельных элементов, видимо, связаны с периодическим пересмотром этих значений по мере выявления токсических свойств металлов или их различных форм.

Формулы минералов как первичных, составляющих барит-полиметаллические руды Салаирских месторождений, так и вторичных, образованных еще в зоне окисления в природных условиях, а также за период хранения отходов, приведены в табл. 2.5.

* * *

Применение комплексного подхода к изучению Салаирских хвостохранилищ, включающего широкий спектр методов получения фактического материала и теоретического моделирования, позволило дать реальную оценку состояния хвостохранилищ и сделать прогноз их развития на будущее.

Глава 3

ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОЗЕР

Гидроотвалы хвостохранилищ, возникающие в процессе складирования отходов обогащения – это подвижная система, в которой превращение вещества (фракционирование материала, перекристаллизация минералов, выщелачивание – осаждение металлов и т. д.) происходит в реальном, а не в геологическом времени, чему способствуют изначально химически активная среда, высокая концентрация сульфидов по сравнению с природными рудными телами и большая удельная поверхность зерен. Это позволяет рассматривать гидроотвалы как природные модели для исследования современных окислительных процессов. При этом гидроотвалы с течением времени трансформируются в своеобразные техногенные озера, в которых на фоне химических процессов растворения – осаждения вещества происходят биогенные преобразования: появление планктона, зарастание мелководных частей растительностью, накопление естественного донного осадка, обогащенного органикой. Сочетание этих основных процессов и определяет особенности эволюции гидроотвалов и превращения их в техногенные озера, включенные в цепь природных систем. Мы считаем правомочным называть техногенным озером гидроотвал, образующийся над поверхностью твердой части хвостов, поскольку во всем его объеме (законсервированные, “старые” хвостохранилища) либо в некоторой, удаленной от пульпопровода, части (действующие хранилища) активно идут гидрогеохимические природные процессы.

Особенности взаимодействий в системе поверхностная вода – донные осадки – иловые растворы определяют, во-первых, уровень концентраций тяжелых металлов в растворах, во-вторых – их дальнейшую судьбу, т. е. условия миграции, связывания и осаждения. Донный осадок техногенных озер не является “осадком” в классическом понимании этого термина. За очень короткий период существования образующихся техногенных озер (несколько десятков лет) вещество, слагающее их дно, формируется не из осаждающихся природных частиц (хотя этот процесс и имеет место, но доля собственно “осадка” крайне мала), она накапливается намывным процессом, в результате гранулометрического и механического фракционирования твердой части поступающей в хранилище пульпы. Донным осадком техногенных озер будем называть верхнюю часть твердого вещества отходов (10 см), находящуюся под водой гидроотвала и активно с ним взаимодействующую. Под термином “поровая вода донного осадка” следует понимать, по П.А. Крюкову [1971], “иловые растворы”, т. е. воду, связанную с твердой фазой только поверхностными силами капиллярного и коллоидного характера: они образуют пленки вокруг твердых частиц, заполняют микропоры и трещины, удерживаются в гелях глин и орга-

нических компонентов. Никакая химически связанная вода, в том числе кристаллогидратная, не входит в состав этих растворов. В дальнейшем иловыми растворами будем называть растворы, сосуществующие с твердым веществом донных осадков в техногенных озерах, а поровыми водами – растворы, заполняющие поровое пространство в насыпных отвалах, частично затопленных или осушенных частях хранилищ. Поверхностная вода – это вода техногенных озер, главным образом ее поверхностный слой (0,3–0,5 м от раздела воздух–вода).

Геохимические особенности системы поверхностная вода–донные осадки–иловые растворы отражают результаты преобразования вещества, начиная от попадания отходов в хранилище до накопления естественного донного осадка и самоочищения водоема. Полученные данные показывают, что в иловых растворах накапливаются растворенные формы металлов (табл. 3.1), превышающие их содержание в воде озер в сотни раз [Айриянц, 1999]. Иловые растворы донных осадков могут считаться наиболее важным компонентом техногенных озер, с одной стороны, в качестве показателя состояния хвостохранилища [Bortnikova et al., 1999b], а с другой – как основного поставщика растворенных форм металлов (через дренаж, водную растительность, капиллярный подъем).

Формирование техногенного озера начинается с поступления пульпы в хранилище, некоторого механического отстаивания и гранулометрического фракционирования твердой фазы и образования системы свободная вода–донные осадки–иловые растворы. После этого изменение вещества идет под действием как техногенных, так и природных факторов. Первоначально донный осадок техногенных озер представляет собой илистую фракцию поступающей пульпы. Намывные хвостохранилища характеризуются неоднородностью отложений. Механогенез эйфельных песков приводит к образованию градационной слоистости и перераспределению вещества, заключающемуся в выдержанной слоистости, параллельной намываемым поверхностям. Причина ее формирования заложена в турбулентности взвесенесущего потока. При небольшой интенсивности намыва твердые частицы успевают избирательно отложиться, формируя микрослоистость, а при большой скорости укладываются хаотично [Тарасенко, 1998]. Определенную роль в образовании микрослоистости играют флотореагенты пульпы, способствующие переносу части сульфидов в виде пены и их последующему отложению не за счет гравитационного оседания, а в результате снижения мощности потока. Флотореагенты, присутствующие в технологических растворах, не позволяют осаждаться

Таблица 3.1

Балансовая оценка металлов в некоторых компонентах хвостохранилищ, кг

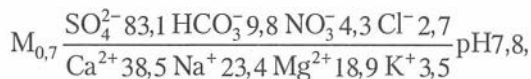
Хвостохранилище	Компонент	Pb	Cu	Zn	Cd
Салагаевский Лог	Твердое вещество	$4,2 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$13,5 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^5$
	Иловые растворы	4,7	790	$19,5 \cdot 10^3$	100
	Вода озера	3,5	15	160	0,9
Дюков Лог	Твердое вещество	$11,4 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^4$
	Иловые растворы	0,6	7,7	1600	2,8
	Вода техногенных озер	0,06	0,07	12	0,008

минеральным частицам в соответствии с закономерностями механического перемещения. Поэтому металлы в донном осадке распределяются хаотически неравномерно. Эта стадия довольно кратковременна, но существенно влияет на дальнейшие пути преобразования минералов. Рассмотрим изменение состава растворов на примере действующего хвостохранилища Салагаевский Лог и законсервированных Дюков Лог и Талмовские Пески.

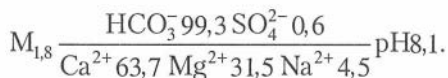
Салагаевское техногенное озеро

Состав пульпы. Твердая фаза в пульпе представлена зернами вмещающих пород и сульфидов. Как правило, состав твердой фазы полностью повторяет таковой поступающей на обогащение руды, за исключением 1–2 % извлеченных сульфидов. Минеральный и вещественный состав отходов обогащения Салаирского ГОКа рассмотрен ранее [Бортникова и др., 1996; Айриянц, 1999; Bortnikova et al., 1999a, b]. Состав жидкой части пульпы определяется процессами взаимодействия твердое–жидкое при обогащении руд (флотореагентов, выщелачивающих реагентов – цианидов, аммиачных растворов и т. д.). Для каждого из них характерны основные реакции, определяющие дальнейшее направление процессов изменения вещества [Абрамов, 1993; Изюитко, 1997]. Общий валовой химический состав жидкой фазы поступающей в хвостохранилище пульпы может быть выбран в качестве состава исходного модельного раствора.

По основному ионному составу раствор Салагаевской пульпы относится к сульфат-кальций-натриевому типу:



в отличие от состава воды в фоновой точке р. Малая Талмовая, относящейся к гидрокарбонат-кальциевому типу с более высокой минерализацией (за счет гидрокарбонатов) и значениями рН:



Анионный состав этого раствора в основном определяется сульфат-ионом SO_4^{2-} (до 500 мг/л). Молярная концентрация следующего по значимости гидрокарбонат-иона не превышает 13 % от SO_4^{2-} . Следует подчеркнуть, что растворы имеют нейтральную среду (7,8), свидетельствующую о том, что сульфат-ион связан не с окислением (H^+) в виде серной кислоты и продуктов ее диссоциации, а является комплексообразующим лигандом. В катионном составе раствора преобладает Ca (до 40 мг/л), а далее в порядке убывания присутствуют Na, Mg, NH_4 и K.

Доминирующие металлы (в микрокомпонентном составе) – это Zn и Cu (табл. 3.2). При флотационном обогащении в состав технологических растворов добавляют ксантогенат натрия и медный купорос, отсюда и повышенное содержание меди. По коэффициенту распределения в пульпе металлы можно разместить в следующий ряд: Cu (3,36) < Cd (3,47) < Zn (4,47) < Pb (4,75), что объясняется

Таблица 3.2

Содержания металлов в компонентах Салагаевского озера

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Фильтрат пульпы, мг/л					
Среднее, $n = 10$	0,14	0,025	0,11	0,013	0,045
Минимальное	0,026	0,005	0,045	0,00014	0,03
Максимальное	0,26	0,04	0,17	0,025	0,06
Стандартное отклонение	86,6	14,6	50	9,5	0,011
Твердое вещество, г/т					
Среднее, $n = 10$	4200	1400	160	12,4	2,78
Минимальное	2300	520	55	5,2	1,45
Максимальное	6100	3200	370	2	3,87
Стандартное отклонение	1570	1110	120	7,8	1,02
Донный осадок, г/т					
Среднее, $n = 13$	3470	570	210	9	3,80
Минимальное	64	18	10	0,2	2,17
Максимальное	5000	1000	300	21	7,16
Стандартное отклонение	1520	280	73	6,3	1,75
Вода озера, мг/л					
Среднее, $n = 32$	0,33	0,005	0,03	0,002	Н.о.
Минимальное	0,15	0,001	0,013	0,0013	»
Максимальное	0,52	0,012	0,059	0,0036	»
Стандартное отклонение	0,06	0,002	0,009	0,0004	—
Иловые растворы, мг/л					
Среднее, $n = 18$	3,3	0,003	0,2	0,01	2,4
Минимальное	0,3	0,0001	0,033	0,0002	0,13
Максимальное	10,3	0,011	0,6	0,06	12,3
Стандартное отклонение	3,06	0,003	0,17	0,01	4,8

Примечание. Здесь и далее н.о. – не обнаружено.

особенностями технологического процесса (добавкой растворимых соединений меди) и геохимическими свойствами отдельных металлов (высокая растворимость соединений цинка и кадмия в сульфатной среде и, наоборот, – инертность свинца). На круговых диаграммах (рис. 3.1) видно, что в растворе по сравнению с твердым веществом доля Cu и Zn резко возрастает, а Fe – падает.

Результаты расчетов насыщенности исходных растворов по отношению к различным минеральным фазам показали, что они близки к равновесным с водным оксидом железа – ферригидритом (рис. 3.2). Среди химических форм нахождения макро- и микрокомпонентов преобладают: для Fe^{3+} и Cu^{2+} – гидроксокомплексы (до 80 % от их общего содержания), для Ca^{2+} и Cd^{2+} – аква-ионы, Zn присутствует в трех основных формах – аква-ион, сульфатный и карбонатный комплексы. Соединения свинца в растворах этого состава имеют низкую растворимость.

Рис. 3.1. Долевое распределение металлов в пульпе хвостохранилища Салагаевский Лог.

Здесь и далее: в круговых диаграммах опущены процентные доли, составляющие <0,5 %.

Донные осадки озера по сравнению с веществом отходов, в общем, имеют тот же состав, несколько более высокое содержание железа, глинозема, но ниже CaO и BaO (табл. 3.3). Потери при прокаливании происходят за счет сгорания органического вещества. Оказалось, что по сравнению с хвостовыми песками в донных осадках возрастает доля органической составляющей. Вместе с тем гравитационное осаждение более тяжелых зерен приводит к некоторому обеднению верхней части донных осадков металлами по сравнению с поступающей пульпой (см. табл. 3.3).

Необходимо отметить существенное различие в содержаниях металлов в разных частях озера. По валовым содержаниям разброс достигает 1,5 порядка. Вследствие хаотичного оседания частиц какую-либо определенную закономерность в распределении металлов в донных осадках обнаружить трудно. Резкое снижение концентраций металлов происходит в верхней части донного осадка в заросшей макрофитами части озера, где высока доля естественной составляющей – детритового материала.

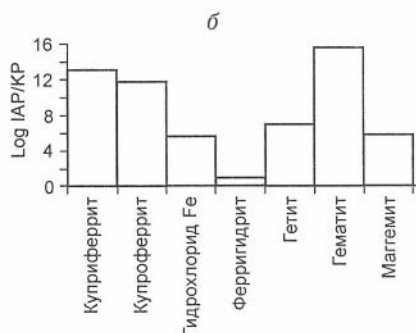
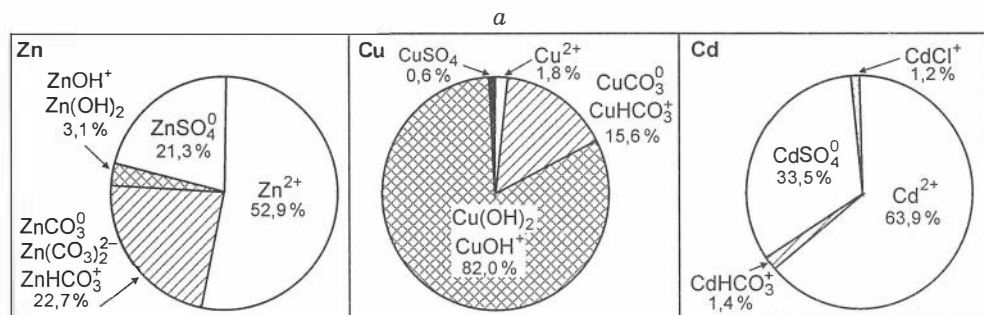
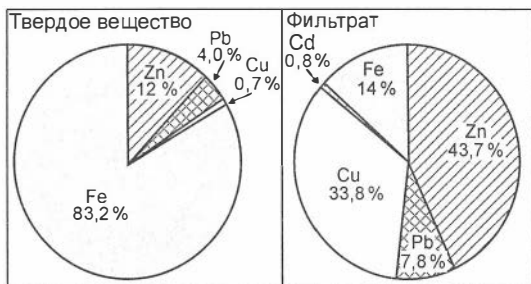


Рис. 3.2. Химические формы нахождения металлов в фильтрате пульпы хвостохранилища Салагаевский Лог (а) и равновесные твердые фазы (б).

Таблица 3.3
Силикатный состав хвостовых песков и донных осадков хранилища Салагаевский Лог, %

Статистические параметры	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	П.п.п.	Сумма
Хвостовые пески, поверхность (n = 10)													
Среднее	64,14	0,15	5,06	3,19	0,17	2,12	3,68	0,54	0,99	0,084	9,42	4,69	96,37
Минимальное	61,6	0,14	4,2	2,67	0,15	2,0	2,9	0,4	0,78	0,07	7	4,28	
Максимальное	67,4	0,17	6,7	4,8	0,19	2,3	4,6	0,61	1,4	0,11	11,2	5	
Стандартное отклонение	1,70	0,01	0,97	0,79	0,01	0,12	0,53	0,07	0,26	0,02	1,56	0,25	
Донные осадки озера (n = 5)													
Среднее	68,36	0,65	9,45	4,24	0,18	2,06	2,52	1,29	1,55	0,10	4,04	5,50	99,94
Минимальное	66,36	0,25	6,12	3,78	0,121	1,53	1,4	0,68	0,92	0,072	0,058	4,92	
Максимальное	70,26	1,03	12,4	4,67	0,23	2,56	3,7	2,21	2,04	0,13	8,58	6,49	
Стандартное отклонение	1,60	0,44	3,10	0,47	0,05	0,57	1,25	0,66	0,57	0,03	4,60	0,7	

При разделении различных форм нахождения металлов ступенчатым выщелачиванием водорастворимые фазы обнаружены только для цинка (табл. 3.4). Причем содержания водорастворимых соединений цинка изменчивы: от 0,01 (СК-1/1) до 34,2 г/т (СК-1/2), что составляет 0,02 и 5,9 % соответственно от валового содержания цинка в пробе. Проба СК-1 представляет особый интерес, поскольку взята в заросшей части озера с глубины ~20 см, где преобладает хвостовой песок, но уже появляется в заметном количестве при отмирании растительности детрит. Наблюдается обеднение СК-1/1 металлами. Процесс извлечения металлов из донного осадка растениями настолько мощный, что влияет на общую картину распределения их валовых содержаний: прежде всего Zn и Cd; в меньшей степени Pb и Cu. Резко повышается подвижность металлов непосредственно в детритовом материале донного осадка – в нем существенно выше содержание и доля подвижных форм (все три типа вытяжек), чем в нижележащем хвостовом песке.

Формы металлов, подвижные в слабокислой среде (обменные), содержатся в большем количестве (см. табл. 3.4). Особенно высока доля обменных форм цинка. Для свинца практически не обнаружено ни водорастворимых, ни обменных форм. В пробе СК-1/1 по-прежнему минимально содержание подвижных форм не только цинка, но и меди, а в вышележащем материале доля подвижных форм возрастает. Это подтверждается многочисленными наблюдениями в техногенных озерах разного возраста.

Поверхностная вода Салагаевского озера по составу немногим отличается от фильтрата пульпы: в ней за-

Таблица 3.4

**Содержание и доля водорастворимых (W) и обменных (S) форм металлов
в донном осадке Салагаевского озера**

Проба	Zn			Cu		Cd	
	Общее, г/г	Zn _W , %	Zn _S , %	Общее, г/г	Cu _S , %	Общее, г/г	Cd _S , %
Стех-1	3326	0,01	3,0	200	7,4	12,6	8,7
Стех-2	4396	0,16	2,3	239	6,2	15,4	7,1
СК-2	3802	0,004	7,1	292	14,7	14,3	21,7
СК-1/1	64	0,02	1,5	10	4	0,25	—
СК-1/2	580	5,9	25,9	16	9,4	3,8	18,2
СК-3	5000	0,006	6,6	254	21	20,6	17

метно увеличивается жесткость, содержание Na и K, видимо, за счет поступления этих элементов в раствор при выщелачивании жильной массы:

$$M_{1,2} \frac{SO_4^{2-} 73,2 \text{ Cl}^- 14,1 \text{ HCO}_3^- 11,7 \text{ NO}_3^- 1,0}{Ca^{2+} 58,7 \text{ Mg}^{2+} 23,5 \text{ Na}^+ 14,1 \text{ K}^+ 2,0} pH 7,3.$$

Следует обратить внимание на снижение значений pH, что играет основную роль при увеличении подвижности металлов.

Концентрация Zn возрастает примерно в 2,5 раза, а Pb, Cu и Cd снижается в воде озера по сравнению с раствором пульпы (см. табл. 3.2). Очевидно, этот факт мог бы быть весомым аргументом при оценке экогеохимической обстановки в хвостохранилище – очевидна тенденция очищения воды гидроотвала от металлов. Тем не менее нужно отметить формы нахождения металлов в растворе.

Если Fe и Cu по-прежнему находятся в виде гидроксокомплексов (рис. 3.3), то химические формы остальных металлов в растворе несколько изменяются. Для

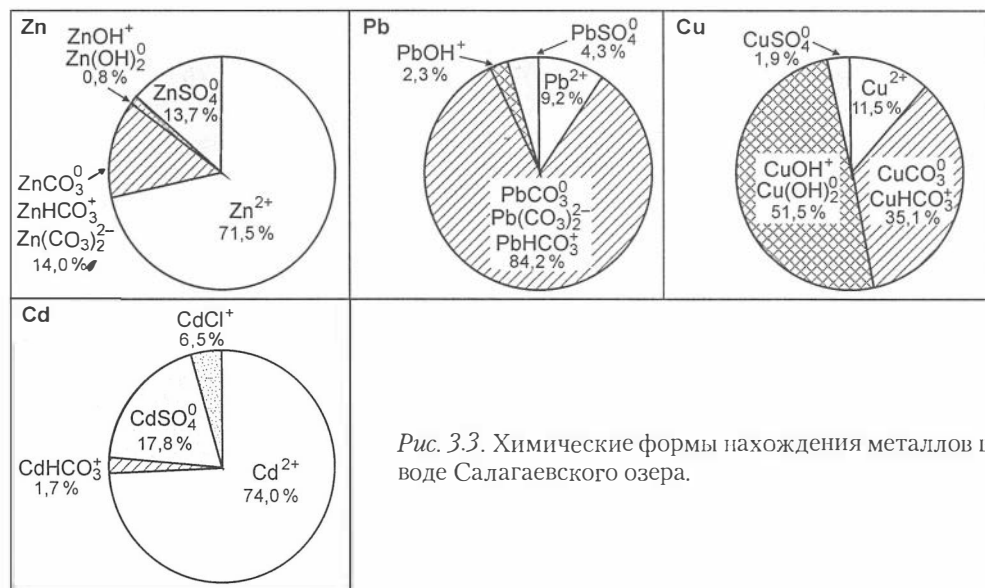


Рис. 3.3. Химические формы нахождения металлов в воде Салагаевского озера.

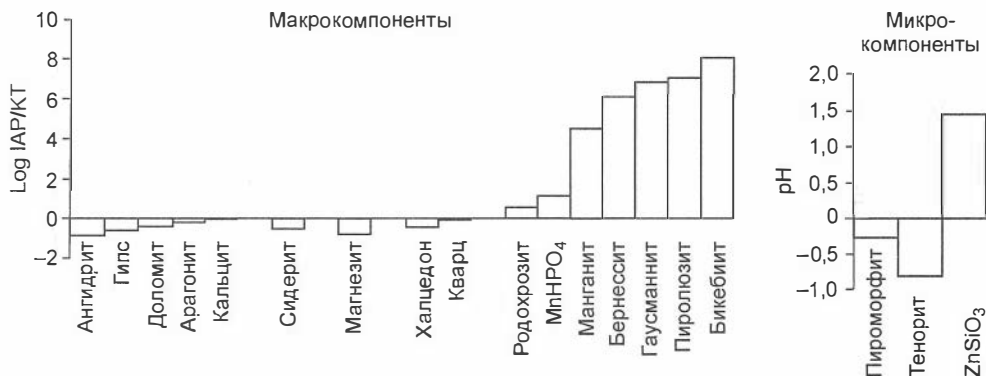


Рис. 3.4. Равновесные твердые фазы в воде Салагаевского озера.

Zn и Cd доля их аква-ионов повышается (до 71,5 и 74 % соответственно) за счет снижения доли комплексных соединений; находящийся в растворе Pb большей частью образует карбонатные и гидрокарбонатные комплексы (84,2 %). Пересыщение воды озера по отношению к ряду минеральных фаз (рис. 3.4) указывает на то, что при таком составе растворов уже вполне возможно образование взвешенных частиц карбонатов: кальцита, магнезита, сидерита и оксидных соединений марганца (бернессита и пирролюзита) с постепенным выводом формирующейся взвеси в донный осадок. В воде этого состава концентрация растворенных Zn и Cu контролируется растворимостью их карбонатных соединений.

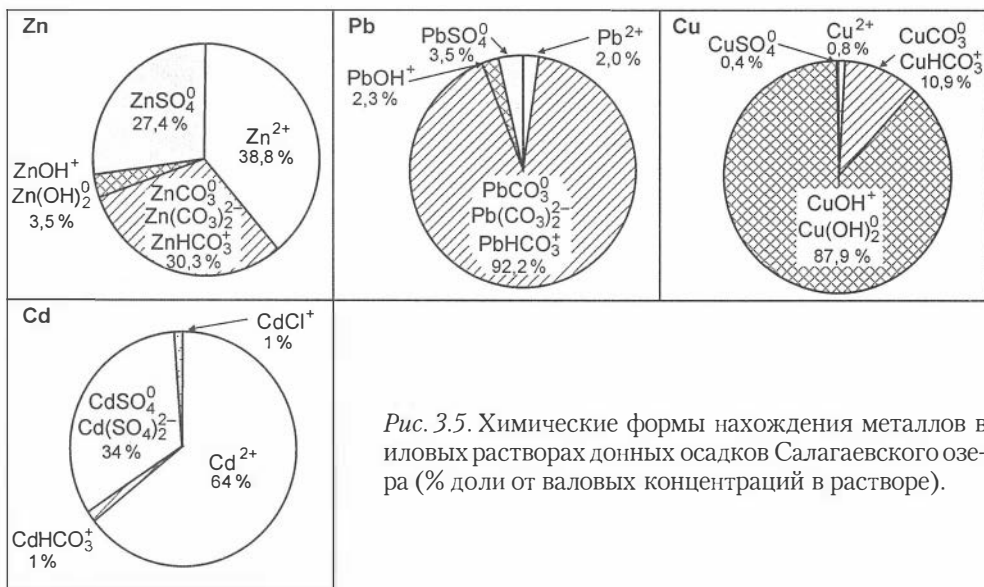


Рис. 3.5. Химические формы нахождения металлов в иловых растворах донных осадков Салагаевского озера (% доли от валовых концентраций в растворе).

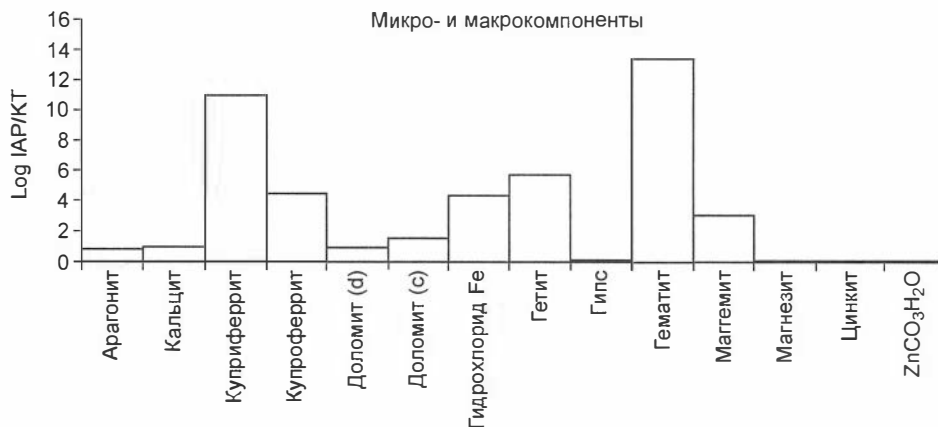


Рис. 3.6. Твердые фазы металлов, по отношению к которым наступает пересыщение в иловых растворах.

В иловых растворах донных осадков, по сравнению с поверхностной водой, основной ионный состав изменяется за счет увеличения содержания сульфат-иона почти на порядок, остальные компоненты содержатся в сопоставимых количествах (см. формулу Курлова):

$$M_{3,4} \frac{SO_4^{2-} 91,7 \text{ HCO}_3^- 4,4 \text{ Cl}^- 3,9}{Ca^{2+} 55,2 \text{ Mg}^{2+} 33,8 \text{ Na}^+ 9,3 \text{ K}^+ 1,6} pH 8,06.$$

В целом содержания Zn и Cd на порядок и более выше, чем в поверхностной воде, содержание Cu в среднем увеличивается в 6 раз, а концентрация Pb в растворе становится несколько ниже. Так проявляется циклическая миграция металлов в техногенном озере.

Преобладает в иловых растворах Zn (до 10 300 мкг/л, см. табл. 3.2). Основные химические формы нахождения в порядке убывания – Zn_{aq}^{2+} , $ZnCO_4^0$, $ZnCO_3^0$ (рис. 3.5). Концентрация Cd варьирует от 0,02 (проба 13/1) до 58 мкг/л (проба 31/5). Преимущественная форма его нахождения Cd^{2+} . Следующая по значимости форма – сульфатные комплексы; доля гидрокарбонатных соединений ($CdHCO_3^+$) составляет 1 %. Растворы насыщены по отношению к смитсониту $ZnCO_3$ и его одноводному аналогу (рис. 3.6). Основной растворенной формой Cu(II) и Fe(III) по-прежнему являются их нейтральные гидроксокомплексы, иловые растворы пересыщены по отношению к их оксидам и гидроксидам (купроферрит, гетит, гематит). Для природных вод отмечено [Линник, Набиванец, 1986], что высокое сродство свинца к природным сорбентам – одна из причин низкого его содержания в иловых водах донных отложений водоемов, для большинства из них он в растворенном состоянии не определен [Манихин и др., 1979]. Концентрации Pb в растворе по сравнению с Cd чрезвычайно низки (0,5–2,2 мкг/л); $PbCO_3^0$ – основной комплекс в растворе.

Хвостохранилище Дюков Лог

Поскольку Дюков Лог – законсервированное с 1975 г. хранилище, геохимические процессы в нем идут без пополнения промышленными стоками. Внешнее воздействие осуществляется при попадании атмосферных осадков, естественного дренажа и т. д.

Основной состав **донных осадков** в озерах Дюкова Лога отражает как особенности состава складированных отходов (руд зоны окисления), так и последующие процессы накопления естественного вещества (табл. 3.5).

Низкие концентрации SiO_2 , CaO , MnO и высокие барита и глиноземной составляющей относятся к особенностям добываемых руд, а высокое количество органического вещества – П.п.п. (выше, чем в донных осадках Салагаевского озера на 2,7 %, но ниже, чем в фоновой точке, см. табл. 3.3, 3.5; рис. 3.7) – являются результатом длительного поступления детритового материала. Иными словами, донный осадок в озерах Дюкова Лога начинает приближаться по основному составу к природному осадку за счет естественного формирования.

Содержания всех типоморфных металлов в донных осадках Дюкова Лога заметно выше, чем в Салагаевском, очевидно, за счет изначально более высоких их концентраций в отходах. Особенно это заметно для Pb и Cu (в 8 и 5 раз соответственно). Также наблюдается устойчивое повышение содержаний Zn , Cu , Cd в южном озере по сравнению с северным, и еще более – в колодце, т. е. по пути движения дренажа (рис. 3.8).

По сравнению с северным, в южном озере повышается доля водорастворимых форм Zn и Pb (табл. 3.6), Cd – понижается, водорастворимые соединения Cu находятся в количествах ниже предела обнаружения. В колодце-отстойнике установлено низкое содержание водорастворимых форм Zn , а Pb и Cd не обнаружено.

Для осадков южного озера характерно высокое содержание гумусового вещества. Нужно отметить, что водные вытяжки проб ДК-1 и ДК-2 при экстракции приобретают слабокислую среду (pH снижается до ~4) слабосорбированных форм, а

Таблица 3.5

Силикатный состав донных осадков озер хвостохранилища Дюков Лог, %

Статистические параметры	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO
Среднее	52,15	0,41	16,54	5,42	0,05	1,08
Минимальное	47,06	0,277	15,36	4,4	0,036	0,73
Максимальное	58,6	0,643	18,71	7,16	0,08	1,53
Стандартное отклонение	4,84	0,15	1,30	1,07	0,02	0,30

Окончание таблицы 3.5

Статистические параметры	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Ba	П.п.п.	Сумма
Среднее	0,78	0,85	3,01	0,17	11,03	8,18	99,67
Минимальное	0,26	0,7	2,41	0,135	2,0	5,82	
Максимальное	1,36	1,46	3,83	0,193	14,47	10,33	
Стандартное отклонение	0,50	0,34	0,62	0,02	5,11	1,74	

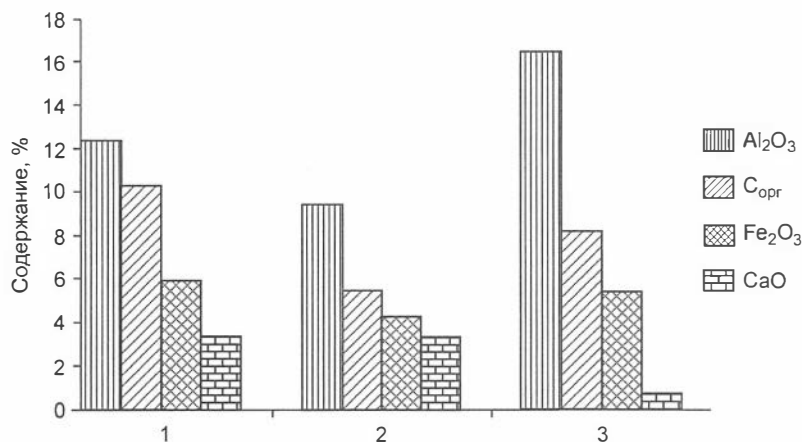


Рис. 3.7. Макрокомпонентный состав донных осадков:

1 – фоновая точка; 2 – Салагаевское озеро; 3 – Дюков Лог.

вследствие этого, возможно, часть фракции попадает в разряд водорастворимых. Следовательно, значительно увеличиваются содержания Zn и Pb во фракции водорастворимой формы. Известный факт наиболее сильной из рассмотренных металлов сорбции меди органическим веществом объясняет ее отсутствие в водорастворимой форме.

Тем не менее может быть отмечена общая тенденция, свидетельствующая о том, что процентная доля водорастворимых форм металлов (особенно для Zn и Pb) в следующем по пути дренажа озере (южном) выше, чем доля сорбированных форм в предыдущем (северном). Далее на примере Cu и Cd показано, как резко доля водорастворимых форм возрастает в наиболее старом хвостохранилище Талмовские Пески. Все это доказывает закономерную смену форм нахождения металлов в твердом веществе и изменение в сторону накопления именно мобильных, неустойчивых соединений.

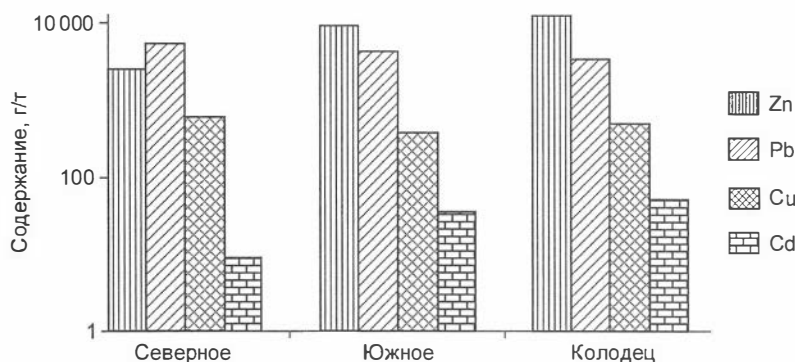


Рис. 3.8. Изменение содержаний металлов в донных осадках озер Дюкова Лога.

Таблица 3.6

Содержание и доля водорастворимых (W) и обменных (S) форм металлов в донных осадках озер хвостохранилища Дюков Лога

Проба	Zn			Pb			Cu			Cd		
	Общее, г/г	Zn _W , %	Zn _S , %	Общее, г/г	Pb _W , %	Pb _S , %	Общее, г/г	Cu _W , %	Cu _S , %	Общее, г/г	Cd _W , %	Cd _S , %
ДК-3	3200	1,3	8,2	5900	0,02	0,14	310	0,11	20,6	14,3	1,4	23,1
ДЮ-2	2500	0,3	5,6	7250	0,01	0,2	650	0,03	16,3	10,9	Н.о.	20,2
ДЮ-3	2500	4,0	13,2	6380	0,05	0,11	440	0,09	30,4	11,4	7,0	29,8
ДК-1	11450	28,5	32,8	3450	0,16	0,03	360	Н.о.	1,4	49,7	0,4	0,6
ДК-2	7900	8,6	15,3	2400	0,13	0,02	290	»	6,0	22,7	0,7	4,8
ДК-кол	3600	0,13	11,5	980	Н.о.	Н.о.	570	0,05	17,6	13	Н.о.	27,0

Примечание. ДК-3, ДЮ-2, ДЮ-3 – донные осадки северного озера; ДК-1, ДК-2 – южного; ДК-кол – колодца.

Поверхностная вода озер. Состав воды озер Дюкова Лога неоднороден, что видно из сравнения основного ионного состава. (табл. 3.7). Поэтому довольно трудно сравнивать с составом воды Салагаевского озера, поскольку, например, содержание сульфатов изменяется более, чем на порядок, гидрокарбоната – в 5 раз, нитратов – на 3 порядка в трех озерах Дюкова Лога. Такие резкие колебания в составе воды законсервированного хранилища (казалось бы, довольно стабильной системы) наводят на мысль об активных процессах растворения-осаждения вещества, значение которых возрастает со временем. Концентрации металлов в растворах выше, чем в Салагаевском озере, главным образом за счет Zn (табл. 3.8). Контрастность в содержаниях металлов проявлена не только в процессе фильтрации, но и в вертикальной колонке водного столба, несмотря на небольшую глубину (табл. 3.9). В первом случае содержания Zn в растворе возрастают более чем на два порядка, Cu – в 3,6 раза, Cd – в 40 раз, а содержания Pb снижаются в 40 раз. Изменения в концентрациях по вертикали водного столба обнаруживают ту же тенденцию – если Zn, Cu, Cd заметно возрастают в придонном слое, то Pb – снижается.

Преимущественные химические формы нахождения металлов в растворах определяются ионным составом, Zn и Cd в основном присутствуют в виде аква-ионов и сульфатных комплексов, подвижность которых высока. Растворимость ZnSO₄ составляет 544 г/л [Голева, 1968], что и определяет широкие гидроореолы Zn. В колодце-отстойнике, расположенном на известняках (с содержанием в воде гидрокарбонат-иона 103 мг/л), активно осаждаются цинковые соединения, о чем свидетельствуют высокие содержания цинка в донных осадках, но и в растворе остаются довольно высокие его

Таблица 3.7

Состав воды озер хвостохранилища Дюков Лог, мг/л

Компонент	Вода озер		Колодец
	северного	южного	
pH	7,49	7,52	7,24
NH_4^+	21	0,001	1,8
PO_4	0,01	0,01	0,01
Ca^{2+}	92	92	112
Mg^{2+}	27	27	34
Na^+	2,53	5,3	0,9
K^+	7,41	0,0001	0,0001
HCO_3^-	24,4	54,9	103,7
Cl^-	1,35	1,24	0,32
F^-	Н.о.	0,001	0,76
SO_4^{2-}	63,36	681,6	993,6
SiO_2tot	0,001	0,001	0,001
NO_3^-	1,2	0,001	0,53

Таблица 3.8

Средние содержания металлов в отдельных озерах Дюкова Лога

Компоненты озер	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Северное озеро					
Вода, мг/л ($n = 5$)	0,11	0,14	0,016	0,0016	
Донный осадок, г/т ($n = 6$)	2400	5100	1100	8,43	3,72 %
Иловые растворы, мг/л ($n = 3$)	0,27	0,25	0,11	0,0002	4,11
Южное озеро					
Вода, мг/л ($n = 5$)	5,7	0,005	0,026	0,0076	
Донный осадок, г/т ($n = 6$)	8200	3900	1300	32,6	3,36 %
Иловые растворы, мг/л ($n = 3$)	1,3	0,008	0,10	0,02	14,1
Колодец					
Вода, мг/л ($n = 5$)	15,84	0,004	0,06	0,06	
Донный осадок, г/т ($n = 6$)	11840	3190	1580	49	4,02 %
Иловые растворы, мг/л ($n = 2$)	0,3	0,093	0,31	0,0002	1,37

Таблица 3.9

Содержания металлов в вертикальном водном столбе (Дюков Лог, колодец), мкг/л

Проба	Глубина, м	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
O-0	0	6600	6,8	20	57	50
O-1	1	7500	2,8	30	43	50
O-2	2	26 000	4,8	190	100	75

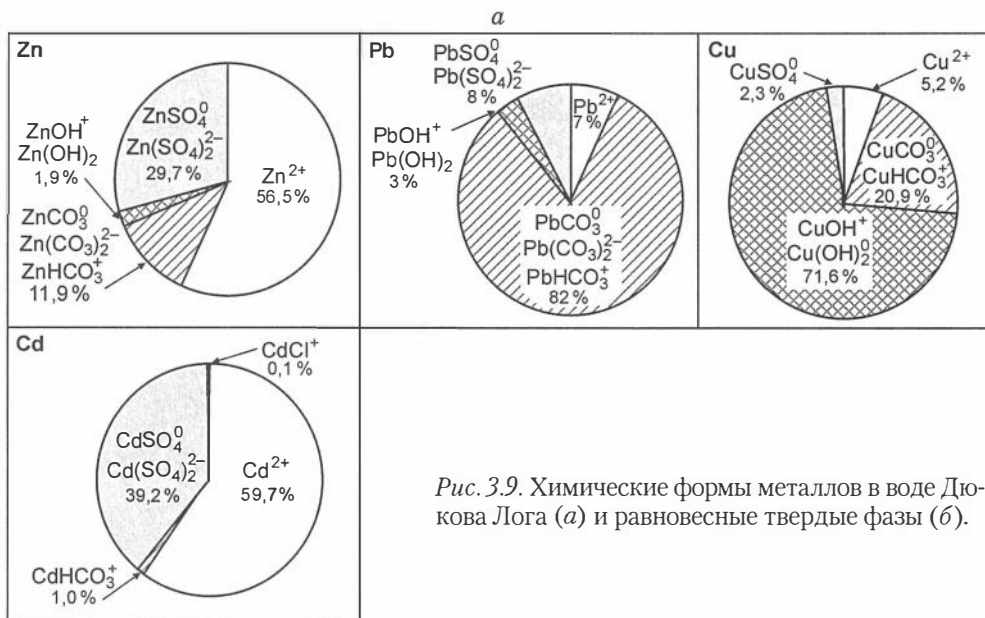
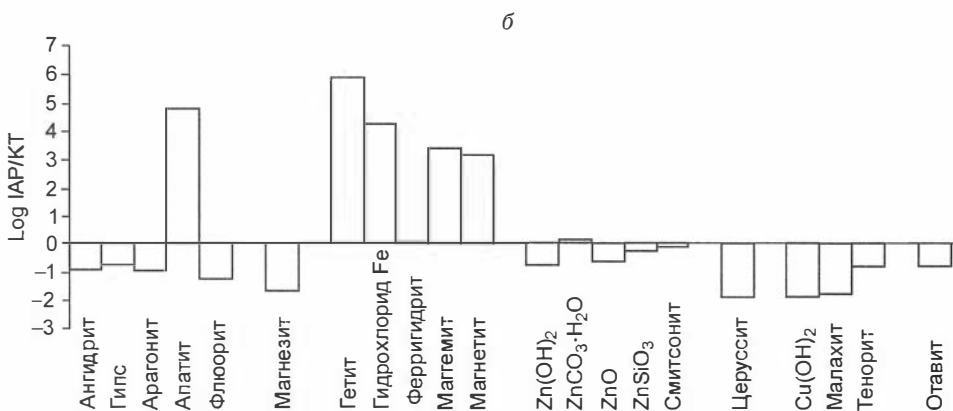


Рис. 3.9. Химические формы металлов в воде Дюкова Лога (а) и равновесные твердые фазы (б).



концентрации (до 26 мг/л). Медь и железо преимущественно находятся в виде гидрохсокомплексов, а для свинца характерны карбонатные и гидрокарбонатные комплексы (рис. 3.9). Растворы пересыщены по отношению к купроферриту, гетиту, маггемиту, гематиту, водному карбонату цинка.

В иловых растворах донных осадков озер Дюкова Лога содержание Zn довольно стабильное – 0,3 мг/л, лишь в одной пробе из южного озера его концентрация достигла 100 мг/л (табл. 3.10). Концентрации Pb варьируют от 0,009 до 0,5 мг/л, а содержания Cu изменяются незначительно. Характерно, что в иловых растворах устанавливаются высокие содержания Fe. Не исключено, что вследствие высокого содержания гумусового вещества в иловых растворах поддерживается низкий окислительный потенциал, а следовательно, Fe может быть устой-

Таблица 3.10

Содержания металлов в иловых растворах озер Дюкова Лога, мг/л

Проба	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
ДК-1	0,27	0,008	0,04	0,0003	5,76
ДК-2	100	0,009	0,17	0,04	22,5
ДК-3	0,32	0,48	0,11	0,0002	3,71
ДЮ-2	0,19	0,04	0,11	0,0003	0,22
ДЮ-3	0,29	0,21	0,12	0,0001	8,4

Таблица 3.11

Содержания металлов в компонентах техногенных озер, г/т

Компоненты озер	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Салагаевский Лог					
Вода озера, $n = 31$	0,32	0,005	0,03	0,002	0,01
Донный осадок, $n = 20$	4150	590	210	9	2,4 %
Иловые растворы, $n = 18$	3,3	0,003	0,2	0,01	2,4
Дюков Лог					
Вода озер, $n = 12$	7,6	0,06	0,04	0,03	0,93
Донный осадок, $n = 10$	4680	4640	1050	18,1	3,6 %
Иловые растворы, $n = 5$	20,2	0,15	0,11	0,008	8,1

чивым и в двухвалентной форме. Следует обратить внимание на распределение металлов между водой и иловыми растворами в колодце-отстойнике. В свободной воде содержания Zn гораздо выше, чем в иловых растворах, при этом они закономерно увеличиваются к придонному слою почти в 5 раз. Видимо, в этом небольшом водоеме, имеющем естественное дно (известняки), происходит осаждение Zn и Cd при подчиненной роли их десорбции из донных отложений. В целом, если исключить пробу из южного озера с экстремально высокими концентрациями Zn в растворе, то его содержания, а также Cu и Cd в иловых растворах озер Дюкова Лога оказываются ниже, чем в Салагаевском, что отражает установление некоторого равновесия в системе (табл. 3.11). Вместе с тем нельзя забывать, что в твердом веществе донного осадка доля подвижных (водорастворимых и обменных) форм металлов в Дюковом Логу существенно выше, чем в Салагаевском, и при воздействии сезонных потоков металлы могут легко переходить в растворы и выноситься за пределы техногенного тела.

Талмовские Пески

Хвостохранилище Талмовские Пески, как указывалось выше, расположено в русле р. Малая Талмовая. Большую часть летнего периода оно остается осушенным, лишь в паводок покрывается водой. Когда уровень воды понижается, на поверхности остаются небольшие водоемы и заводи, а остальная часть твердого ве-

Таблица 3.12

Содержания металлов в веществе хвостохранилища Талмовские Пески, г/т

Статистические параметры	Zn, %	Pb	Cu	Cd
Среднее, $n = 35$	0,85 (1,4)	1900 (0,1)	930 (3,2)	42,8 (4,0)
Максимальное	2,0 (23,9)	4100 (0,9)	3420 (35,0)	238 (56,0)
Минимальное	580 (0,004)	65 (0,001)	42 (0,005)	1,3 (0,014)
Стандартное отклонение	5030 (4,2)	1090 (0,14)	780 (8,9)	42,1 (11,0)

Примечание. В скобках – доли водорастворимых форм металла, %.

щества вновь находится в зоне аэрации. В результате этого воздух в сульфидсодержащей толще содержит кислород в обычной атмосферной пропорции, а зерна минералов покрываются водной пленкой. Следовательно, каждый годичный цикл система содержит достаточное количество как кислорода, так и воды, что отвечает требованиям наиболее эффективного окисления сульфидов. Визуально это выражается в формировании четкой слоистости, обычной для инфильтрационных метасоматических колонок, а на колеблющемся уровне полного обводнения пород образуется плотный слой типа “hardpan” [Blowes et al., 1991]. Результаты опробования хвостохранилищ по поверхности и до глубины 9 м показали значительный разброс в содержаниях компонентов по сравнению с Дюковым Логом (табл. 3.12). От хранилищ Салагаевский и Дюков Лога Талмовские Пески отличаются более высокими концентрациями Zn, Cu и Cd, а по содержанию Pb они занимают промежуточное положение. Дисперсия содержаний металлов настолько велика, что рассмотрение средних значений теряет смысл.

Продукты окисления сульфидов (в основном это пирит) накапливаются в поровой воде в виде гематита и сульфат-иона, входящего в состав сульфатных комплексов и вторичных минералов. Оказалось, что водорастворимые формы в веществе хвостов установлены для каждого из металлов (см. табл. 3.12). Наиболее высокие они для кадмия, достигают больше половины от его общего количества в пробе. Цинк и медь также активно образуют водорастворимые соединения, их максимальные количества составляют 24 и 35 % соответственно. Высокая доля подвижных форм металлов свидетельствует, с одной стороны, об интенсивных процессах растворения – переотложения их соединений внутри системы. С другой сто-

Таблица 3.13

Содержания металлов в поверхностной воде хвостохранилища Талмовские Пески, мкг/л

Статистические параметры	pH	Zn, мг/л	Pb	Cu	Cd	Fe, мг/л
Среднее, $n = 7$	6,09	306	790	3110	2022	29,2
Минимальное	4,5	98	15	64	410	5,1
Максимальное	7,56	580	1400	8100	5900	93,0
Стандартное отклонение	1,17	188	640	3470	2060	33,2

роны, инфильтрующиеся паводковые и атмосферные воды смешиваются с поровой водой, и объем воды, равный объему инфильтрации, уходит через толщу, вынося металлы в окружающую среду. В порах же (в иловых растворах) с каждым сезоном происходит накопление остаточных концентраций элементов. Естественно, что опробованные мелкие временные водоемы на поверхности песков не являются техногенным озером, как Салагаевский или Дюков Лога, но очень высокие содержания в них металлов наглядно отражают взаимодействие вод с интенсивно преобразованным веществом (табл. 3.13), содержащим, как указывалось ранее, большую часть подвижных форм металлов.

Растительность техногенных озер

Водная растительность в техногенных озерах появляется в наиболее удаленных от пульпопровода мелководных участках, примыкающих к естественным склонам долин. Водные растения, основным из которых является рогоз *Typha latifolia*, заполняют прибрежные части озер сплошным покровом, активно встраиваясь в биогеохимические процессы изменения вещества. В целом водная растительность – это мощный аккумулятор металлов, который извлекает их из донных осадков [Брукс, 1986]. В водной растительности, произрастающей в районах действия горно-обогатительных и металлургических предприятий, установлены высокие содержания металлов [Franzin, McFarlane, 1980; Les, Walker, 1984; Abdullan, Ireland, 1986; Mouvet et al., 1986], которые в наиболее загрязненных районах мира достигают нескольких процентов [Trollope, Evans, 1976].

Влияние водной растительности на процессы перераспределения металлов изучалось главным образом на примере рогоза как наиболее распространенного растения [Bortnikova et al., 1999b]. Поглощение металлов происходит настолько активно, что их концентрация в сухом веществе исследуемых растений существенно превышает содержание в иловых растворах и свободных водах, а по некоторым металлам – приближается к таковой в твердом веществе донного осадка, особенно в подземной части растений (рис. 3.10, а, б).

Степень накопления металлов растениями, выражаемая через относительную аккумуляцию ($OA = Me_{\text{раст}}/Me_{\text{пор. вода}}$), позволяет оценить возможность извлечения металлов растением из иловых растворов и концентрирования в какой-либо его части. Для рогоза из фоновой точки (верхнее течение р. Малая Талмовая) установлено, что максимально поглощаемый металл – это свинец, по сравнению с иловыми растворами его концентрация в растении выше в 1500 раз в надземной части и в 1200 раз – в подземной (рис. 3.11). Степень накопления в рогозе цинка, меди и кадмия не столь высокая, в надземной части она не более двух порядков, а в подземной части – несколько выше. Для рогоза техногенных озер степень накопления металлов еще выше, чем в незагрязненных участках. Следовательно, величина ОА более высокая для свинца, хотя его содержания в иловых растворах невелики. Возможно, помимо Pb из раствора растения поглощают этот металл в виде твердых частиц [Moore, Ramamoorthy, 1984]. Величина отношения Zn/Pb в растениях больше соответствует таковой в твердом веществе донного осадка, чем в поровой или поверхностной воде, что подтверждает это предположение.

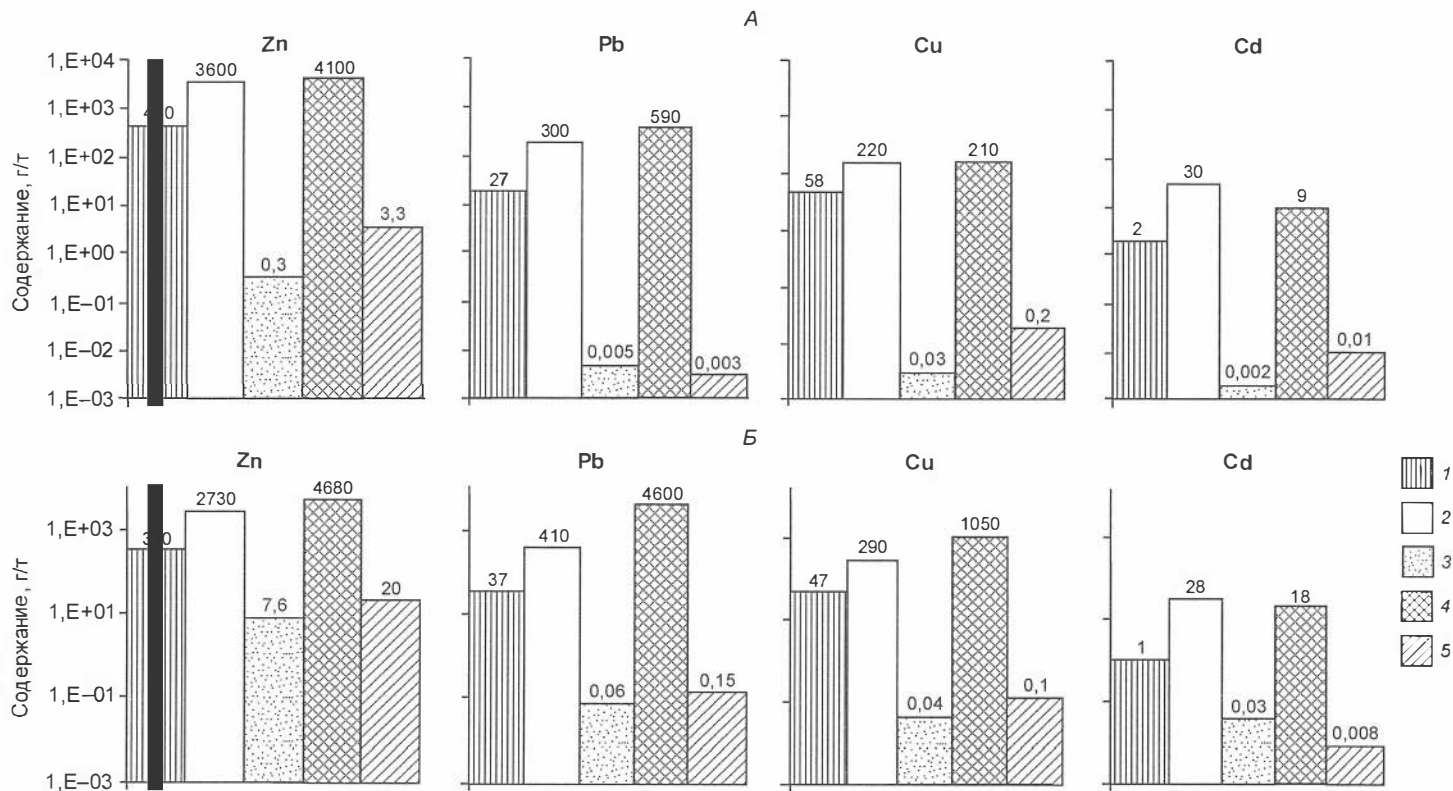


Рис. 3.10. Содержание металлов в растениях (рогоз *Typha latifolia*) в Салагаевском озере (А) и Дюковом Логу (Б), г/т: 1 – надземная часть; 2 – подземная часть; 3 – вода озера; 4 – донный осадок; 5 – поровая вода.

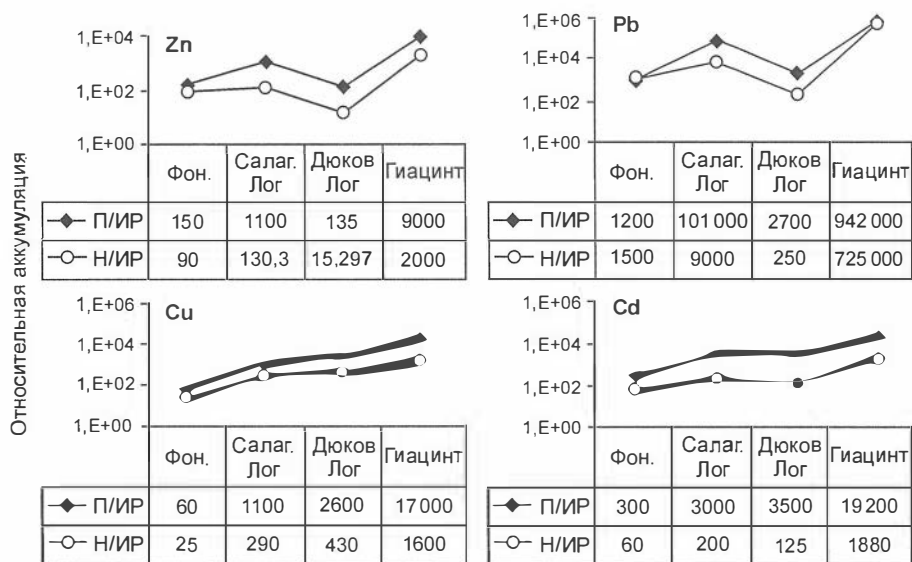


Рис. 3.11. Относительная аккумуляция (ОА) металлов в растительности.

$OA = C_{\text{Me(в растении)}} / C_{\text{Me(в среде обитания)}}$ П и Н – подземные и надземные части растений соответственно; ИР – иловые растворы донных осадков, в которых находятся растения. Для гиацинта среда обитания – экспериментальные растворы.

По сравнению с фоновыми содержаниями металлов в соответствующих частях растений (надземной и подземной) в рогозе техногенных озер в наибольшей степени накапливаются цинк (до 8300) и кадмий (до 113 г/т в сухом весе), что отражается в высоких значениях фактора концентрирования металлов (ФК – отношение концентрации металла в веществе техногенного озера к таковому в фоновой точке, табл. 3.14).

Величина фактора концентрирования цинка достигает 70 в подземных частях рогоза (Салагаевский Лог). Следует отметить, что и в надземных частях этот показатель довольно велик. Иными словами, в рогозе техногенных озер металлы накапливаются в десятки раз больше, чем это характерно для растений в природных условиях. Еще более высока величина фактора концентрирования для кадмия: она составляет 230–250 в подземной части и 40–90 – в надземной. Можно было ожидать ингибирование поглощения кадмия другими металлами, содержания которых в воде гораздо выше. Конкуренция с кадмием других металлов довольно вероятно при поглощении их растениями, но высокая подвижность этого металла в условиях техногенных озер позволяет накапливаться в растениях в значительно большей степени, чем другие металлы. Следует учесть, что и в компонентах среды обитания растений (воде озер, донных осадках, поровых водах) содержание Zn и Cd увеличивается больше, чем Cu и Pb.

Таблица 3.14

**Фактор концентрирования (ФК) металлов
в различных компонентах техногенных озер**

Компоненты озер	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Салагаевский Лог					
Надземная часть растений	14	1	12	90	8
Подземная часть растений	70	20	20	250	2
Вода озера	11	8	6	20	2
Донный осадок (твердое)	25	16	6	450	0,7
Иловые растворы	8	0,2	1	25	0,8
Дюков Лог					
Надземная часть растений	10	2	9	43	33
Подземная часть растений	50	26	24	230	4
Вода озера	250	100	8	300	190
Донный осадок (твердое)	30	130	30	900	1
Иловые растворы	60	12	0,6	20	3

Примечание. $ФК = C_{Me(в\ пробы)} / C_{Me(в\ фоновой\ точке)}$

При довольно заметной разнице в концентрациях металлов в воде и донном осадке в Салагаевском и озерах Дюкова Лога содержания этих металлов в растениях близки (см. рис. 3.10, а, б). Причем если в Дюковом Логу количество металлов в перечисленных компонентах больше, чем в Салагаевском, то в растениях наоборот – в Салагаевском озере рогоз накапливает более высокие концентрации металлов. Таким образом, по мере старения техногенного водоема накопление металлов растениями замедляется, и начинают активно работать защитные механизмы. Это подтверждается, во-первых, относительной аккумуляцией по сравнению с фоновой точкой, т. е. в рогозе Салагаевского озера она выше, а в рогозе Дюковых озер она снижается, а по цинку становится даже ниже (см. рис. 3.11). Во-вторых, близкая закономерность отмечена для разновозрастного рогоза из Салагаевского озера. Например, СК-2 – это растения, взятые в той части озера, где только-только начиналось зарастание мелководных частей, возраст этого рогоза не превышает 3 мес. По сравнению с рогозом из “старой” популяции (СК-1, рис. 3.12, а), в “молодом” рогозе более высокие концентрации свинца и меди (цинк и кадмий в молодом рогозе накапливаются гораздо меньше, как это отмечалось ранее для кадмия [Phillips, 1979]). Кроме того, имеется общая для всех металлов тенденция – проникание их в надземную часть значительно интенсивнее в “молодом” рогозе, чем в “старом” (см. рис. 3.12, б).

Результаты изучения распределения металлов в теле растения подтверждают известные ранее факты: основное количество металлов концентрируется в подземных частях и гораздо меньшее проникает в надземные. Наиболее ассимилируемые надземной частью растений – медь и цинк. В отношении них защитные барьеры внутри растений работают не так активно, как для свинца. В микроколи-

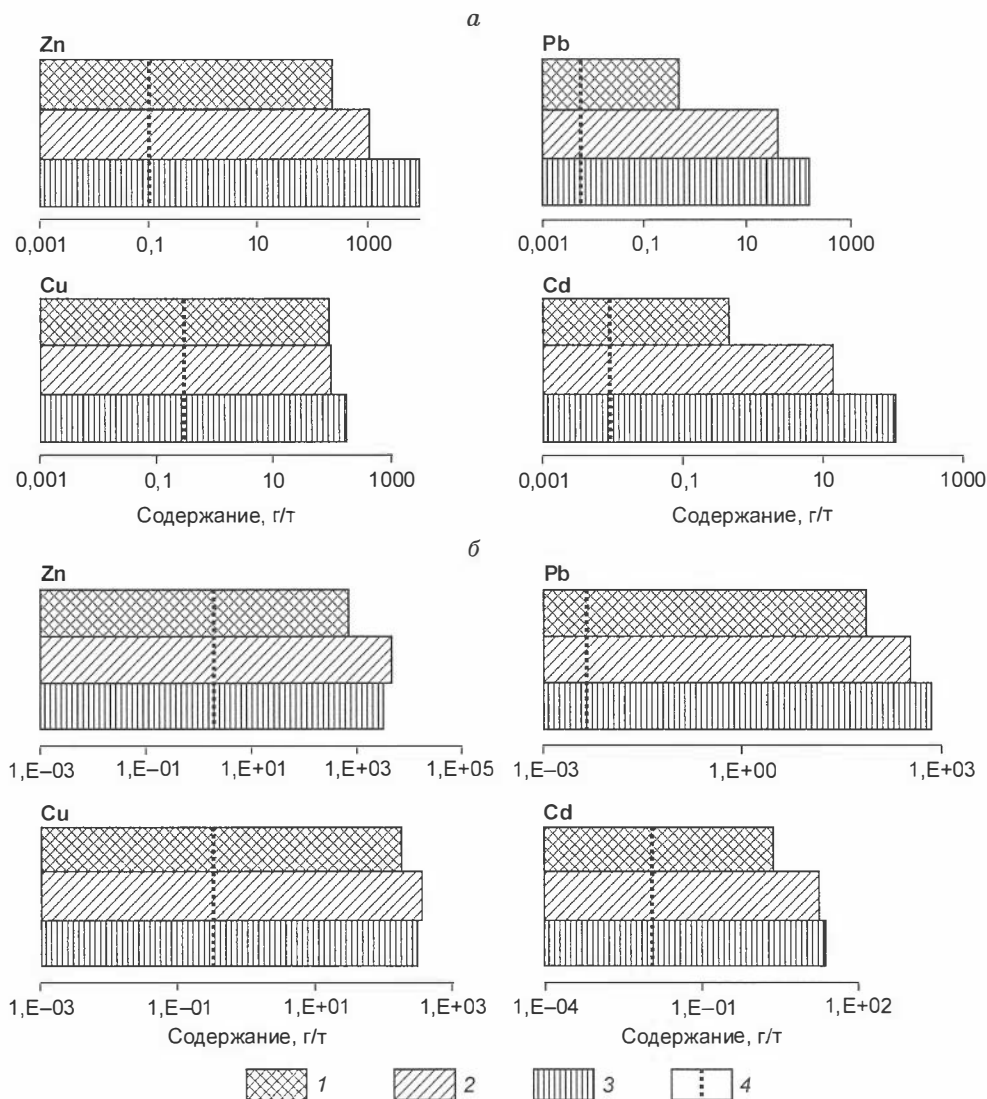


Рис. 3.12. Распределение металлов в рогозе *Typha latifolia* ("старая" (а) и "молодая" (б) популяции):

1 – листья; 2 – корневища; 3 – корешки; 4 – уровень содержания металла в иловых растворах.

чествах медь и цинк представляют собой элементы, необходимые для жизнедеятельности растений, их токсичное воздействие начинается с высоких концентраций. Но вместе с тем медь стоит на втором месте по токсичности после ртути [Moore, Ramamoorthy, 1984]. В надземные части исследуемого рогоза может попадать до 30 % меди от ее валового содержания в растении, как это установлено в

Таблица 3.15

**Доля металлов, концентрирующихся в разных частях растений,
% от валовых содержаний**

Проба	Часть растения	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
СК-1	Листья	2,4	0,2	27,0	0,3	9,4
	Корневища	11,4	20,1	27,0	11,0	21,7
	Корешки	86,2	79,6	45,9	88,7	69,0
СК-2	Листья	8,0	6,5	21,4	5,7	30,4
	Корневища	52,9	30,3	42,9	41,7	27,1
	Корешки	39,1	63,2	35,7	52,6	42,6
СК-3	Листья	11,0	0,2	10,0	1,6	14,6
	Корневища	33,1	5,1	61,7	21,8	53,0
	Корешки	55,9	94,7	28,3	76,6	32,5
ДК-3	Листья	4,7	10,3	2,1	0,2	2,5
	Корневища	26,8	27,5	5,8	0,6	10,2
	Корешки	68,5	62,3	92,0	99,2	87,3
ДК-1	Листья	11,6	17,4	29,7	2,3	66,4
	Корневища	37,5	10,2	28,8	39,7	11,7
	Корешки	50,9	72,3	41,4	58,0	21,9
ДК-2	Листья	5,5	0,7	27,0	0,3	75,3
	Корневища	22,9	55,0	12,7	16,8	20,3
	Корешки	71,5	44,3	60,3	82,9	4,4

рогозе из Дюкова Лога (табл. 3.15). Доля цинка в надземной части растений не превышает 12 %. Доли свинца и кадмия в надземных частях существенно ниже, хотя в отдельных случаях свинец тоже может проникать в листья в значительных количествах (до 17 % в Дюковом Логу).

Кроме рогоза в техногенных озерах присутствуют осока, хвощ и тина. Во всех без исключения, как укорененных, так и плавающих, видах зафиксировано высокое содержание металлов (табл. 3.16, 3.17). Водоросли активно поглощают Zn, Cu,

Таблица 3.16

Содержания металлов в тине (*Algal scum*) и длинной нитчатой водоросли (*Potamogetonaceae filiformis*) в нижнем течении р. Малая Талмовая и озерах хвостохранилища Дюков Лог, г/т в сухом весе

Место отбора	Zn	Pb	Cu	Cd
Тина				
Мал. Талмовая	63	0,1	140	0,01
Северное озеро	370	3	43	2
Колодец	30 000	390	3900	130
Длинная нитчатая водоросль				
Колодец	18 000	470	390	6

Таблица 3.17

**Содержания металлов в хвоще (*Equisetum fluviatе*)
из озер хвостохранилища Дюков Лог, г/т в сухом весе**

Проба	Часть растения	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
В фоновой точке	Надземная	26	0,89	39	0,084	18 000
	Подземная	670	100	250	0,67	13 000
Южное озеро						
ДЮ-1	Надземная	140	70	7,1	0,44	470
	Подземная	600	1060	13	3,1	16 600
	Стебель	290	100	16	1,3	410
	В целом	430	280	30	1,8	6400
ДЮ-3	Надземная	190	170	8	1,03	750
	Подземная	300	440	41	1,9	15 900
ДЮ/98	Надземная	2500	0,19	50	2,6	3300
	Подземная	6900	30	160	13	28 000
Колодец						
Д-кол	Надземная	1200	20	70	3	560
	Подземная	4800	190	560	30	10 000
Д-кол/99	Листья	390	25	12	2,2	320
	Стебель	1710	80	23	3,9	950
	Корни	3900	1080	270	20	37 100

меньше – Pb и Cd. Высокая степень концентрирования металлов водорослями происходит вследствие возможной их адсорбции на клеточной стенке [Rebhum, Ben-Amortz, 1984; Greene et al., 1986]. Экспериментально установлено быстрое поглощение водорослями металлов при их добавке в среду обитания [Горюнова и др., 1984]. Такие растения можно рассматривать в качестве естественных очистителей воды. В Канаде имеется успешный опыт очищения прудов-отстойников водной растительностью [Beckett et al., 1999]. Но следует оговориться, что при очистке воды водорослями необходимо планировать их обязательный сбор, удаление и захоронение, поскольку, как указывалось в предыдущих главах, растения, поглощая металлы, переводят их в более подвижное состояние. Для изучения использования растений в прикладном плане проведен лабораторный эксперимент канд. биол. наук С.Г. Вепревым (Институт цитологии и генетики СО РАН).

Лабораторный эксперимент

Высокая концентрирующая способность водных растений по отношению к тяжелым металлам позволяет использовать их в качестве эффективного биосорбента загрязняющих веществ из поверхностных вод. Укорененные растения трудноизвлекаемы из среды их обитания, а последствия их взаимодействия с иловыми растворами техногенных озер могут быть неоднозначны. Поэтому более удобны

неукорененные плавающие растения. Очень удачным представителем высшей водной растительности для очистки воды оказался гиацинт водяной – эйхорния отличная (*Eihornia grassies* Mort.). Это плавающее тропическое растение, его родина – Амазонка, отличающееся высокой продукционной способностью. Использование его в качестве очистителя воды дискутируется давно, лабораторные и производственные опыты свидетельствуют о высокой эффективности извлечения металлов (Sn, Hg, Ag, Co, Ni, Sr) этими растениями [Wolverton, McDonald, 1975, 1979; Cooley, 1979]. Исследованиями, проведенными в ЧССР [Лерцианова, 1984], показано, что концентрации Cr, Zn, Co, Cd, Ni снижаются в растворе и накапливаются в растениях, главным образом в корнях. В условиях Сибири водяной гиацинт уже используется как очиститель сточных вод Кудряшовского свиного комплекса (Новосибирск).

В первую фазу эксперимента растения помещали в раствор, моделирующий состав стоков из-под клинкеров Беловского завода (Кемеровская область). Емкость объемом 0,5 м³ (ванна из нержавеющей стали) заполняли растворами (9 л), собранными из дренажного ручья. При анализе этих растворов получены величины, близкие к расчетным. В основной ионный состав растворов входит вода, взя-

Таблица 3.18

Состав растворов в эксперименте, мг/л

Компонент	Содержание по датам опробования		
	09.03	12.03	14.03
pH	6	6	6,5
NH ₄ ⁺	27	25,88	34,68
Ca ²⁺	79,19	40,25	60,00
Mg ²⁺	30,02	25,02	32,02
Na ⁺	8,51	8,5	8,5
K ⁺	185,7	92,27	215,9
HCO ₃ ⁻	239,7	125,8	92,8
PO ₄ ³⁻	39,46	18,15	24,32
F ⁻	0,38	0,25	0,25
Cl ⁻	4,66	3,5	3,5
NO ₃ ⁻	269,27	133,71	179,17
SO ₄ ²⁻	268,39	350,8	522,45
Zn	3,5	0,65	2,4
Pb	1,6	0,1	0,1
Cu	2,6	0,12	0,33
Cd	0,027	0,0028	0,25
Fe	2,2	—	2
Mn	0,03	—	—

тая из водопровода, и питательный раствор (табл. 3.18). Наиболее значительно снизились в растворе концентрации свинца и меди (в 16 раз), причем основное уменьшение содержания меди установлено в первые сутки (пробы 1, 2, 3), а затем кривая выполаживалась (рис. 3.13). Концентрация свинца в растворе варьировалась в широком диапазоне в течение двух суток, а затем постепенно снижалась. Для всех металлов довольно большая доля в первую фазу эксперимента оказалась сорбированной на стенках ванны: Zn – 45 %, Pb – 69, Cu – 47 и Cd – 52 %. Это выяснилось при балансовой оценке количества металлов в компонентах исследуемой системы. Однако удаление металлов из раствора сорбцией не помешало выявить основные закономерности их поведения, тем более что в последующие фазы эксперимента сорбция уже не играла решающей роли, очевидно, вследствие насыщения сорбирующей возможности стенок ванны.

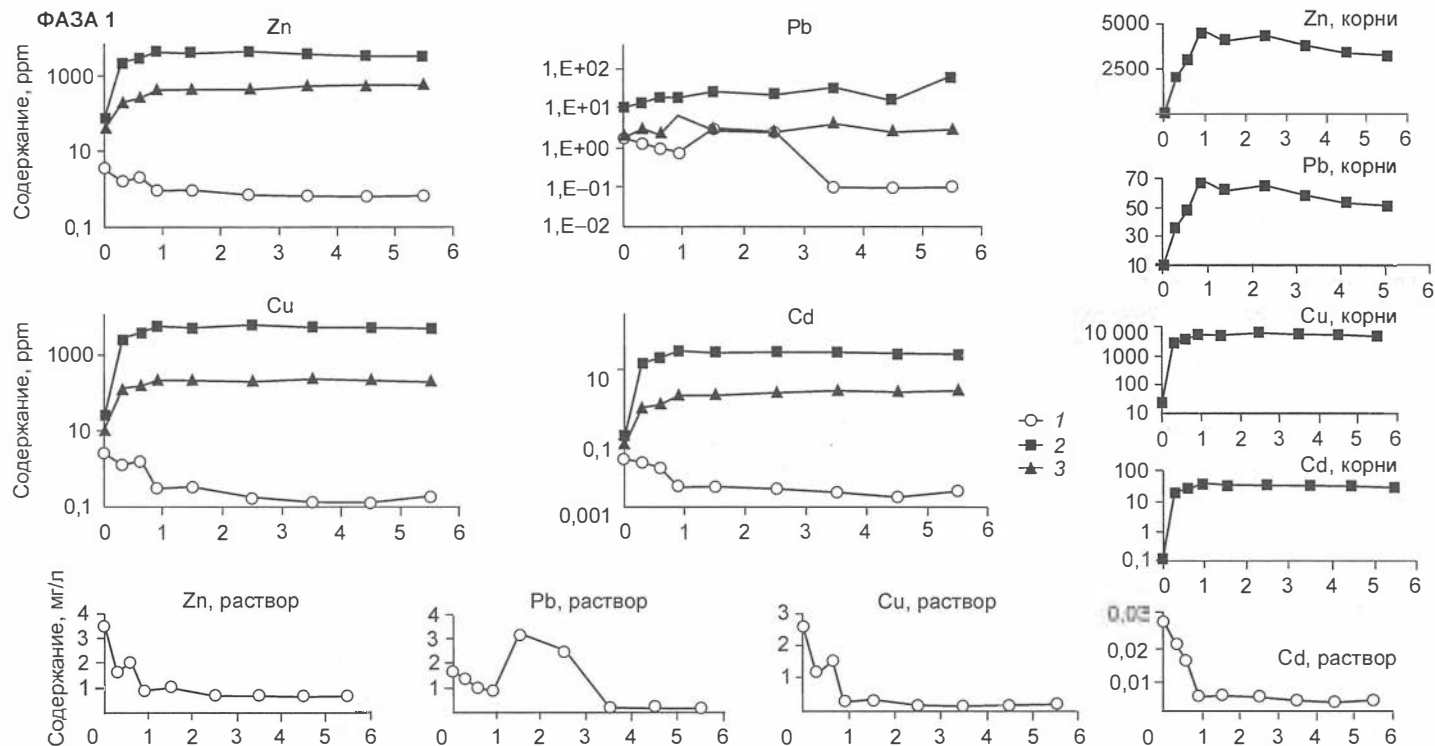


Рис. 3.13. Изменение концентраций металлов в растворе и растениях в первую фазу эксперимента.

Пробы № 0, 1, 2, 3 – первые сутки эксперимента через равные промежутки времени; остальные пробы брались раз в сутки через 24 часа.

На всех диаграммах по оси *y* показаны содержания металлов, а по оси *x* – номера проб. Здесь и на рис. 3.15, 3.16: 1 – раствор, мг/л; 2 – корни; 3 – листья, г/т.

Таблица 3.19

**Акропетальный коэффициент
распределения металлов в растениях**

Проба	Zn	Cu	Pb	Cd
Г-0	2	2	5	2
Г-1	10	21	4	21
Г-2	11	24	8	23
Г-3	10	25	3	19
Г-4	9	25	9	17
Г-5	10	31	9	16
Г-6	7	23	7	13
Г-7	6	25	6	13
Г-8	5	25	20	11
Г-20	7	21	2	16
Г-21	5	18	2	15
Г-22	4	8	2	8
Г-23	4	7	1	9
Г-24	5	19	2	12
Г-25	5	11	1	10

Накопление растениями меди было гораздо значительнее, чем свинца: в корнях ее концентрация увеличилась в 200 раз, а свинца – в 5,5 раза; в листья эти металлы проникали слабее, но медь активнее (1,4 раза), чем свинец (21) (табл. 3.19). Цинк после интенсивного поглощения растениями и накопления в корнях в первые сутки заметно десорбировался в раствор. В последующие четверо суток отмечается снижение его содержаний в корнях. Проникание в листья цинка имеет более стабильный характер, но уровень накопления в них существенно ниже (величина АК колеблется от 10 в начале опыта до 5 – в конце). Кадмий ведет себя аналогично цинку: он поглощается корнями максимально в середине эксперимента, и затем идет слабая десорбция в раствор, постепенно он концентрируется в листьях (отношение содержаний в корнях к таковому в листьях колеблется в пределах 11–23).

Резкое снижение концентраций свинца и меди в растворе зависит от различных причин. Термодинамические расчеты показали пересыщение начального раствора по отношению к различным фосфатам и гидрофосфатам свинца, что, очевидно, привело к формированию этих соединений и выпадению в осадок значительной его доли (рис. 3.14). Для медных соединений пересыщения не наблюдалось, хотя растворы близки к насыщению ее гидрокарбонатными и фосфатными соединениями, которые при небольших колебаниях величины pH (в щелочную сторону) все же могли выпадать в осадок. Цинк и кадмий в растворах такого состава практически не формируют взвеси.

Следует обратить особое внимание на химические формы нахождения металлов в растворе. Наиболее высока доля аква-ионов для Zn и Cd (51 и 69 % соответственно), чем объясняет их способность проникать в растения, а невысокий уровень накопления свинца обуславливается низкой долей аква-ионов этого металла. На основании результатов первого этапа эксперимента можно сделать вывод, что уровень содержаний Zn, Cu, Cd в воде контролируется поглощающей способностью растений, а Pb – формированием взвеси его соединений и осаждением.

Во второй фазе после добавления следующей порции металлсодержащих растворов (ZnSO_4 – 2 мг/л, CuCl_2 – 1, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 1, CdCl_2 – 0,5 мг/л) в течение семи суток существенно снижается концентрация свинца, а накопления его растениями вообще не происходит – наоборот, идет десорбция в раствор, о чем свидетельствует коэффициент относительной аккумуляции (ОА), не превышающий единицу (исключение составляет кадмий, ОА которого равен 1,5); более интенсивно проникает в листья свинец (рис. 3.15).

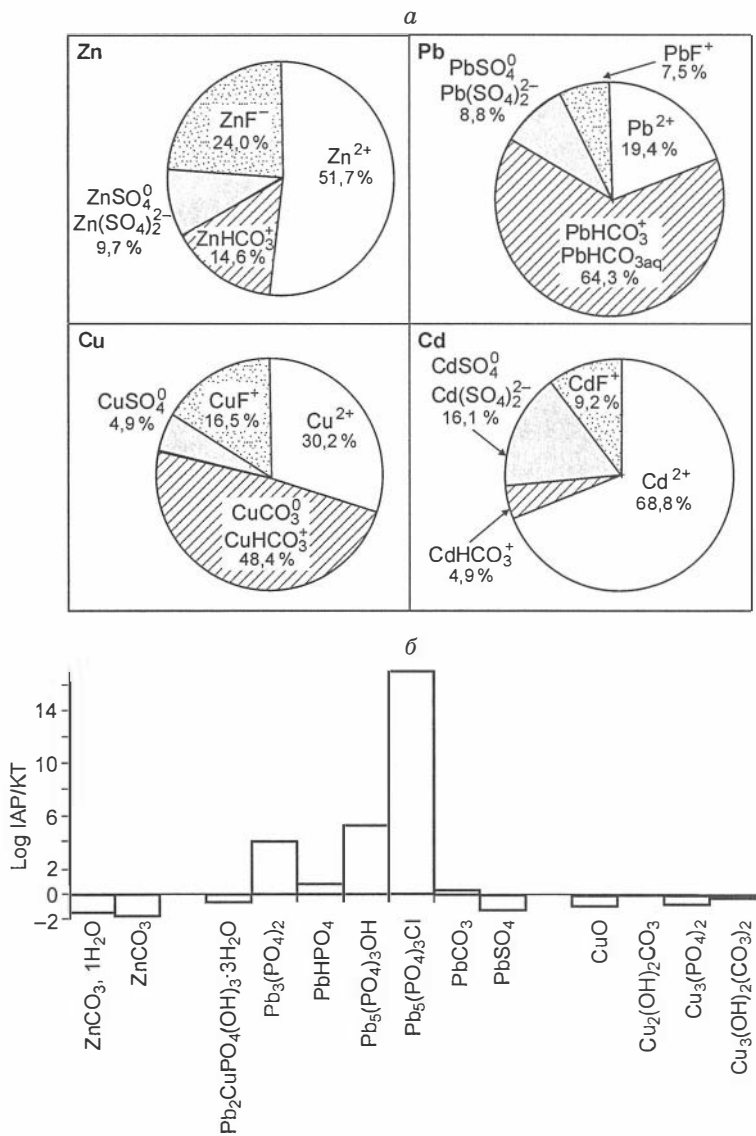


Рис. 3.14. Химические формы нахождения металлов в растворе (а), начало эксперимента и равновесные твердые фазы (б).

На стенках ванны сорбируется существенно меньшее количество металлов, чем на первой стадии эксперимента, а для меди отмечается десорбция за счет добавления питательного раствора с лимонно-кислым железом и уменьшения величины рН растворов почти на единицу.

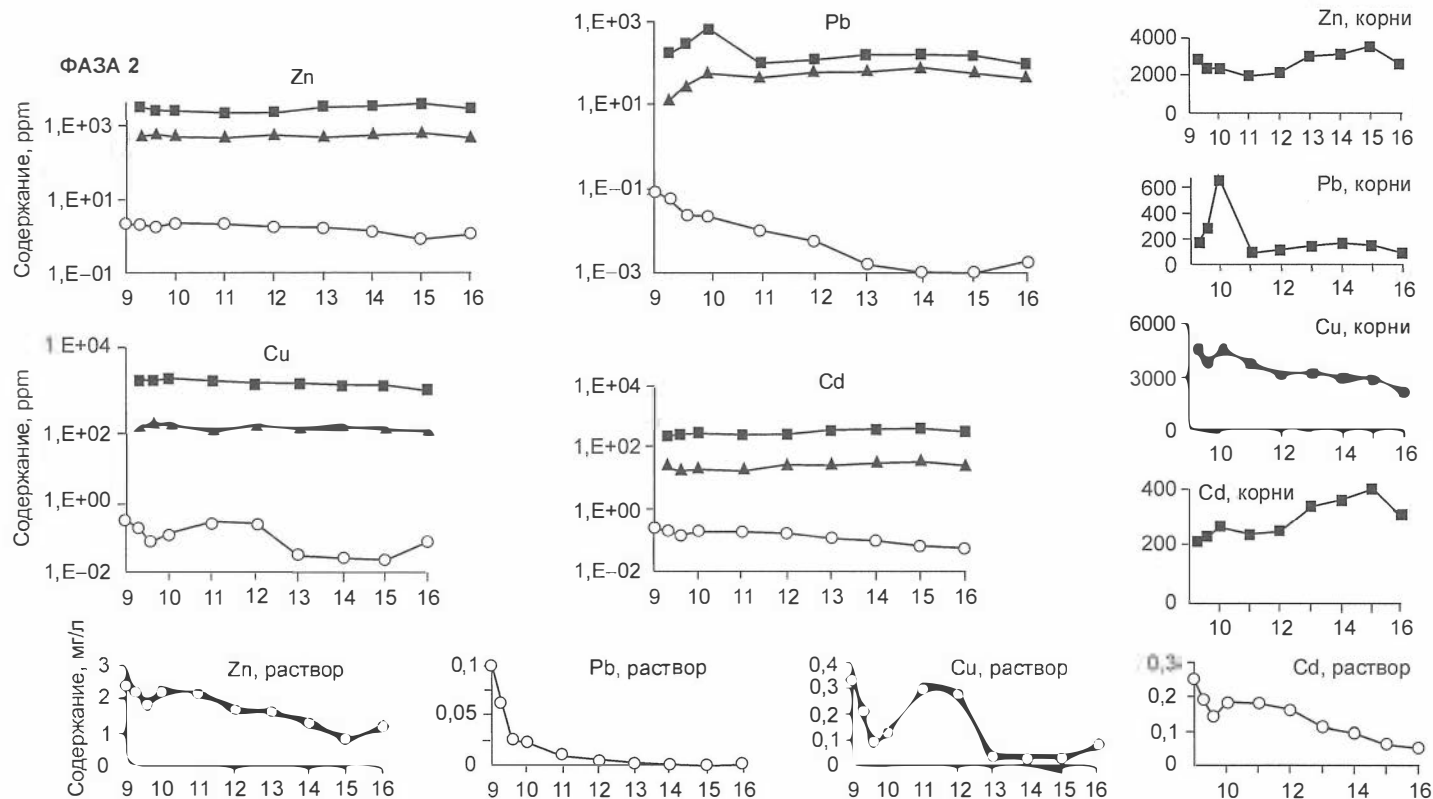


Рис. 3.15. Изменение концентраций металлов в растворе и растениях по вторую фазу эксперимента.

Пояснения см. рис. 3.13.

В течение третьей фазы после добавления очередной порции ($\text{ZnSO}_4 - 2 \text{ мг/л}$, $\text{CuCl}_2 - 1$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - 1$, $\text{CdCl}_2 - 0,5 \text{ мг/л}$), несмотря на то что в растворе заметно уменьшалась концентрация Zn, Cd и Cu (рис. 3.16), растения не так интенсивно, как в первую фазу, накапливали металлы: максимальный ОА в корнях установлен для Cd – 1,5, минимальный – для Cu, которая к концу эксперимента начала десорбироваться в раствор. Свинец на этой стадии интенсивно проникал в листья, так что АК в среднем составил 1,7, к концу эксперимента – до 1,3 (см. табл. 3.18). В общем, в третью фазу, в отличие от первой содержания металлов варьировали и в корнях, и в листьях, что и отразилось в изменении состава растворов: на фоне общего снижения металлов в растворе отмечаются локальные увеличения их концентраций.

Кроме того, на последней стадии происходила заметная десорбция Zn, Pb и Cu со стенок ванны, что и привело к повышению их концентраций в растворе. К концу эксперимента растения пожелтели, листья начали сворачиваться, что указывает на токсичный эффект высоких концентраций металлов для растений.

Закономерности взаимодействия растительности и металлосодержащих растворов, выявленные в результате эксперимента, подтверждают установленные тенденции.

1. Основными факторами, регулирующими уровень накопления металлов растениями, являются физико-химические параметры раствора, в том числе способность металлов образовывать в этих растворах те или иные комплексы; наличие конкурирующих сорбентов в системе, а также физиологические особенности растений, определяющие преимущественное накопление того или иного металла. Выявлена роль каждого из факторов в балансе металлов.

2. Высокая доля аква-ионов Zn и Cd в растворе обуславливает их активное проникание в растения, при этом кадмий больше, чем цинк, задерживается в корнях. Свинец, формирующий фосфатные и гидрофосфатные соединения, легко выпадает в осадок. При снижении минерализации раствора (главным образом уменьшении фосфатов) свинец способен проникать в растения, причем более, чем другие металлы, концентрироваться в листьях.

3. При взаимодействии раствор–растение медь ведет себя наиболее подвижно. Сначала идет ее активное поглощение корнями, поэтому довольно быстро достигается максимум сорбирующей способности растений по отношению к меди как корнями, так и листьями. При увеличении концентрации Cu в растворе она десорбируется из корней.

4. Разницы между укорененными и неукорененными растениями (рогозом и гиацинтом водяным) при поглощении ими растворов с высокими содержаниями тяжелых металлов не установлено. Наиболее подвижные металлы – это цинк и кадмий, обнаруживающие устойчивые тенденции накапливаться в растениях; уровень концентрации меди регулируется растениями. Свинец – наиболее инертный элемент, но при повышении техногенной нагрузки способен проникать в листья более интенсивно, чем другие металлы.

Итак, в результате исследований произрастающей в техногенных озерах растительности и лабораторных экспериментов установлены закономерности проникания металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) в растения и концентрирования в них. С течением времени растения начинают адаптироваться к составу иловых растворов: за-

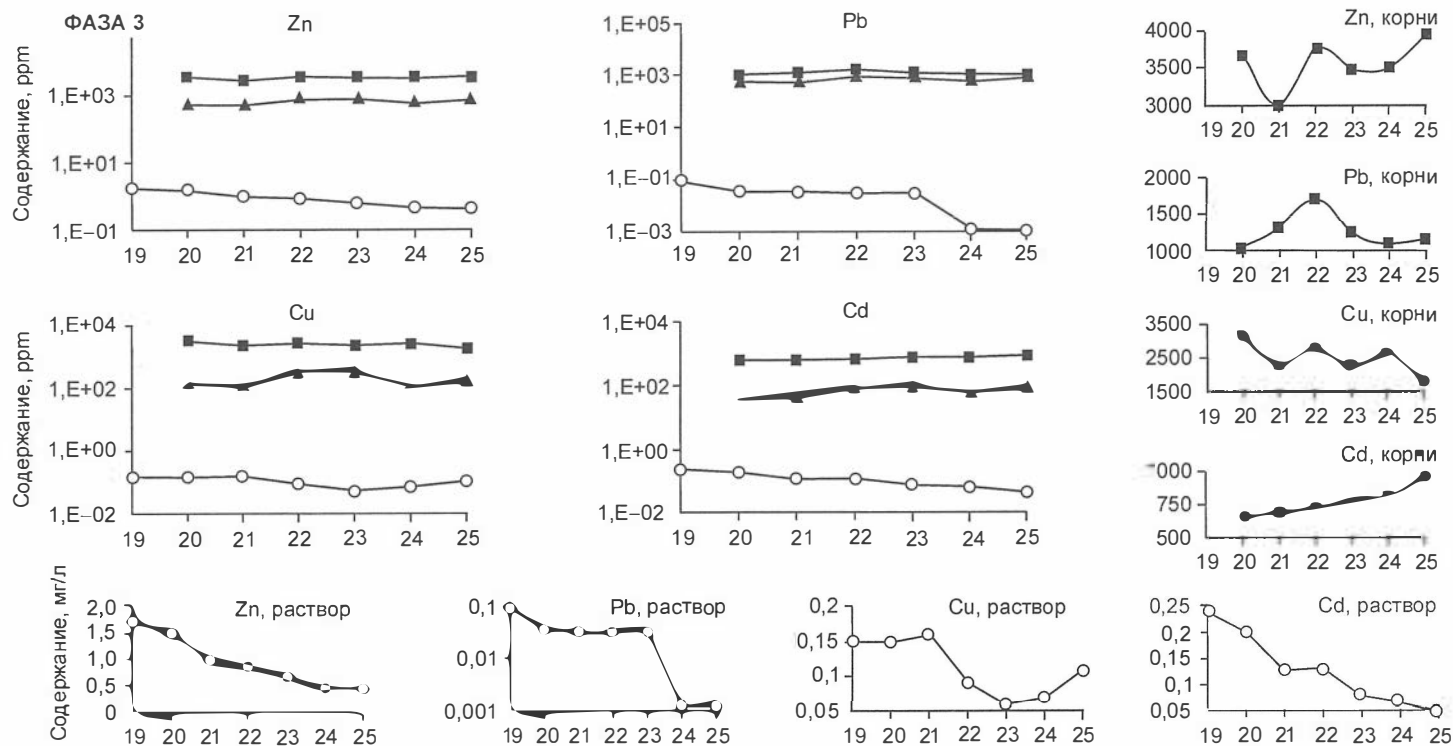


Рис. 3.16. Изменение концентраций металлов в растворе и растениях в третью фазу эксперимента.

Пояснения см. рис. 3.13.

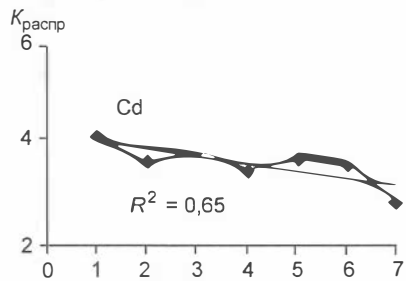
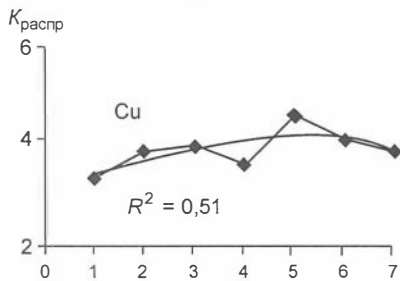
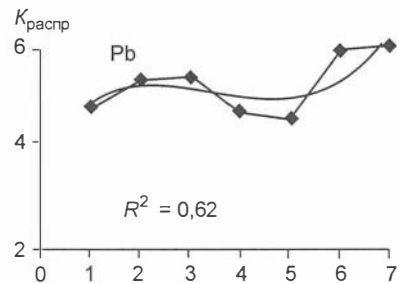
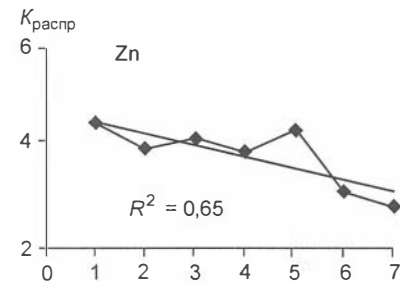
щитные механизмы работают более активно в более старых водоемах с установившейся популяцией, основное количество металлов остается в подземной части растений. Растительный покров может рассматриваться как своеобразный биогеохимический барьер на пути миграции металлов с дренажными и инфильтрационными водами. Расчеты показали, что для Салагаевского озера доля металлов, сконцентрированных в растениях, составляет 0,1 % для всего озера и 2,5 % – для заросшей его части (для донных осадков, глубина 10 см, от раздела вода–твердое). Однако трансформация форм нахождения металлов при их проникании в растения несет негативные последствия. Миграционная способность металлов существенно возрастает в детритовом горизонте донного осадка. Иными словами, зарастание мелководных частей техногенных озер растениями приводит к извлечению металлов из иловых растворов, но при отмирании растений в твердом веществе донного осадка металлы остаются в более подвижной форме, чем в донном осадке без присутствия растений. Существует еще одна сторона этого процесса. Извлекая металлы из поровых вод и накапливая их в концентрациях, значительно превышающих таковые в среде обитания, растения могут быть своеобразным проводником металлов из техногенного тела в биосферу. И хотя металлы в какой-то степени задерживаются в подземной части растений, все же значительная часть через листья может продвигаться дальше по трофическим цепям.

Таким образом, эволюционная зональность техногенных озер обусловлена постепенной сменой физико-химических и биогеохимических условий в системе поверхностная вода–донные осадки–иловые растворы. Геохимическая зональность выражается в изменении концентраций металлов в растворе в соответствии с колебаниями величины рН среды, а биотические процессы оказывают значительное влияние на концентрирование и миграцию тяжелых металлов за счет десорбции из растительных остатков и в результате накопления подвижных форм в детрите донного осадка.

Анализ результатов биогеохимических исследований

При формировании и эволюции техногенных озер изменяется подвижность металлов, т. е. способность их перехода в раствор. Количественно этот параметр оценен через коэффициент распределения ($K_{\text{распр}}$), равный логарифму отношения содержания металла в твердом веществе к его содержанию в сосуществующем растворе. Для техногенных озер имеет смысл рассмотреть два подобных коэффициента: отношение содержаний в твердом веществе донного осадка к таковому в поверхностной воде и иловых растворах. Коэффициенты распределения металлов в поверхностной воде Салаирских техногенных озер (Салагаевский, Дюков Лога, Талмовские Пески) и иловых растворах приведены в табл. 3.20. Чем ниже значение $K_{\text{распр}}$, тем более потенциально мобилен металл в данной системе, т. е. тем большая его доля относительно твердого вещества переходит в раствор. По сравнению с поступающей пульпой в воде техногенных озер подвижность металлов возрастает, в большей степени – Zn и Cd, в меньшей – Pb, подвижность Cu снижается. Причем в озерах Дюкова Лога она выше, чем в Салагаевском (рис. 3.17, А). Еще более снижается этот коэффициент в системе донные осадки–иловые растворы (см. рис. 3.17, Б).

А



Б

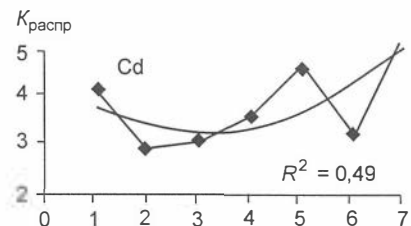
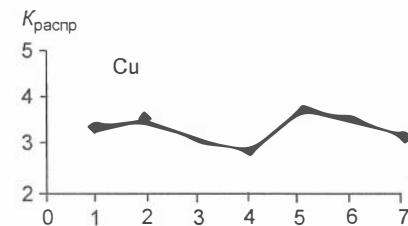
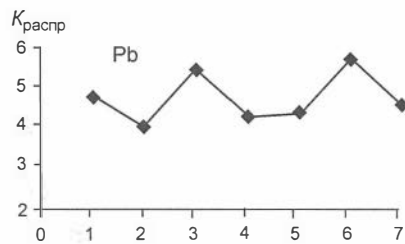
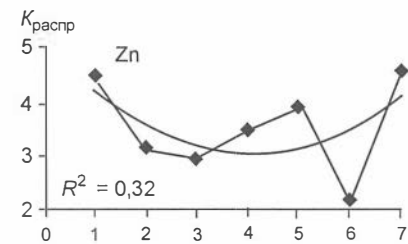


Рис. 3.17. $K_{распр} = \log (Me_{твердое}/Me_{раствор})$ для систем донные осадки–поверхностная вода (А) и донные осадки–иловые растворы (Б) в техногенных озерах.

Салагаевский Лог: 1 – пульпа, 2 – техногенная, 3 – промежуточная, 4 – природная зоны; 5–7 – озера Дюкова Лога.

Изменение форм нахождения тяжелых металлов в твердом веществе также демонстрирует устойчивую тенденцию увеличения их подвижности со временем. Если в Салагаевском озере доля Zn_w не превышает десятых долей процента (за исключением одной пробы), а для других металлов она вообще не обнаружена, то

Таблица 3.20

**Коэффициенты распределения металлов
в системе поверхностная вода–донные осадки–иловые растворы**

Место отбора	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Поверхностная вода озер					
Пульпа	5,21	6,45	3,55	4,95	
Салагаевский Лог	4,11	5,07	3,84	3,65	6,39
Дюков Лог	2,79	4,89	4,42	2,78	4,58
Фон	3,74	4,78	3,88	2,30	6,84
Иловые растворы					
Салагаевский Лог	3,10	5,29	3,02	2,95	4,01
Дюков Лог	2,36	4,49	3,98	3,35	3,64
Фон	2,68	3,44	2,28	1,70	4,09

Примечание. Коэффициент распределения металлов в поверхностной воде озер рассчитывается по формуле $K_{распр} = \log (Me_{дон. осадок} / Me_{поверх. вода})$, а иловых растворов по $K_{распр} = \log (Me_{дон. осадок} / Me_{ил. р-л})$.

в озерах Дюкова Лога она колеблется в пределах первых процентов для Zn, повышаясь до 28 % (см. табл. 3.4, 3.6). В веществе Талмовских Песков в водорастворимой форме установлены все изучаемые металлы, составляя в среднем одну треть часть от общего содержания (см. табл. 3.12). Доли обменных форм металлов, которые при подкислении среды могут легко переходить в миграционноспособную форму, также существенно выше в Дюковых озерах, чем в Салагаевском. Причем на примере озер Дюкова Лога четко прослеживается тенденция накопления подвижных форм Zn (как водорастворимых, так и обменных) по цепочке дренажа: доля Zn_w возрастает от 1,6 % в донных осадках северного озера до 20,4 % в южном, а доля Zn_s от 8,1 (северное) до 25,7 % (южное). Закономерности накопления подвижных форм Pb, Cu и Cd не так однозначны, однако можно уверенно утверждать, что они сохраняются.

Процесс развития техногенного озера можно представить в виде последовательных этапов, внутри которых отчетливо выделяются стадии (рис. 3.18). Первым этапом будем считать период от начала формирования техногенного тела – складирование отходов в хранилище до его консервации (т. е. окончания активного перемешивания вещества). Стадийность развития техногенных систем отражается на изменении концентрации металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) и соотношения их различных форм в основных компонентах хвостохранилищ в зависимости от возраста техногенных озер. Степень эволюции определяется пространственно-временными характеристиками размещения вещества в гидроотвалах. “Техногенная зона” расположена вблизи выпускных шлюзов пульпопровода и непрерывно пополняется свежими растворами и неизменным твердым материалом, а “природная зона” удалена от источника первичного вещества и в течение определенного времени подвержена влиянию физико-химических и биологических процессов.

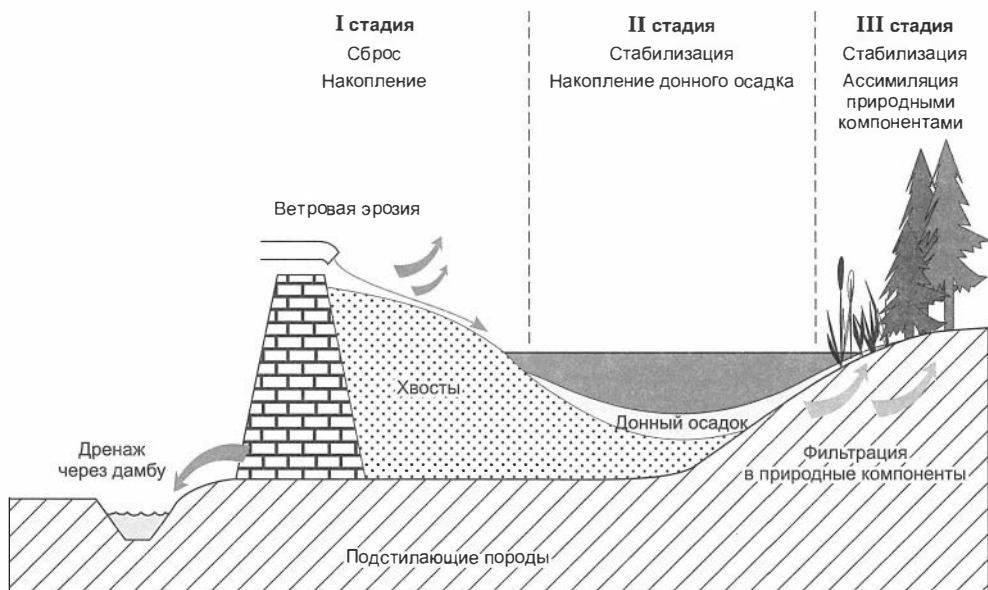


Рис. 3.18. Схема стадийности развития техногенных озер и их взаимодействия с природными системами.

I этап. Становление (образование) техногенной системы включает складирование отходов и их первоначальное структурирование. Выделяются по крайней мере три основные стадии, которые более или менее отчетливо проявляются в зональности озер. Зоны выделены, прежде всего, по визуальным признакам, их отличие между собой отражается в разных содержаниях и соотношениях металлов и их форм в донных осадках и иловых растворах.

Первая стадия – техногенная, заключается в поступлении вещества в хранилище. Процессы взаимодействия твердое–жидкое определяются закономерностями изменения обогащаемых руд под действием технологических растворов (флотационных, выщелачивающих реагентов – цианидов, аммиачных растворов и т. д.). Эта стадия довольно кратковременна, но существенно влияет на последующее преобразование минералов. Основные характеристики вещества, поступающего в хранилище, – это инертные минеральные формы металлов (недоизвлеченные сульфиды) в твердом веществе и сульфатно-натриево-магниевые растворы с повышенными содержаниями металлов. Преимущественные химические формы нахождения металлов в растворе – это аквакомплексы для Zn и Cd и гидроксокомплексы для Cu и Fe. Соответствующую этой стадии зону логично называть также техногенной, она располагается вблизи выпускных шлюзов и характеризуется большой неравномерностью вещества.

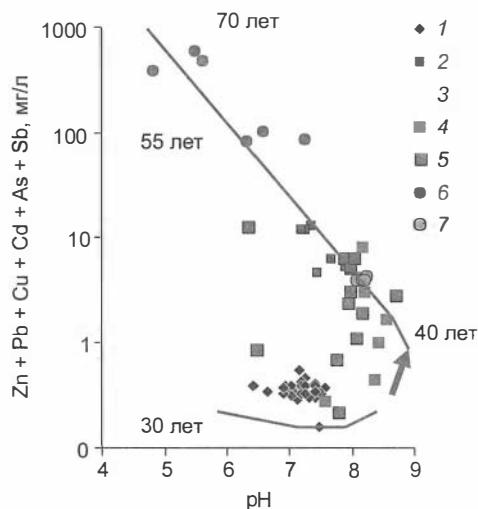
Вторая стадия – промежуточная, ей соответствует зона, пространственно удаленная от источника поступления вещества и включающая в себя центральную

и мелководные части озера. В ней активно происходят окислительные процессы и растворение минералов, особенно в верхних частях донных осадков за счет легкого доступа кислорода (окислительные реакции). Формирование состава иловых растворов в этой зоне зависит от интенсивности растворения сульфидной составляющей и обмена водой между озером и донными осадками. Процессы взаимодействия техногенного вещества с окисляющими и растворяющими агентами окружающей среды приводят к разрушению сульфидов и переходу металлов в раствор (промежуточная стадия). Буферная емкость вещества определяется количеством карбонатов, до ее истощения pH среды остается стабильным, а в некоторых случаях – повышается (рис. 3.19, нижняя часть красной кривой). На этой стадии металлы накапливаются в иловых растворах, где их концентрация может повышаться на порядок и более по сравнению с поверхностной водой техногенных озер (рис. 3.20). Изменение форм нахождения металлов в растворах выражается в повышении доли их аква-ионов в воде озер. Гидрокарбонат-иона в воде озер на этой стадии достаточно для формирования во взвеси соединений, отвечающих составу кальцита, сидерита, магнезита, а также составу разнообразных оксидов марганца. Содержание железа в растворе не достигает насыщения по отношению к его гидроксидам. Металлы практически не образуют собственных соединений, хотя растворы близки к насыщению по отношению к хлорофосфату свинца, оксиду меди (тенориту) и аморфному силикату цинка. В иловых растворах за счет повышения общей минерализации большее значение приобретают комплексные соединения.

Третья стадия – биогенная. Она начинается при добавлении к упомянутым компонентам еще одного – биоты, представленной главным образом водной растительностью, активно взаимодействующей с твердым веществом, иловыми растворами, поверхностной водой. Биогенный этап формирования химического состава природных вод выделен П.В. Елпатьевским и др. [2000]. С появлением биоты процессы перераспределения и миграции приобретают специфические особенности, невозможные при протекании лишь неорганических реакций. Проникание металлов в тело растения и движение по нему с различными соками, фиксация в конкретных органах, выведение металлов из растений определяют и закономерности их распределения в образующемся донном осадке, иловых растворах, а соответственно, и последующие меха-

Рис. 3.19. Изменение содержаний металлов в растворе и pH в техногенных озерах хранилищ:

1–3 – Салагаевский Лог: 1 – вода, 2 – иловые растворы, 3 – колодцы; 4, 5 – Дюков Лог: 4 – северное и 5 – южное озера; 6 – Талмовские Пески; 7 – Комсомольское хвостохранилище.



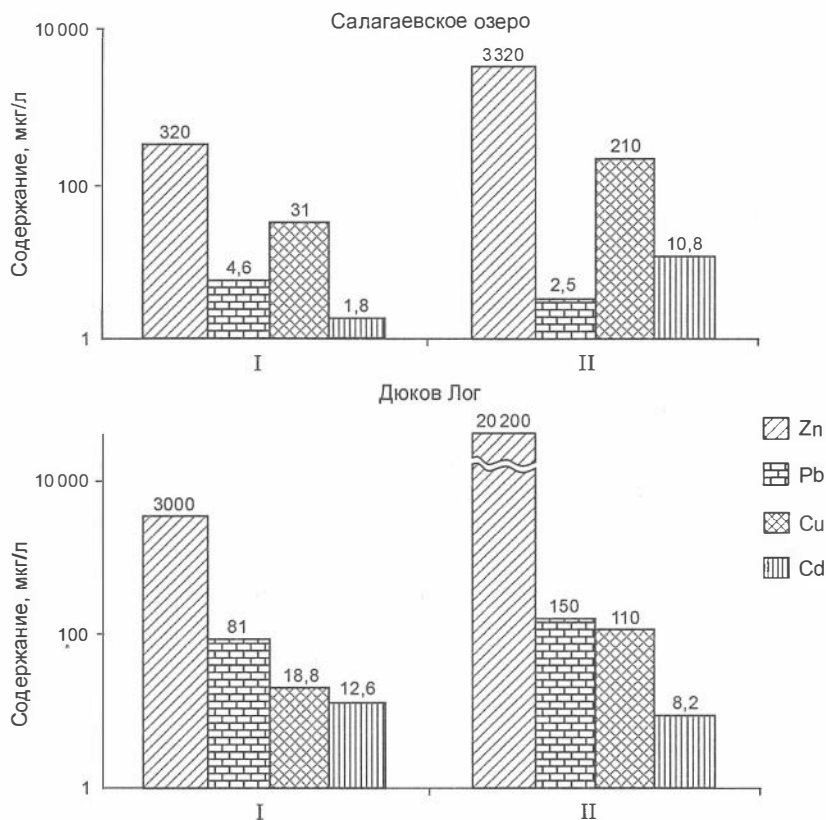


Рис. 3.20. Содержание металлов в поверхностном слое воды (I) техногенных озер и иловых растворах (II) донных осадков.

низмы их миграции. Интенсивное поглощение металлов из иловых растворов и их концентрирование в растительных остатках приводят к увеличению доли подвижных форм в твердом веществе, откуда происходит десорбция в поверхностную воду. Накопление детритового горизонта при сезонном отмирании растений создает особые условия в донном осадке.

II этап начинается после установления внешних стабильных условий, когда влажность (или обводненность тела) и величина растительного покрова регулируются естественными климатическими условиями, а соответственно, поступление токсичных компонентов в природные системы выходит на тот или иной постоянный уровень. Несомненно, что включение техногенного тела в природную цепь происходит с первых стадий, и этот процесс нельзя не учитывать. Выделение стадий и этапов имеет формальный характер, повсеместно наблюдается их перекрывание, они не разделены ни во времени, ни в пространстве. Тем не менее считаем правомочным рассматривать развитие техногенных систем и их взаимодействие с природными именно с точки зрения стадийности в силу качественного изменения многих параметров.

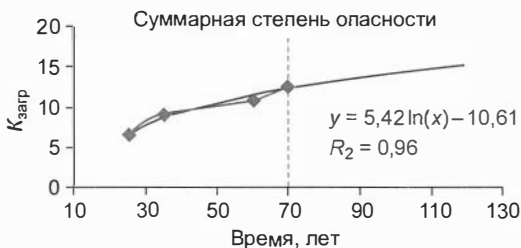
Рис. 3.21. Прогнозная оценка степени опасности хранилищ.

Пояснения см. в тексте.

Четвертая стадия развития техногенных озер относится ко второму этапу. Это внешняя стабилизация условий, ее можно проследить на примере трех взаимосвязанных озер Дюкова Лога. Она начинается после консервации хвостохранилища. Необходимо отметить, что внешняя стабилизация не является наступлением равновесия, процессы окисления сульфидов и растворения металлов продолжаются, о чем свидетельствует повышение содержаний металлов в свободной воде и иловых растворах, а также увеличение доли водорастворимых и легкоподвижных форм в донных осадках более “старых” техногенных озер.

Последующие стадии развития озер могут выражаться в скачкообразном изменении параметров водоемов после исчерпания естественной буферной емкости: концентраций металлов в растворе, увеличении их подвижности, появлении новых ассоциаций в твердом веществе. Об этом свидетельствует прогнозная оценка, выполненная на основе наблюдений за разновозрастными техногенными озерами, и изложенные факты о дренаже насыпных хвостохранилищ как крайних случаев пересохших озер с постоянно увеличивающейся мощностью активно окисляющейся сульфидной массы.

Суммарная степень опасности, выраженная через логарифм относительных концентраций металлов в соответствующих компонентах, возрастает с каждым десятилетием хранения на 0,02 ед. и в будущем будет увеличиваться согласно функции, отображенной на графике аппроксимирующей кривой (рис. 3.21). Осушенные части хранилищ, подвергаясь воздействию окислительных агентов, становятся поставщиками кислых растворов, несущих все более и более высокое количество растворенных металлов. Результирующая тенденция процесса взаимодействия твердое–раствор в техногенных озерах может быть выражена кривой, которая отражает возрастание содержаний металлов в растворе одновременно со снижением величины рН в них (см. рис. 3.19).



Глава 4

ВОДНЫЙ ВЫНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Одним из наиболее значимых путей распространения токсичных компонентов от техногенных геологических тел являются дренирующие и сезонные потоки, выносящие высокое количество растворенных металлов, сульфата и других компонентов, используемых при обогащении. Геохимическая ассоциация загрязнителей в первую очередь зависит от состава складированных отходов и технологических растворов. Как правило, дренаж осуществляется через специальную систему, создаваемую для лимитирования определенного уровня техногенного озера, обычно включающую колодцы-отстойники, где оседает механическая взвесь из растворов. Отходы флотации не требуют специальной нейтрализации. Считается, что отстаивание в колодцах вполне достаточно для безопасного уровня металлов в стоках.

Из хранилища Салагаевский Лог вода через обычную инженерную систему попадает в колодцы-отстойники, расположенные на северном склоне дамбы, а из них дренажными ручьями сбрасывается в р. Малая Талмовая (рис. 4.1). Изучались два ручья – Водопадный и Березовый (см. рис. 1.1). Необходимо отметить, что русло Водопадного ручья обильно покрыто рыжим осадком, в отличие от русла Березового, которое имеет серый цвет и визуалью состоит из вещества песков Салагаевского Лога. Причина тому – различные условия дренажа того и другого ручья. Не исключено, что дренажная система Березового ручья проходит по трубам (как это и планировалось при ее создании), а Водопадный ручей дренирует сквозь материал отходов, где дополнительно насыщается растворенными и взвешенными формами железа, сбрасываемыми в виде гидроксидов при выходе на поверхность. Из хранилища Дюков Лог идет неявный дренаж из нижнего отстойника, вносящий существенный вклад в геохимический фон территории (см. рис. 2.1, б).



Рис. 4.1. Схема движения дренажа из техногенного озера в реку.

В настоящей главе подробно рассмотрены содержания металлов в воде и донных осадках дренажных ручьев, формы миграции металлов (взвешенная и истинно растворенная в виде различных ионов и комплексов) и нахождения их в твердом веществе.

Дренажные ручьи Салагаевского озера

Химический состав воды и донных осадков дренажных ручьев сравнивается не только с фоновыми значениями для региона, но и с составом тех же компонентов Салагаевского гидроотвала, являющегося началом принципиально нового этапа геохимической истории тяжелых металлов – их природно-техногенной эволюции.

Как уже отмечалось, вода Салагаевского озера имеет повышенную минерализацию и по своему основному ионному составу относится к сульфат-кальций-магниевому типу, в соответствии с формулой Курлова, что существенно отличается от характерных для региона природных поверхностных вод – гидрокарбонат-кальций-магниевых. Содержания металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) в воде гидроотвала в среднем превышают фоновые в 30 раз; больший вклад вносят Zn и Cd (превышение в 65 и 36 раз соответственно).

По сравнению с поверхностной водой озера в воде дренажных колодцев существенно повышается количество Zn и Pb (более чем на порядок), содержание Cu снижается (табл. 4.1). Концентрация Cd практически не изменяется. При этом если

Таблица 4.1

Распределение металлов между растворенной и взвешенной формами в воде Салагаевского озера и дренажных колодцев, мкг/л

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Салагаевское озеро, $n = 31$					
Раствор					
Среднее	324	5	31	1,8	26
Минимальное	147	1	13	1,3	5
Максимальное	520	12	59	4	160
Взвесь					
Среднее	1400	10	13,7	26	270
Минимальное	800	2	5	12,5	120
Максимальное	1600	60	120	158	870
$K_{\text{распр}}$	4,3	2,2	0,4	14,1	10,4
Колодцы-отстойники, $n = 6$					
Раствор					
Среднее	6133	63,8	5,4	1,1	6033
Минимальное	5200	0,71	4	0,6	4000
Максимальное	7300	190	6,7	1,4	7300
Взвесь					
Среднее	5500	6,5	0,82	3,1	7100
Минимальное	5100	0,9	0,5	2,2	6000
Максимальное	6300	11,6	1,4	3,6	7800
$K_{\text{распр}}$	0,9	0,1	0,15	2,8	1,2

Таблица 4.2

**Основной ионный состав в растворах выборочных проб р. Малая Талмовая,
Салагаевского озера и дренажных ручьев, мг/л**

Компонент	Река, верхнее течение	Озеро	Вода дренажных ручьев			Река, ниже дренажа
			Водопадный		Березовый, устье	
			исток	устье		
pH	8,08	7,75	7,09	8,04	7,74	7,93
NH ₄ ⁺	—	7,5	—	—	—	—
Ca ²⁺	44	690	73	96	90	96
Mg ²⁺	13,2	230	22	29	27	29
Na ⁺	3,6	71	57,3	43,5	45,7	11,6
K ⁺	0,26	21	7,2	13,2	15,9	1,32
HCO ₃ ⁻	1700	79,3	159	153	140	185
Cl ⁻	0,7	28,4	27,9	23,8	24,4	10,2
NO ₃ ⁻	1,03	5,5	—	—	11,8	8,45
SO ₄ ²⁻	7,4	2670	816	640	910	110
SiO ₂ tot	—	0,049	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
Fe tot	0,21	0,001	2,6	0,061	0,005	0,12

в Салагаевском озере взвешенные формы преобладали для всех металлов (кроме Cu) над растворенными ($K_{\text{распр}} > 1$), то в колодцах-отстойниках преимущественная форма – растворенная, очевидно, за счет опускания взвеси за время отстаивания.

В анионном составе воды дренирующих из-под дамбы ручьев почти в 3 раза снижается содержание сульфат-иона и возрастает концентрация гидрокарбоната. В катионном составе дренажных ручьев преобладает Ca, снижается количество Na, Mg, K (табл. 4.2). Значения pH воды на истоке Водопадного ручья заметно ниже, чем в воде озера, а тем более – в верхнем течении реки. Обобщенная формула Курлова для воды дренажных ручьев выглядит следующим образом:

$$M_{\text{л}} \frac{\text{SO}_4^{2-} 88,02 \text{ HCO}_3^- 10,86 \text{ Cl}^- 1,11}{\text{Ca}^{2+} 57,82 \text{ Na}^+ 26,03 \text{ Mg}^{2+} 10,57 \text{ K}^+ 5,56} \text{ pH } 7,7.$$

В дренажных ручьях, по сравнению с колодцами-отстойниками, в целом содержания Zn и Cd снижаются как растворенных, так и взвешенных форм; Pb больше переходит во взвесь, в растворе его концентрации низкие, а содержания Cu повышаются и в растворе, и во взвеси (табл. 4.3). На основании коэффициентов распределения можно утверждать, что Pb и Fe выносятся дренажем преимущественно в виде взвеси, взвешенная форма Zn незначительно превышает растворенную, основное количество Cu остается в растворе, а формы нахождения Cd варьируют. В воде Водопадного ручья Cd присутствует больше в виде взвеси (не исключено, что он мигрирует совместно с железистыми частицами и как изоморфная примесь входит в кальцит), а в воде Березового ручья содержания этого элемента в растворе и взвеси одинаковые.

Таблица 4.3

**Распределение металлов между растворенной и взвешенной формами
в воде Водопадного и Березового дренажных ручьев, мкг/л**

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Водопадный, $n = 6$					
Раствор					
Среднее	2400	1,03	11,7	0,27	910
Минимальное	1400	0,57	3,8	0,21	61
Максимальное	4400	1,8	27	0,35	2600
Взвесь					
Среднее	3300	24	2,7	2,1	7690
Минимальное	1600	1,5	0,58	0,49	180
Максимальное	6500	68	3,9	5,1	21 000
$K_{распр}$	1,37	23,3	0,2	7,8	8,4
Березовый, $n = 6$					
Раствор					
Среднее	2170	0,6	16	7,4	5
Минимальное	2000	0,25	14	2,6	5
Максимальное	2400	1,3	19	17	5
Взвесь					
Среднее	2400	18,5	39	7,7	222
Минимальное	2000	2,4	2,8	2,3	77
Максимальное	2700	37	110	18	510
$K_{распр}$	1,1	30,8	2,4	1,04	44,4

Концентрации металлов сверху вниз по течению ручьев изменяются неодинаково. На выходе дренажей (истоки ручьев) концентрации металлов существенно различаются. Просачивающийся сквозь вещество отходов ручей (Водопадный) на выходе несет в 2–3 раза большую концентрацию Zn, Pb и Fe в растворе, чем текущий по трубам (Березовый). Затем на пути движения донный осадок Водопадного ручья, состоящий из осажденных аморфных гидроксидов железа, активно сорбирует металлы из воды. Сорбция ионов Zn на гидроксидах железа – это преобладающий механизм в удалении его из раствора [Jenne, 1968; Davis, Lerie, 1978]. Как это показано А.И. Денисовой и др. [1975], из растворов с концентрацией 50–1000 мкг/л Zn через сутки удаляется 90 % его растворенных форм окисленными осадками. В результате в устье (перед впадением в р. Малая Талмовая) концентрации металлов в растворе снижаются (табл. 4.4). Исключение составляет медь, поведение которой вообще отличается от такового других металлов, очевидно, из-за ее преимущественно техногенного происхождения в растворах, хотя в природных водах Cu сорбируется более полно, чем Zn и Cd. Как это установлено С. Mouvet, С. Bourg [1983], 90%-я адсорбция Cu наблюдается при pH 6,0, в то время как для Zn она сдвинута в более щелочную область и достигается при pH $\geq 8,0$. Из числа рассматриваемых металлов больше всех в одних и тех же условиях гидроксидами железа поглощается Pb [Gadde, Laitinen, 1974; Swallow et al., 1980].

Таблица 4.4

**Изменение концентраций металлов
по течению Водопадного и Березового ручьев, мкг/л**

Место взятия пробы	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Водопадный					
Исток	4400	1,8	3,8	0,35	2600
Середина	1500	0,57	3,8	0,21	67
Устье	1400	0,67	27	0,24	61
Березовый					
Исток	2400	0,25	19	2,6	5
Середина	2000	0,25	14	2,6	5
Устье	2100	1,3	15	17	5

В Березовом ручье, меньше контактирующем с веществом отходов на пути движения, на истоке содержание Zn и Pb ниже. Однако донный осадок ручья, состоящий из хвостовых наносов, не имеет такой сорбционной емкости, в силу чего металлы не осаждаются также активно. Более того, концентрация некоторых из них возрастает к устью, что может происходить вследствие окисления и растворения вещества донного осадка.

Термодинамические расчеты показали, что вода Водопадного ручья пересыщена не только по отношению к оксидам и гидроксидам железа (III), что соответствует данным S. Karlsson et al. [1988], но также насыщена по отношению к разным формам ярозита в отличие от воды Березового ручья (рис. 4.2). В свою очередь, воды последнего ручья близко равновесны по отношению к кальциту и доломиту (величина pH их составляет 7,77 по сравнению с 7,09 Водопадного). Химические формы нахождения тяжелых металлов в растворах ручьев представлены на рис. 4.3. Видно, что катионная форма переноса в обоих случаях характерна для Zn

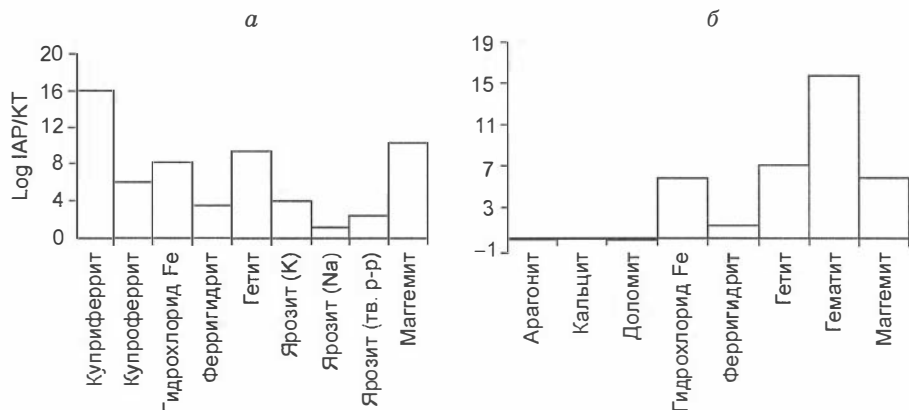


Рис. 4.2. Равновесные твердые фазы в растворе ручьев Водопадный (а) и Березовый (б).

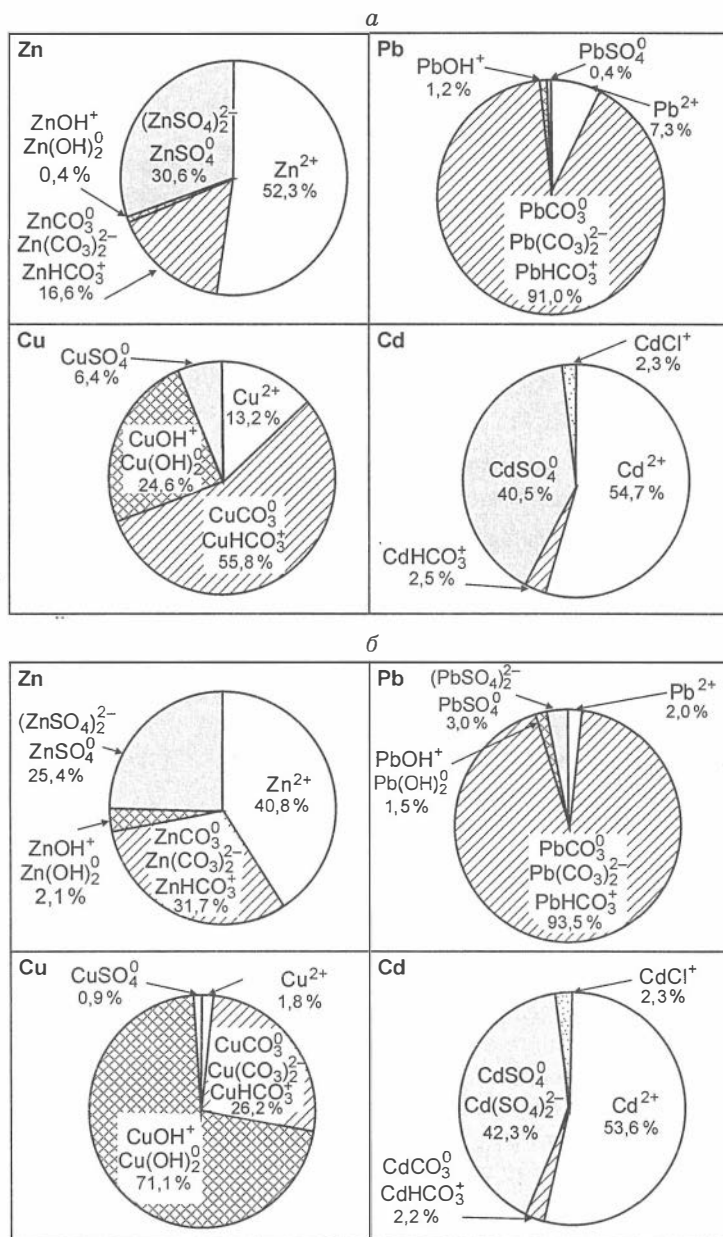


Рис. 4.3. Химические формы нахождения металлов в воде ручьев Водопадный (а) и Березовый (б).

Таблица 4.5

**Коэффициент загрязнения воды дренажных ручьев
по сравнению с водой Салагаевского озера**

Объект	Zn	Pb	Cu	Cd
Раствор				
Салагаевское озеро	1,22	1,13	0,88	1,21
Водопадный ручей	5,10	3,48	3,46	3,39
Березовый ручей	5,05	3,25	3,59	4,83
Взвесь				
Салагаевское озеро	2,85	2	1,23	2,72
Водопадный ручей	3,22	2,40	0,52	1,62
Березовый ручей	3,08	2,25	1,65	2,09

и Cd, их карбонатные и гидрокарбонатные комплексы в отличие от Cu не становятся ведущими даже в условиях равновесия растворов с кальцитом и доломитом.

$$K_{\text{загр}} = \log \frac{C_{\text{Мс(в пробе)}}}{C_{\text{Мс(в фоновой точке)}}$$

отражают активные процессы выщелачивания металлов на пути движения растворов через вещество отходов, и по всем металлам превышают таковые в озере (табл. 4.5). Наиболее высокий он для Zn и Cd; $K_{\text{загр}}$ взвешенных форм заметно ниже, его значения практически соответствуют таковым в озере.

Зная скорость течения дренажных ручьев (23,1 л/с – Водопадный и 1,2 л/с – Березовый), можно рассчитать годовой вынос металлов из хвостохранилища в р. Малая Талмовая. Он составляет ~4000 кг Zn, 20 кг Pb, 70 кг Cu и 10 кг Cd для двух ручьев. Стабильное поступление отходов в хранилище, незначительная степень окисления сульфидных минералов, наличие постоянного водообмена позволяют предположить сохранение существующего количества выносимых металлов и в будущем.

Суммируя результаты по воде дренирующих озеро ручьев, подчеркнем, что вода ручьев по сравнению с озером существенно меняет свой основной ионный состав: в ней снижаются содержания сульфат-иона, а гидрокарбоната повышается. Кислотность воды в колодцах-отстойниках понижается до 6,11–6,4, а ручьев возрастает до 7,09 в Водопадном и 7,54 в Березовом по сравнению с pH воды озера (7,75). Соответственно содержания металлов более чем на порядок повышаются в воде отстойников, в дренажных ручьях – снижаются, оставаясь все же более высокими, чем в озере. Для всех металлов преимущественная форма миграции – в виде взвешенных частиц. Но если подавляющее количество Pb и Fe находится во взвешенной форме, то Zn, Cd и Cu распределяются приблизительно поровну между растворенной и взвешенной формами.

Ручей Водопадный, дренирующий через вещество отходов, на выходе имеет большие концентрации металлов, в том числе и железа. Осаждаясь в русле ручья, аморфные гидроксиды железа активно сорбируют металлы, в результате чего в устье ручья концентрации металлов снижаются. Березовый ручей, текущий по

Таблица 4.6

**Содержания металлов в донных осадках Салагаевского озера
и дренажных ручьев, г/т**

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe, %
Салагаевское озеро, $n = 20$					
Среднее	4150	590	210	9,03	3,8
Минимальное	64	18	10	0,02	2,17
Максимальное	10000	1000	300	20,6	7,16
Водопадный, $n = 7$					
Среднее	10700	820	170	45	11,15
Минимальное	8500	760	140	26	5,01
Максимальное	13300	980	250	54	15,31
Березовый, $n = 5$					
Среднее	5670	760	180	15,5	4,83
Минимальное	1600	410	160	5,7	3,27
Максимальное	7500	968	202	19,4	7,75

трубам, в истоке содержит меньшие концентрации металлов. Однако ложе его русла, сложенное хвостовыми наносами, является источником вторичного загрязнения воды, и в устье концентрации металлов повышаются.

Коэффициент загрязнения воды свидетельствует о более высокой опасности дренирующих ручьев, чем собственно техногенного озера. Приведенные выше количества выносимых в год металлов указывают на реальное загрязнение реки. При разработке природоохранных мер следует не меньше, чем озеру, внимание уделять очистке дренажных потоков. При небольшом дебите ручьев, но высоких содержаниях металлов в них более эффективна очистка на выходе дренажа.

По сравнению с донными осадками Салагаевского озера в таковых дренажных ручьев существенно повышаются содержания всех изучаемых металлов, за исключением меди (табл. 4.6), что указывает на интенсивный вынос металлов из техногенного озера как растворами, так и в виде механических взвешенных частиц, и осаждение их в веществе донного осадка.

Вертикальное распределение металлов в руслах ручьев, верхняя часть которых представляет собой донный осадок, отражает процессы осаждения и перераспределения вещества. Их особенности в большой степени определяются кислотностью–щелочностью растворов при формировании вторичных соединений металлов [Hakkanson et al., 1989]. Донный осадок Водопадного ручья состоит, по данным рентгеноструктурного анализа, из аморфных гидроксидов железа. В нем общие концентрации металлов выше, чем в донном осадке гидроотвала, а содержания Zn, Cd и As максимальны для разреза. В русле ручья Березовый, которое образовано хвостовыми наносами, распределение металлов больше отражает их связи в геохимической ассоциации отходов. Ожелезненный слой расположен на глубине 50 см. В нем содержания металлов не превышают общий уровень по раз-

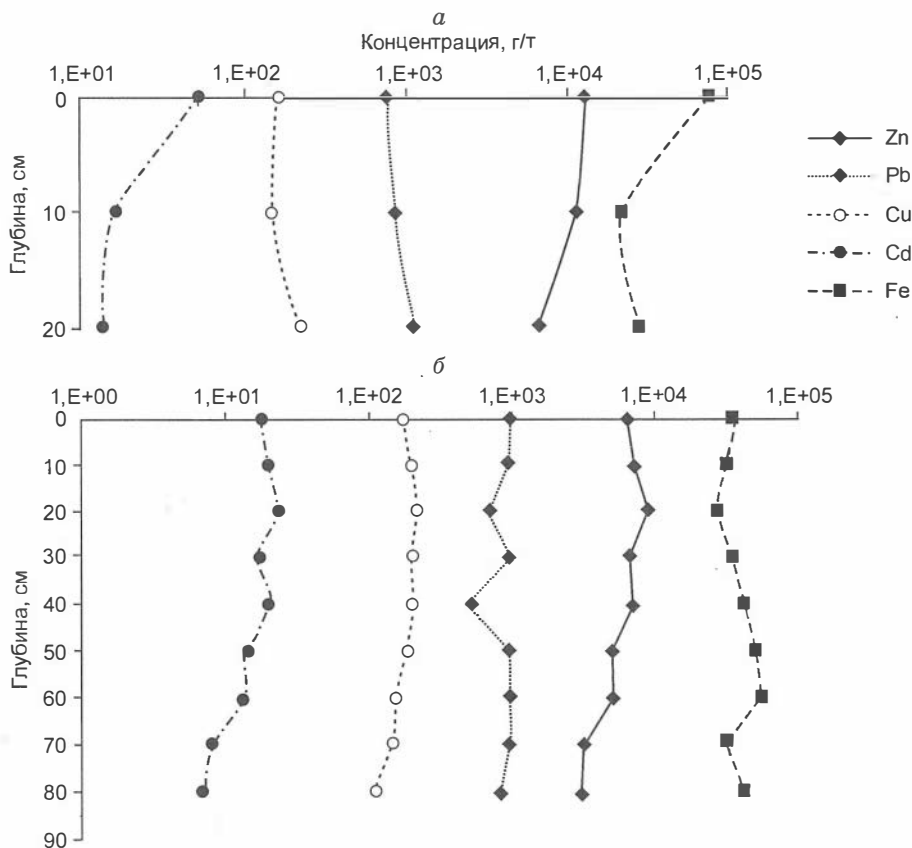


Рис. 4.4. Вертикальное распределение металлов в разрезах донных осадков ручьев Водопадный (а) и Березовый (б).

резу (рис. 4.4). Вероятно, вторичные железистые минералы формировались на уровне колеблющейся влажности (за счет поднимания и опускания уровня дренажного ручья), и количество металлов в образующихся гидроксидах железа определяется их изначальными содержаниями в этом материале.

Распределение металлов в водной и слабокислой вытяжках целесообразно представлять в виде процентных долей от валового их содержания в пробе. По данным извлечения водной и слабокислой вытяжек из вещества донных осадков, наиболее легко в ту и другую переходит Zn (табл. 4.7). Во всех исследованных пробах обнаружены водорастворимые формы Zn и Cu: Zn – сотые доли процента, а Cu – десятые. В двух пробах установлены водорастворимые формы свинца. В донных осадках Водопадного ручья содержание водорастворимых форм металлов существенно ниже, чем в донных осадках Березового: Zn – в 3 раза, Pb – в 1,5 раза, Cu – в 2 раза. Наоборот, обменные формы Zn и Cu наиболее сконцентрированы в донном осадке Водопадного ручья. В нем содержится 48,5 % Zn и 18,5 % Cu в обменных

Таблица 4.7

**Содержание и доля водорастворимых (W) и обменных (S) форм металлов
в донных осадках Водопадного и Березового ручьев**

Проба	Zn		Pb		Cu		Cd	
	Общее, г/г	Zn _W , %	Общее, г/г	Pb _W , %	Общее, г/г	Cu _W , %	Общее, г/г	Cd _S , %
Вод-1/1	13 100	0,02	770	0,04	160	0,1	53,5	48,6
Вод-1/2	11 200	0,02	860	—	150	—	16,2	27,8
Вод-1/3	6710	0,01	1130	—	220	0,07	13	10,8
Березовый								
Бер-1	6400	0,04	970	—	175	0,1	17,8	28,1
Бер-6	8900	0,02	990	—	180	0,1	14,3	9,7
Бер-9	3070	0,06	830	0,06	110	0,2	7	10,1

Примечание. Вод-1/1 – поверхность донного осадка; Вод-1/2 – глубина 10 см; Вод-1/3 – глубина 20 см; Бер-1 – поверхность, Бер-6 – глубина 50 см, Бер-9 – глубина 80 см.

формах по сравнению с 2,7 и 3,7 % соответственно в донном осадке Березового ручья. Обменные формы свинца содержатся приблизительно в одинаковом количестве. По вертикальному разрезу донных осадков Водопадного ручья наблюдается снижение обменных форм Zn и Cd, т. е. максимальные содержания (как и валовые содержания) приурочены к верхнему слою, состоящему из аморфных гидроксидов железа. А обменные формы Pb и Cu концентрируются в нижнем слое, представленном захороненной почвой, в которой, вероятно, происходит отложение этих металлов за счет связывания органическим веществом.

В разрезе Березового ручья содержания обменных форм всех изучаемых металлов уменьшаются сверху вниз, что отражает активное вымывание подвижных форм металлов дренажем (см. табл. 4.7). И если ручей Водопадный, выносящий большие концентрации металлов из вещества отходов, постоянно пополняет их содержания на поверхностях гидроксидов железа, то в Березовом ручье баланс смещается в сторону растворения и выноса из осадков русла.

Дренаж из озер Дюкова Лога

Дренажный ручей из Дюкова Лога непостоянен, в летнюю сухую погоду он пересыхает. Однако его вода несет более высокие содержания металлов, чем ручьи Салагаевского Лога (табл. 4.8). Обратим внимание на то, что содержания свинца составляют 13 мкг/л в растворе. Высоким уровнем металлов в растворе, видимо, объясняются и

Таблица 4.8

**Содержания металлов в воде и донном осадке
дренажного ручья из Дюкова Лога**

Проба	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
Вода, мкг/л					
Дд	3000	13	30	5,7	250
Донный осадок, г/т					
Дд-1	9200	5600	580	72	1,5 %
Дд-2	10 000	1800	870	51	3,1 %
Дд-3	9600	2000	880	38	3,4 %
Дд-4	7500	3000	310	24	2,4 %
Фон	166	36	38		

их содержания в донном осадке. Русло ручья проходит по долинке естественного происхождения, оно сложено природными почвами и осадками. Превышение над фоновым уровнем здесь обусловлено, очевидно, накоплением металлов при осаждении их из раствора ручьев Дюкова Лога по сравнению с ручьями Салагаевского Лога. Если содержания Zn везде близки, то Cd устойчиво выше в Дюковом Логу (за исключением устья Березового), а Fe, естественно, выше в “свободном” Водопадном ручье (см. табл. 4.8). Превышение над фоновым уровнем здесь обусловлено, очевидно, накоплением металлов при осаждении их из раствора.

Итак, основные закономерности накопления металлов в донных осадках рассматриваемых дренажных ручьев определяются особенностями миграции водных потоков из техногенного озера, а именно, длительностью взаимодействия с веществом отходов, что обуславливает уровень концентрации металлов в растворах и физико-химические условия среды на выходе ручьев. Донные осадки дренажных ручьев содержат более высокие концентрации металлов, чем донный осадок техногенного озера. Значительно повышаются Cd – до 5 и 1,7 раза и Zn – в 2,5 и 1,4 раза соответственно. Максимальная концентрация металлов приурочена к веществу осадка, сложенному вторичными новообразованными соединениями – аморфными гидроксидами железа. Водорастворимых форм металлов в донных осадках Водопадного ручья существенно меньше, чем в донных осадках Березового. Хотя в оврагах первого ручья установлена большая концентрация обменных форм, что и указывает на увеличение концентрации в его донных осадках именно за счет сорбции и соосаждения со вторичными железистыми соединениями.

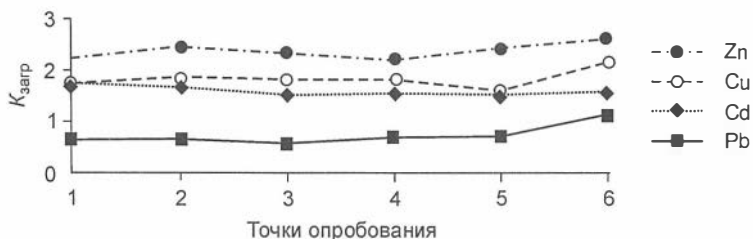


Рис. 4.5. Изменение $K_{загр}$ воды р. Малая Талмовая.

Таблица 4.9

**Содержания металлов в донных осадках р. Малая Талмовая
и доля их подвижных форм**

Проба	Zn			Pb	Cu			Cd	
	Общее, г/г	Zn _{пв} , %	Zn _с , %	Общее, г/г	Общее, г/г	Cu _{пв} , %	Cu _с , %	Общее, г/г	Cd _с , %
Др-9	4470	0,04	6,3	1270	370	0,14	33,7	14,6	20,5
Др-8	6830	0,01	3,4	1100	260	0,17	25,2	17,1	9,9
Др-21	8600	0,02	4,5	1820	510	0,14	22,5	27,6	11,6

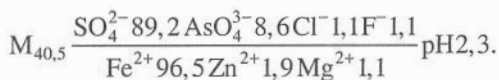
Дренажные ручьи, впадающие в р. Малая Талмовая, загрязняют ее этими металлами. Водные аномалии прослеживаются на всем опробованном интервале. По сравнению с верхним течением реки, в участках с результирующей нагрузкой величина $K_{загр}$ составляет более 2 ед. для Zn. Далее в порядке убывания этого коэффициента расположены Cd, Cu, Pb (рис. 4.5), но с устойчивой тенденцией увеличения для каждого металла вниз по течению реки. В донных осадках реки содержания металлов соответствуют таковым в отходах и донных осадках дренажных ручьев (табл. 4.9). Высокое содержание Pb, очевидно, связано с легким выпадением его вторичных соединений из воды. Водорастворимые формы в донных осадках реки установлены только для Zn и Cu, доля которых составляет сотые доли процента для Zn и десятые доли процента для Cu. Доля обменных форм металлов существенно выше: для Zn – 6 %, а Cu и Cd – десятки процентов. Это представляет собой реальную опасность вторичного загрязнения воды при небольшом изменении физико-химических условий, например, снижение величины pH вследствие выпадения кислотных дождей или увеличение дебита дренажных ручьев.

Основной источник дренажных потоков – вода озер, время контакта с твердым веществом отходов невелико, вследствие чего величина pH если и повышается, то незначительно, и уровень металлов в растворе, определяемый сохранностью сульфидов, невысок. Физико-химические условия в растворах и их основной ионный состав обуславливают и химические формы миграции металлов. Хотя основную долю Zn и Cd в растворе составляют их аква-ионы, все же немалая их часть присутствует в виде комплексов – карбонатных, гидрокарбонатных, сульфатных. Следует отметить, что из всех металлов Cd образует максимальную долю аква-ионов в растворе. Подавляющая часть Pb (более 90 %) формирует карбонатные и гидрокарбонатные комплексы. Это важно, поскольку именно Pb выпадает в донный осадок при смешении техногенных и природных вод в первую очередь. Медь и железо находятся преимущественно в виде гидроксокомплексов. Насыщение в растворах ручьев может наступать по отношению к железистым соединениям (как это и наблюдалось на Водопадном ручье), либо же к карбонатам. Обильное выпадение гидроксидов железа создает условия для интенсивной сорбции металлов и осаждения их из воды в виде обменных форм, способных к повторному переходу в раствор. В целом концентрация металлов может оставаться стабильной на значительных расстояниях от впадения дренажа в природные реки.

Некоторые примеры техногенного дренажа из-под насыпных отвалов

Для полноты представления о возможном составе дренажных потоков целесообразно привести результаты изучения ручьев, вытекающих из-под хранилищ иного морфологического типа – насыпных отвалов: Берикульских кеков цианирования и Беловских клинкеров пирометаллургической переработки цинковых концентратов. Вследствие легкой доступности атмосферных окисляющих факторов, вещество насыпных отвалов изменяется несравненно быстрее, чем в техногенных озерах, и состав дренажных потоков из-под них может служить примером будущего дренажа из техногенных озер. Подробно минералого-геохимические характеристики насыпных отвалов и особенности окислительных процессов в них даны в работах [Airijants et al., 1995; Bortnikova et al., 1997; Sidenko, Palchik, 1997]. Здесь рассмотрим особенности состава и поведения металлов в потоках и ручьях.

С веществом Берикульских насыпных отвалов взаимодействуют потоки двух типов: инфильтрационные воды, просачивающиеся через вещество кеков и затем вытекающие в их подножие, и поверхностные сезонные потоки, смывающие корку выцветов с их склонов. Инфильтрационные дренажные растворы коричнево-красного цвета. Согласно классификации А.И. Перельмана [1982], они относятся к сильноокислым соленым (минерализация 40 г/л) сульфат-арсенатным железозинковым водам:



Средние содержания тяжелых металлов, таких как Cu, Pb и Cd, на порядок ниже, чем концентрация Zn (табл. 4.10). В растворах железо находится в окисленной трехвалентной форме. Сульфатный комплекс $FeSO_4^+$ доминирует над ионной формой Fe^{3+} . Концентрации трех- и пятивалентного As близки. При обсуждении форм нахождения Fe и As следует отметить, что в базе данных программы WATEQ4F отсутствуют железо-гидроарсенатные комплексы, такие как $FeHAsO_4^+$ и $FeH_2AsO_4^{2+}$. В эти комплексы связаны практически весь As и большая часть Fe в сернокислых растворах при pH 1–2 и концентрации Fe и As >1 г/л [Шарипов, Ашимхина, 1980]. При повышении pH растворов разрушаются гидросульфатные и гидроарсенатные комплексы железа, что приводит к осаждению сульфатов, арсенатов и сульфоарсенатов железа. Тяжелые металлы главным образом присутствуют в ионной форме с подчиненным количеством сульфатных комплексов. Возможные фазы, которые могут сосуществовать с инфильтрационными растворами – ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, ферригидрит $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$, скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и англезит $PbSO_4$.

Поверхностные дренажные растворы желтоватого цвета образуются при растворении сульфатной корки, покрывающей склоны отвалов. Они характеризуются наиболее низкой величиной pH (1,1) и относятся к сильноокислым сульфатно (30 г/л)-железистым (18 г/л) рассолам (минерализация 49 г/л). Среднее содержание мышьяка в поверхностных растворах (0,2 г/л) на порядок ниже, чем в инфильтрационных (см. табл. 4.10). При этом весь As находится в пятивалентной форме.

Таблица 4.10

Значения pH, Eh и содержания компонентов в основных группах дренажных растворов и речных водах (Берикульский отвал), мг/л

Компонент	Дренажные растворы		Речная вода
	инфильтрационные	поверхностные	
pH	2,3	1,1	6,9
Eh, мВ	449	435	168
Ca ²⁺	218	247	18
Mg ²⁺	519	245	2,9
Na ⁺	9	17	1,7
K ⁺	5,4	37	1,2
HCO ₃ ²⁻	<0,05	<0,05	83
SO ₄ ²⁻	19 750	30 240	9,2
Cl ⁻	184	88	0,27
F ⁻	93	65	<0,05
NO ₃ ⁻	<0,1	<0,1	<0,1
CN ⁻	Нет данных	0,5	Нет данных
As	980	235	0,08
AsO ₅ ⁻	Нет данных	26	0,08
Fe	18 090	17 800	1,4
Cu	74	39	0,007
Zn	616	118	0,27
Cd	11	1,6	0,004
Pb	17	1,7	0,009

Концентрации Ca, Mg, Cl и F несколько ниже таковых в инфильтрационных растворах. Наиболее высокие содержания в поверхностных растворах отмечаются для Zn и Cu. Концентрации Pb и Cd более чем на порядок ниже, чем в инфильтрационных дренажных растворах. Формула Курлова для растворов поверхностных стоков с Берикульских отвалов имеет следующий вид:

$$M_{50,0} = \frac{SO_4^{2-} 97,6 \text{ AsO}_4^{3-} 1,5}{Fe^{2+} 98,5 (Ca^{2+} + Mg^{2+}) 0,8 (Zn^{2+} + Cu^{2+}) 0,8} pH_{1,1}.$$

Заметную роль в основном составе играют металлы (Cu + Zn), составляя 0,8 экв.% от общего содержания катионов. В поверхностных растворах, стекающих со склонов отвала, железо главным образом связано в сульфатные комплексы. Мышьяк в поверхностных дренажных растворах почти полностью находится в пентавалентной форме. Для тяжелых металлов ионная форма доминирует над комплексами типа $MeSO_4^0$, только для Zn наблюдается обратная картина. В отличие от инфильтрационных растворов поверхностные дренажные растворы недосыщены по отношению к ферригидриту и скородиту.

Таблица 4.11

**Концентрации мышьяка и тяжелых металлов в различных участках
р. Мокрый Берикуль в окрестностях сульфидных отвалов, мкг/л**

Элемент	Фоновые пробы		Напротив отвалов		Ниже по течению	
	Б-4	В-15/97	Б-10	В-16/97	Б-11	В-14/97
Fe	<0,03	Н.о.	850	Н.о.	1750	Н.о.
As	Нет данных	3	30	23	50	44
Zn	38	2	560	148	813	76
Cd	0,1	0,6	4,4	1,0	11,9	1,0
Cu	1	3	5	15	10	14
Pb	4	5	4	28	9	35

Концентрации мышьяка и тяжелых металлов в нижнем течении р. Мокрый Берикуль, в которую впадают дренажные потоки, на порядок выше, чем в фоновых пробах (табл. 4.11). Отношение концентраций элементов в фоновых пробах к таковым в водах из нижнего течения реки указывает на степень привноса каждого из элементов в речные воды. В связи с этим металлы и мышьяк можно расположить по убыванию в следующем порядке:

$\text{Fe} (>100) > \text{Zn} (22) > \text{Cd} (16) > \text{As} (15) > \text{Cu} (6) > \text{Pb} (5,5).$

В речных водах все главные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}) присутствуют в ионной форме, которая доминирует над их карбонатными и гидрокарбонатными комплексами. Впадение дренажа в реку приводит к нейтрализации растворов и выпадению, в первую очередь, гидроксидов железа, вследствие чего его содержание в растворе практически сходит на нет (табл. 4.12). В минеральном составе возможных осадков речных вод могут наблюдаться ферригидрит и ярозит. Совместно с гидроксидами железа, очевидно, в сорбированном виде удаляются из раствора

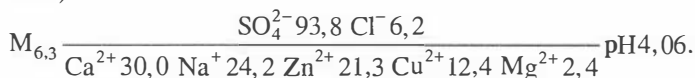
Таблица 4.12

**Изменение концентрации металлов
при смешении дренажных и речных вод, мг/л**

Элемент	Лужа под отвалом	Дренажирующий ручей	Смешение дренажных и речных вод	Река в 1 м от точки смешения
	В-11/97	В-13/97	В-12/97	В-14/97
pH	2,5	2,3	3,4	5,9
Fe	30 000	21 600	Н.о.	Н.о.
Cu	184	75	0,5	0,014
Zn	2341	907	5,0	0,08
Cd	43	13,5	0,07	0,001
Pb	75	12	0,40	0,15
As	330	569	0,05	0,044

Zn, Cd и As, их содержания понижаются более чем на четыре порядка, а количество Pb в растворе уменьшается в 80 раз, поскольку именно этот элемент должен оседать в первую очередь. Вниз по течению реки концентрация металлов быстро снижается (до уровня ПДК). Основную роль здесь, очевидно, играет быстрое течение реки и, следовательно, снос поступающих элементов.

Дренаж Беловских отвалов пирометаллургических клинкеров относится к типу высокоминерализованных металлсодержащих растворов, в которых наиболее высоко содержание Zn и Cu, что позволяет считать их макрокомпонентами. В отличие от дренажа Берикульских отвалов содержание сульфат-иона достигает 9 г/л при полном отсутствии фторидов. Растворы канавы характеризуются низкими величинами pH (3,6–3,7), повышенной температурой (до 40 °С) и высокими концентрациями металлов (табл. 4.13). Значения Eh варьируют от +390 до +490 мВ. Формула Курлова демонстрирует чисто техногенное происхождение этих растворов. Химические формы нахождения металлов в дренажных потоках – это аква-ионы и сульфатные комплексы – при резко подчиненном количестве хлоридных (рис. 4.6)



В отстойнике, в который попадает дренажный сток, температура воды снижается до 16 °С, значения pH растворов составляют около 5, а концентрации сульфат-иона и металлов существенно ниже, чем в растворах дренажа.

Таблица 4.13

**Состав растворов дренажа из-под насыпных отвалов
Беловских пирометаллургических клинкеров, мг/л**

Компонент	К-1/00	К-2/00	К-3/00
pH	3,45	3,77	4,97
Eh, мВ	393	390	318
K ⁺	121	61	31
Na ⁺	948	442	504
Mg ²⁺	500	230	250
Ca ²⁺	550	510	350
Fe	49	11	0,3
Zn	1600	600	550
Cu	790	300	250
Pb	0,2	0	0,5
Al	62	15	2
Mn	47	15	18
Cd	12	5	5
As	0,1	0,06	0,02
Cl ⁻	249	135	213
SO ₄ ²⁻	9216	3466	4584

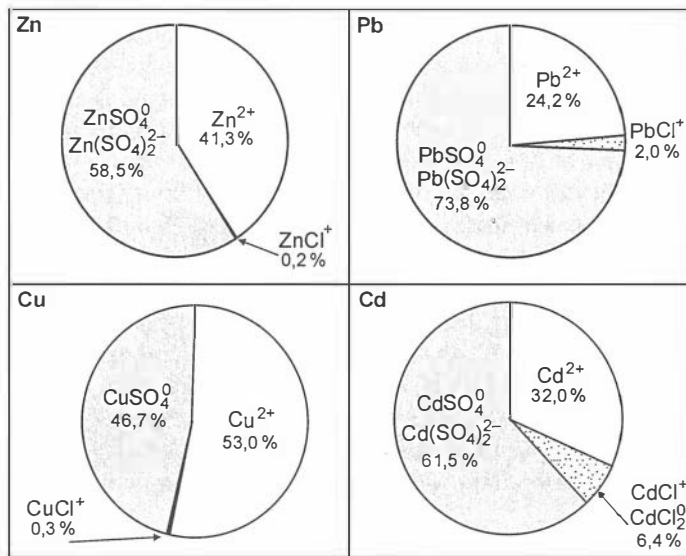


Рис. 4.6. Химические формы нахождения металлов в растворах Беловских дренажных потоков.

Нейтрализация дренажных потоков при попадании в отстойник способствует обильному выпадению соединений различного цвета (табл. 4.14). Однако в растворе формы металлов и их соотношения остаются практически без изменений, как и в начале дренажа. Формирующиеся осадки образуют стратифицированную

Таблица 4.14

Содержания металлов в осадках при смешении дренажных стоков и воды природного водоема (Беловский отвал), %

Элемент	БФ-2(99)	БФ-4(99)
	Сине-зеленые осадки	Желто-зеленые осадки
Al	3,7	7,4
Fe	2,3	4,1
Cu	31,3	3,7
Mn	0,01	0,01
Zn	3,48	0,50
Cd	0,013	0,004
Ca	0,39	0,26
Mg	0,19	0,16
Pb	0,01	0,01
S	6,09	1,60
Сумма	47,42	17,62

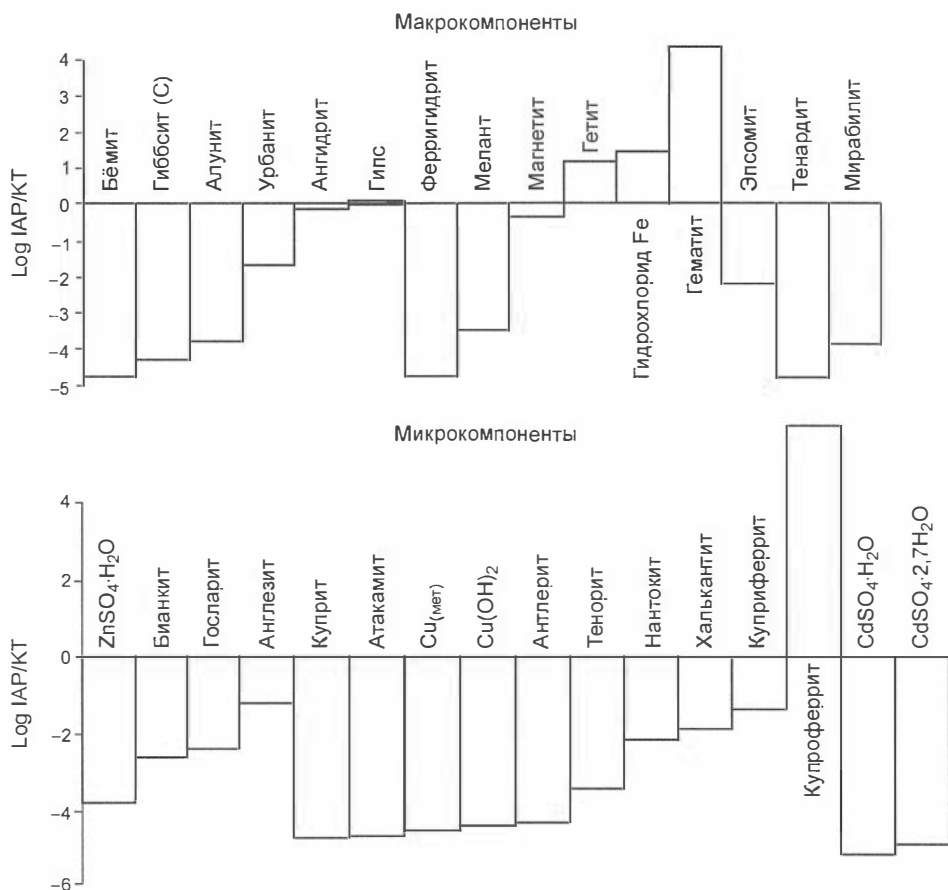


Рис. 4.7. Равновесные твердые фазы в растворах Беловского дренажа (начало потока).

взвесь: верхний слой (0–2 см) имеет сине-зеленый цвет, а нижний (2–4 см) – желто-зеленый. В первом слое осадки, отобранные как в канаве, так и в озере, содержат высокие концентрации Cu и S, а также Al, Si, Zn, Fe и Ca. Во втором слое Al и Si доминируют над Cu и S. При исследовании проб методами PCA и ИК-спектроскопии установлено, что они состоят главным образом из водных аморфных сульфатов. В небольшом количестве образцов присутствует аморфный кремнезем.

Согласно расчетам, в начале дренажа, когда температура растворов еще достигает 40 °C, из растворов возможно выпадение гипса и ангидрита, а также (окси)гидроксидов железа (из числа микрокомпонентов). Соединения металлов, образующиеся при этих условиях, – это англезит и купроферрит. Близки к насыщению и, вероятно, формируются при колебаниях температуры халькантит, нантокит, госларит и бианкит (рис. 4.7). При попадании дренажа в отстойник из растворов могут отлагаться урбанит, гипс, ангидрит, гидроксиды железа в качестве макрокомпонентов и вторичные соединения металлов – англезит, халькантит,

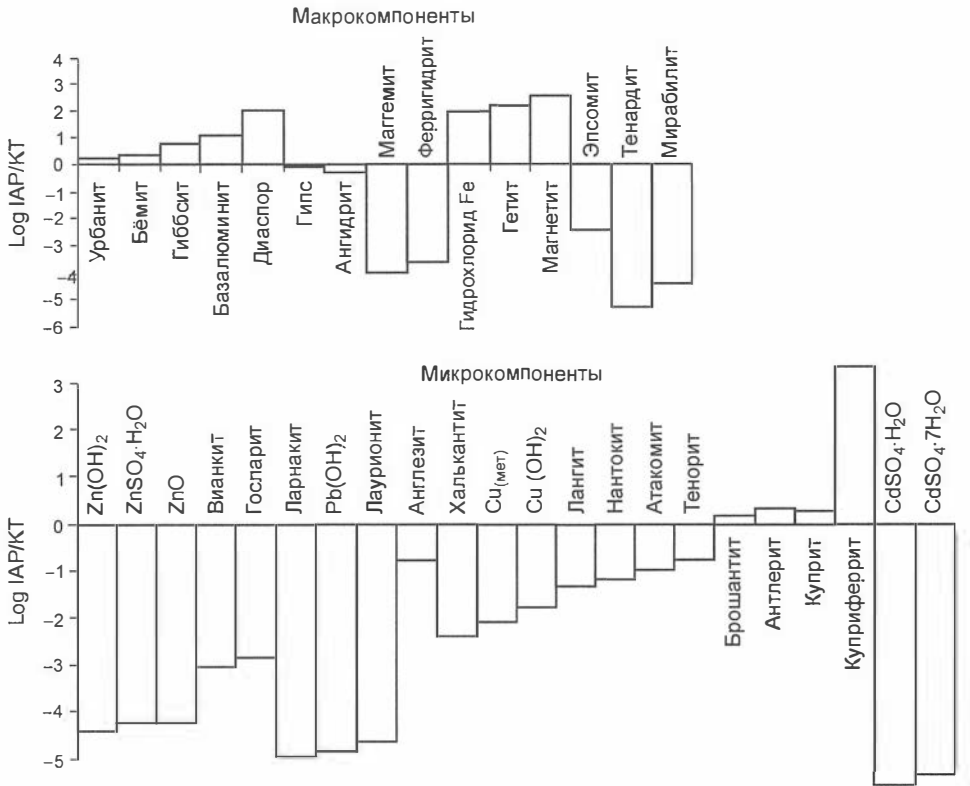


Рис. 4.8. Индексы насыщения для твердых фаз в растворах отстойника после впадения дренажа в отстойник, Белово.

купроферрит; близки к насыщению сульфаты цинка (рис. 4.8). Очевидно, при этом активно соосаждаются металлы за счет сорбции на вновь образующихся фазах Fe, Al, Ca. Кроме того, Zn в виде примеси вполне вероятен в сульфатах меди. Таким образом, концентрации Al, Cu и Pb контролируются образованием аморфных сульфатов этих металлов. Стратификация осадка и термодинамические расчеты указывают на то, что сульфаты Al, Pb и Ca начинают выпадать из растворов раньше, чем сульфаты Cu и Zn.

* * *

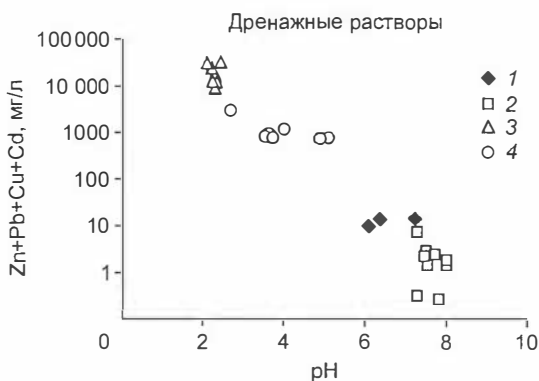
Итак, на основе изучения различного дренажа можно провести типизацию дренажных растворов. Среди дренирующих потоков выделены два крайних типа техногенных вод. Первый – это **околонеутральные** – слабощелочные низкоминерализованные растворы со сравнительно невысоким, но устойчивым на значительных расстояниях уровнем растворенных металлов, объяснимым близостью физико-химических параметров техногенных потоков и речных вод. Такие потоки характерны для дренажа Салагаевского и Дюкова техногенных озер (рис. 4.9). На

Рис. 4.9. Зависимость pH–сумма металлов в растворе для дренажных потоков различного происхождения.

Салагаевский дренаж: 1 – колодцы, 2 – ручьи; 3 – Бериккульский дренаж; 4 – Беловский дренаж.

диаграмме видно, что они образуют довольно компактную группу точек, отражающих составы растворов со значениями pH от 7,0 до 8,2, суммарное содержание металлов не более 10 мг/л.

Второй тип вод – **высокоминерализованный кислый дренаж**, формирующийся в высокосульфидных отходах, складированных в виде насыпных отвалов, и вследствие этого легкодоступных окисляющим агентам. При взаимодействии сезонных осадков с уже окисленным и сильно преобразованным веществом в раствор переходят многие компоненты, в том числе и тяжелые металлы. Высокая минерализация поровых вод насыпных отвалов ведет к формированию агрессивных дренажных потоков, унаследующих все параметры состава поровых вод. Сочетание ультракислой среды и высокой концентрации сульфат-иона обуславливает низкую долю аква-ионов Zn и Cd, для Cd она не превышает 50 %. Основное значение приобретают сульфатные комплексы, в том числе и для Pb (см. рис. 4.6). В дренажных потоках растворы близко насыщены железистым соединениям и некоторым медным фазам. А при попадании в нейтрализующий отстойник могут обильно выпадать в Al-, Fe- и Ca-фазы. Активный процесс сорбции или (в некоторых случаях) соосаждения приводит к удалению значительной части металлов из воды и осаждение их в донный осадок вплоть до накопления промышленно значимых концентраций. Между названными типами дренажных потоков на диаграмме pH–сумма металлов в растворе могут располагаться точки, соответствующие различным составам растворов, формирующихся в прямой зависимости от вещественного состава отходов, морфологического типа складирования, внешних условий.



Глава 5

ВЕТРОВОЙ ВЫНОС

Ветровое загрязнение территорий, окружающих хранилища, в первую очередь зависит от состояния поверхности пляжной зоны (влажность и гранулометрия материала), интенсивности и повторяемости ветров, а на локальные условия накопления пыли оказывает влияние рельеф местности. Построенные карты аномалий металлов в почвах для территорий, окружающих хвостохранилища Дюков и Салагаевский Лог, показывают существенное различие в уровне загрязнения почв (рис. 5.1, 5.2).

Хвостохранилище Салагаевский Лог и окружающие его территории

Почвенные аномалии

Статистические данные содержания металлов в почвах вокруг хвостохранилища Салагаевский Лог и коэффициенты парных корреляций приведены в табл. 5.1. Высокие значения коэффициентов парной корреляции свидетельствуют о прочности геохимической ассоциации сульфидных минералов в пылевых наносах.

Почвенные аномалии металлов образуются на северном и северо-восточном склонах хранилища в соответствии с господствующим направлением ветров (рис. 5.2, 5.3). В почвенных аномалиях максимальные содержания металлов настолько высоки, что они соответствуют таковым в хвостовых песках. В разрезах отчетливо видно, что верхние 10 см почвы на территориях, наиболее подверженных пылевому сносу, сложены материалом песков (рис. 5.4). Южные же территории не подвержены ветровому загрязнению, содержания металлов в почвах близки к фоновым значениям.

Сопоставляя содержания металлов в почвах вокруг Салагаевского хвостохранилища с их ПДК, приходим к следующим выводам: 1) содержание Zn на всей исследованной территории выше ПДК для почв, что обусловлено, очевидно, высоким фоновым содержанием в данном регионе с развитием полиметаллической и колчеданной минерализации; 2) средние содержания Pb превышают ПДК почти в пять раз, но на территориях южнее Салагаевского Лога они опускаются до приемлемого уровня; 3) содержания Cu и Cd колеблются на уровне, близком к ПДК. Следовательно, основной загрязняющий элемент в почвах вокруг Салагаевского Лога – это Zn. Наибольшие вариации концентраций в почвах характерны для него – 162 %, тогда как для Cu – 73 %.

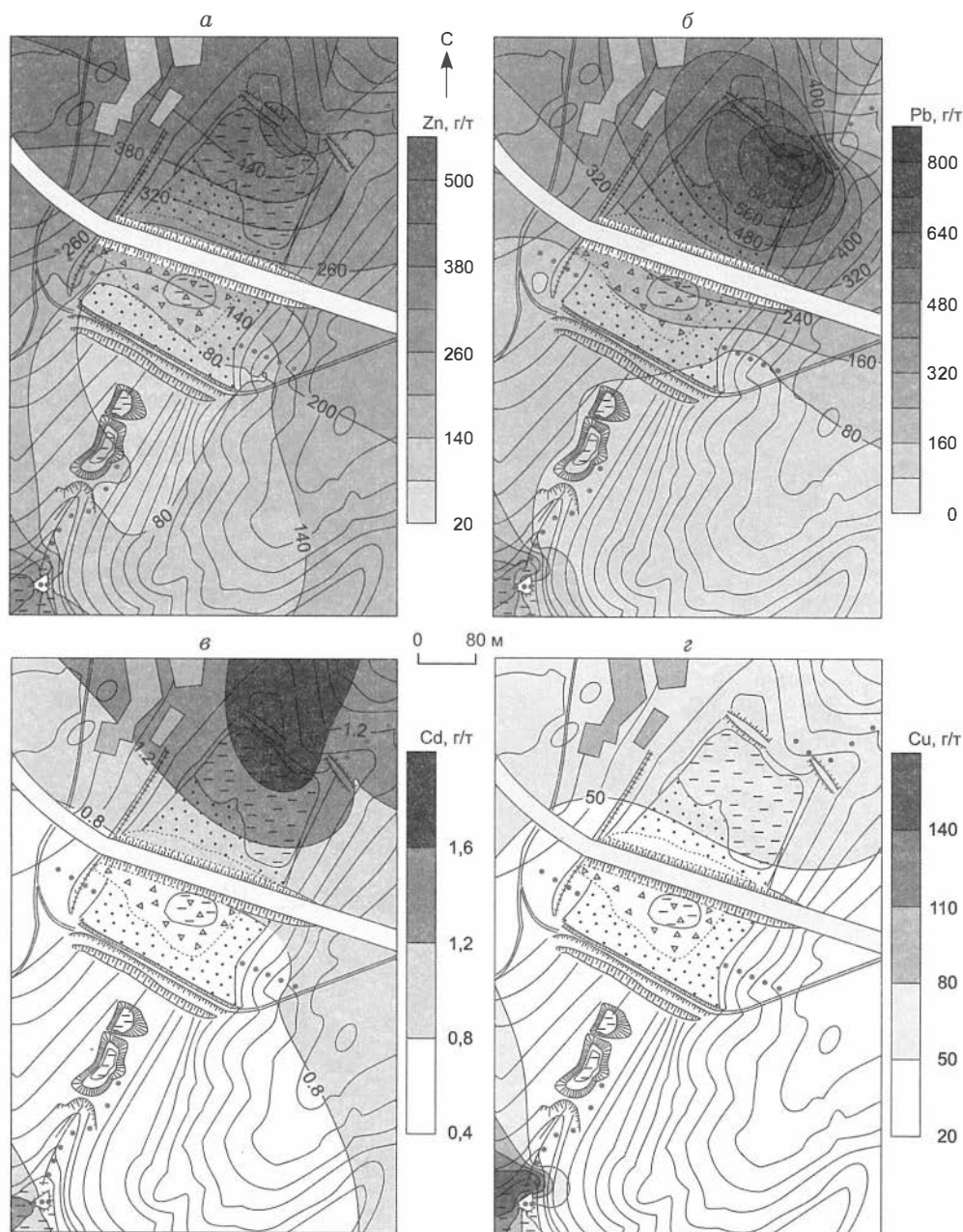
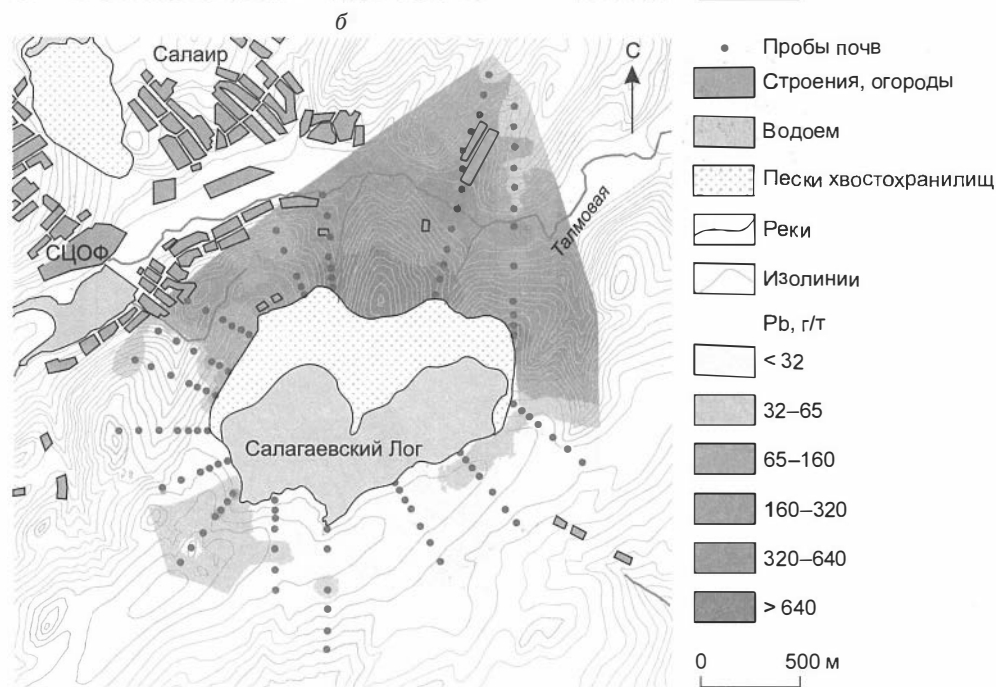
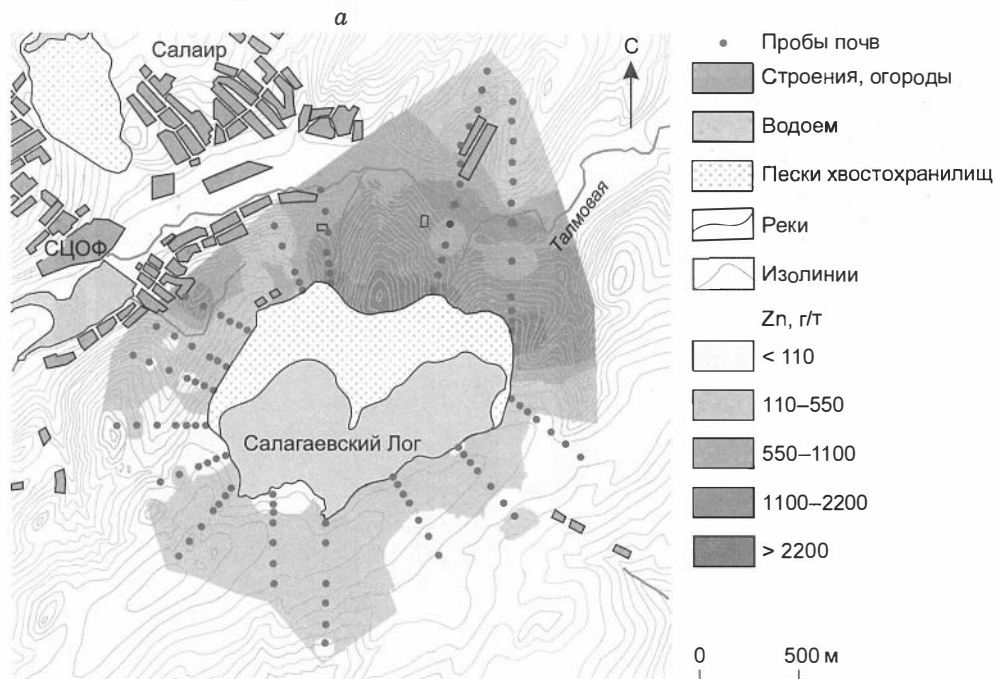
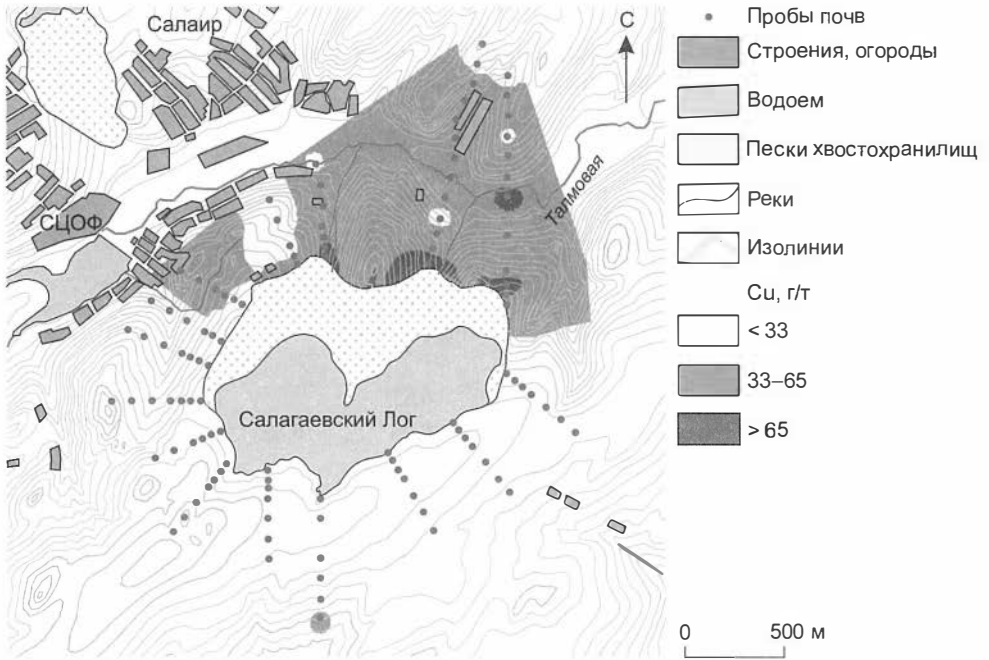


Рис. 5.1. Интерполяционные поверхности загрязнения металлами почв вокруг хвостохранилища Дюков Лог по данным полевого опробования:

а – Zn; *б* – Pb; *в* – Cd; *г* – Cu.



б



г

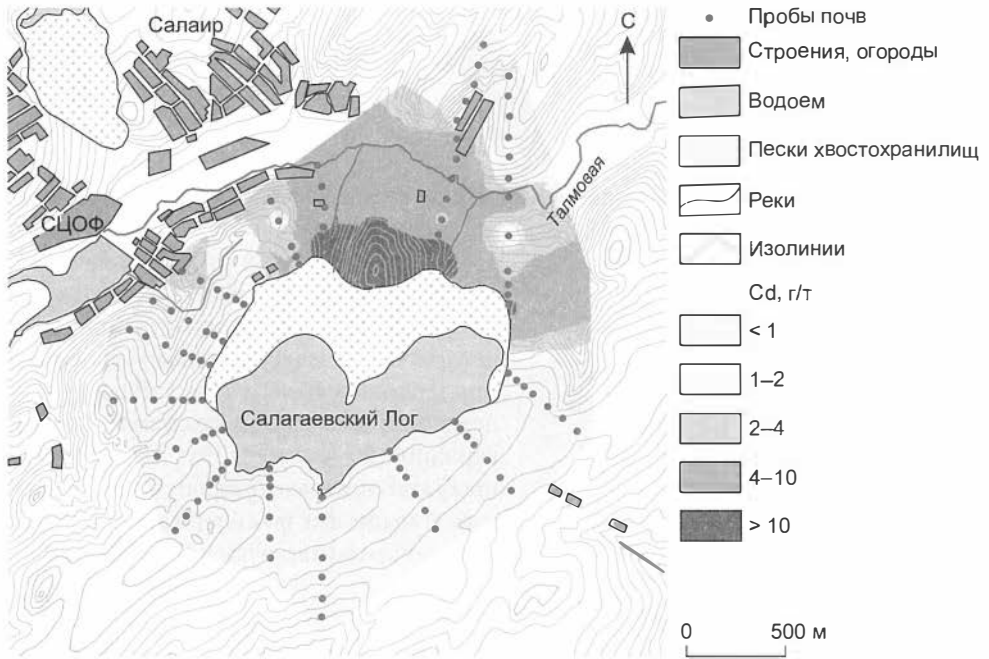


Рис. 5.2. Интерполяционные поверхности загрязнения металлами почв вокруг хвостохранилища Салагаевский Лог по данным опробования:

а – Zn; б – Pb; в – Cu; г – Cd.

Таблица 5.1

Содержания металлов в почвах и в современных пылевых наносах (г/т)
и коэффициенты парной корреляции

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd
Почвы				
Среднее, $n = 117$	490	150	30	2,5
Минимальное	62	7,1	4,9	0,1
Максимальное	4400	1210	130	19
Стандартное отклонение	806	230	21	3,6
Коэффициенты корреляции				
Pb	0,96			
Cu	0,79	0,83		
Cd	0,98	0,94	0,87	
Современные пылевые наносы				
Среднее, $n = 8$	4680	1030	210	16,0
Минимальное	3800	800	190	12,6
Максимальное	5500	1350	250	18,3
Стандартное отклонение	527	207	19	1,7
Вариация, %	11,3	20,1	9,0	10,7
Коэффициенты корреляции				
Pb	-0,15			
Cu	0,51	-0,35		
Cd	0,85	-0,39	0,45	

Коэффициенты парной корреляции между всеми элементами, особенно между Zn и Cd, довольно высокие для такого количества проб.

В современных пылевых наносах, отобранных обмывом свежесопавшей листвы, средние содержания металлов соответствуют их максимальному уровню в прилегающих почвах (см. табл. 5.1) при незначительном разбросе (максимальная вариация 20 % отмечается для Pb). Эти пробы полностью отражают состав выносимой пыли как по содержанию макро-, так и микрокомпонентов (см. табл. 5.1).

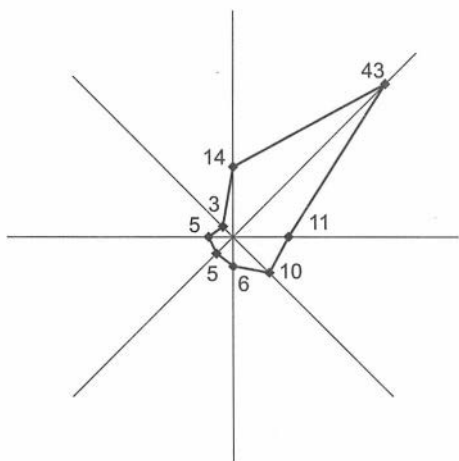


Рис. 5.3. Обратная роза ветров (%) в районе г. Салаир (по данным Гурьевской метеослужбы).

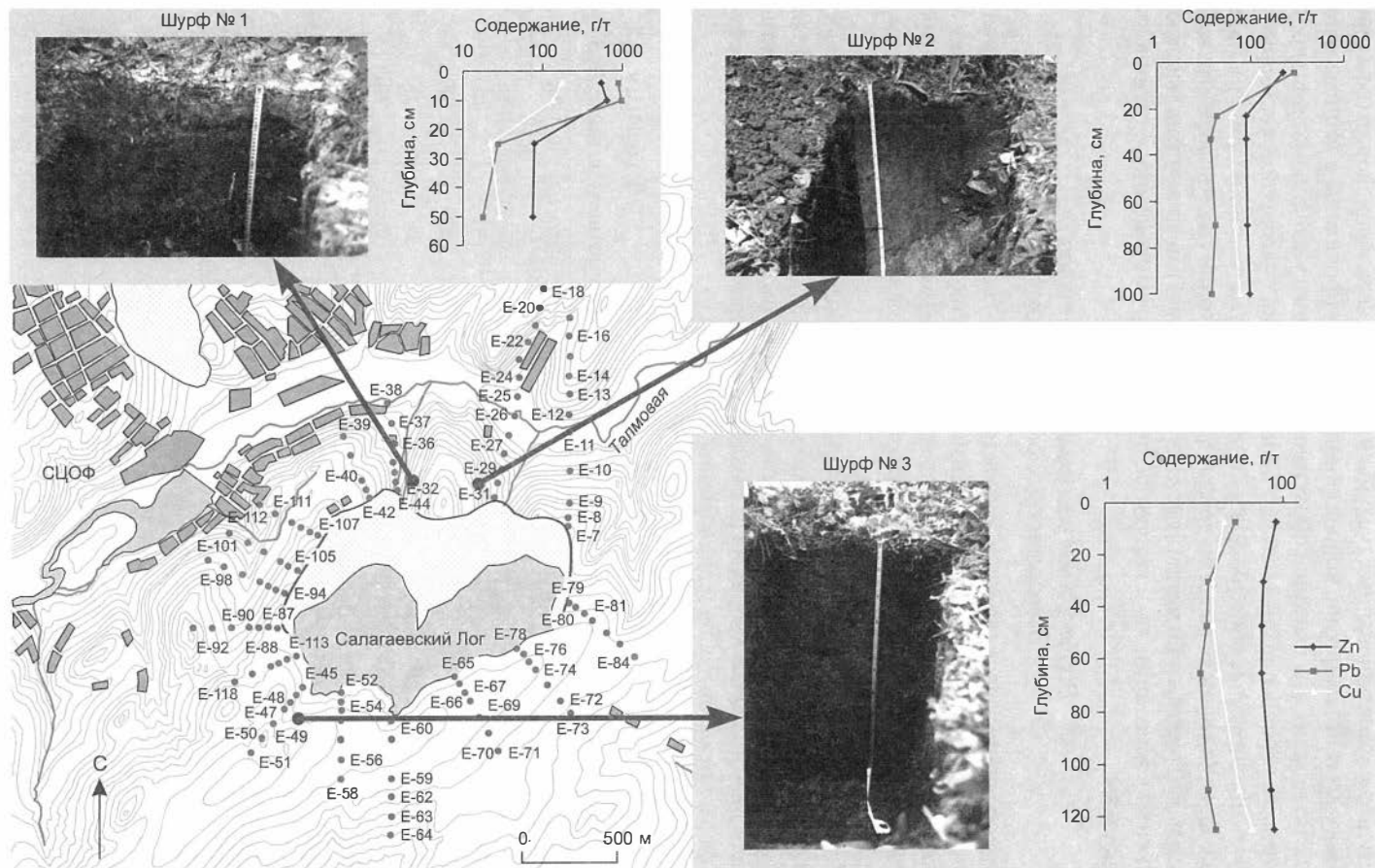


Рис. 5.4. Почвенные разрезы вблизи хвостохранилища Салагаевский Лог и распределение металлов по вертикали.

Наибольший коэффициент парной корреляции отмечается между Zn и Cd как элементов, ассоциированных исходно в общей минеральной форме (сфалерите). Между Zn и Pb, напротив, корреляционные связи проявлены в минимальной степени. Возможно, это связано с фракционированием сульфидов по плотности при ветровом переносе пыли, или, что более вероятно, с различной растворимостью транспортируемых минеральных форм этих металлов, приводящей к нарушению корреляционных связей во время пробоподготовки (длительная агитация в воде опавшей листвы). Отметим, что Zn и Pb не только имеют минимальные коэффициенты корреляции, но и являются, по существу, макрокомпонентами в пылевых наносах.

*Вертикальное распределение металлов
и их подвижных форм в почвах*

Опробование вертикальных разрезов (см. рис. 5.4) показало, что интенсивное загрязнение почв ограничивается верхними 10 см почвенного покрова. Вслед за формированием эоловых аномалий процесс поступления металлов в почвы продолжается с окислением сульфидов, переходом металлов в подвижные формы и их миграцией в почвенных горизонтах.

По разрезу № 1 наибольшая доля водорастворимых форм Zn установлена в верхних горизонтах (0,2 и 0,1 %), ниже она становится существенно меньше (табл. 5.2). В отличие от Zn доля водорастворимых форм Cu возрастает в нижних слоях, для Pb – низкая. В пробах из разреза № 2 и содержания, и доля водорастворимых форм металлов в общем аналогичны (табл. 5.3).

Таблица 5.2

Содержания металлов и их водорастворимых форм в почвенном разрезе № 1

Проба	Средняя глубина, см	Fe	Zn	Cu	Pb
Валовые содержания, г/т					
S1/1	2	2,75 %	562	181	909
S1/2	7	3,5 %	657	142	990
S1/3	17,5	2,75 %	82	23	28
S1/4	37,5	3,65 %	77	30	18
Водорастворимые формы, г/т					
S1/1	2	1,5	1,2	1,1	0,1
S1/2	7	0,9	0,65	0,4	0,06
S1/3	17,5	1,6	0,05	0,7	0,01
S1/4	37,5	8,5	0,05	0,75	0,01
Доля, %					
S1/1	2	0,005	0,2	0,6	0,01
S1/2	7	0,003	0,1	0,3	0,006
S1/3	17,5	0,006	0,06	3	0,04
S1/4	37,5	0,02	0,06	2,5	0,06

Таблица 5.3

Содержания металлов и их водорастворимых форм в почвенном разрезе № 2

Проба	Средняя глубина, см	Fe	Zn	Cu	Pb
Валовые содержания, г/т					
S2/1	2	2,65%	524	159	870
S2/2	13,5	3,95%	85	40	20
S2/3	28	3,85%	83	40	14
S2/4	51,5	4,5%	89	49	18
S2/5	85	4,7%	103	63	15
Водорастворимые формы, г/т					
S2/1	2	0,65	0,4	0,1	0,005
S2/2	13,5	8	0,25	0,35	0,005
S2/3	28	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
S2/4	51,5	»	»	»	»
S2/5	85	75	0,15	0,03	»
Доля, %					
S2/1	2	0,002	0,08	0,06	0,0006
S2/2	13,5	0,02	0,3	0,9	0,03
S2/3	28	—	—	—	—
S2/4	51,5	—	—	—	—
S2/5	85	0,16	0,15	0,05	—

Хвостохранилище Дюков Лог

Несмотря на то что содержание металлов в веществе хранилища Дюков Лог существенно выше, чем в Салагаевском Логу, контрастность аномалий и уровень загрязнения почв, прилегающих к Дюковому Логу, значительно ниже. Максимальные содержания Zn в почвах вокруг Дюкова Лога – 540 г/т (на склонах северного озера), а Pb – 820 г/т. Медь практически не образует аномалий, ее содержания в почвах вокруг хранилища Дюков Лог колеблются около фоновых значений, только в двух пробах они более высокие: 140 и 220 г/т (см. рис. 5.1). Характерно, что наиболее интенсивные аномалии приурочены к северо-восточному склону хранилища, именно там, где пляжная зона отсутствует, а к склону подходит край северного озера. Не исключено, что природа повышенных содержаний металлов здесь – не ветровое загрязнение, а результат инфильтрации растворов из озера, либо это может быть водный аэрозоль.

**Количественная оценка загрязнения почв
(хвостохранилище Салагаевский Лог)**

По описанной выше методике (гл. 2) рассчитывались коэффициенты загрязнения в каждой из 110 точек опробования, затем была построена интерполяционная поверхность загрязнения почв. Фоновые содержания металлов (Zn и Pb) при расчетах приняты равными минимальным концентрациям по результатам оп-

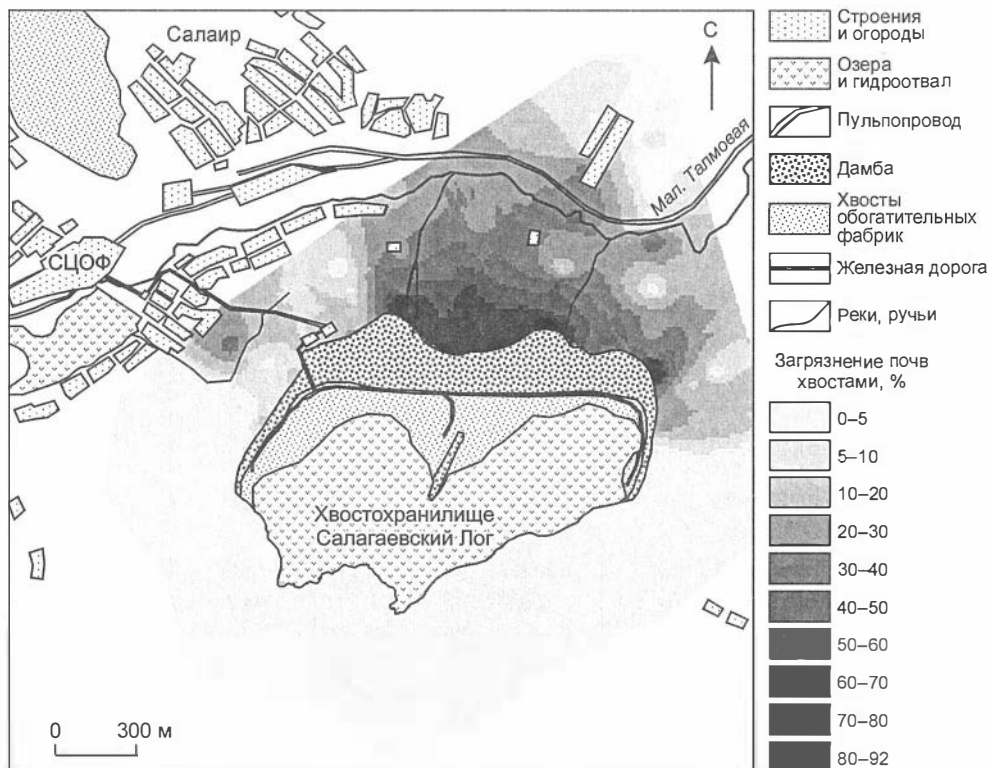


Рис. 5.5. Интерполяционная поверхность загрязнения почв материалом хвостохранилища (по А.А. Айриянцу [2000]).

робования почв – 61,9 и 7,1 мг/кг (см. табл. 5.1), а средние концентрации Zn и Pb в “чистой” пыли хвостохранилища – 4680 и 1030 мг/кг соответственно (см. табл. 5.2). Расчет интерполяционной поверхности методом IDW с учетом влияния восьми ближайших точек показывает значительные незакономерные положительные аномалии в долине р. Малая Талмовая (пробы Е-25, Е-26, Е-12, см. рис. 5.4), где ранее складировались старые хвосты (Талмовские Пески). Пятно загрязнения вокруг точки Е-111 связано с аварийным порывом пульпопровода несколько лет назад. Северный “хвост” аномалии, возможно, в какой-то степени зависит от размещения объектов производственно-сырьевой базы СГОКа. Территория южнее Салагаевского Лога практически не загрязнена пылевыми наносами, максимальные содержания металлов в почвах не более чем в 4,7 раза превышают фоновые значения (при максимальном 5-процентном загрязнении). На территорию с минимальной долей загрязнения (0–5 %), расположенной в основном к югу от Салагаевского Лога и занимающей более 50 % площади опробования, приходится менее 7 % пыли (рис. 5.5).

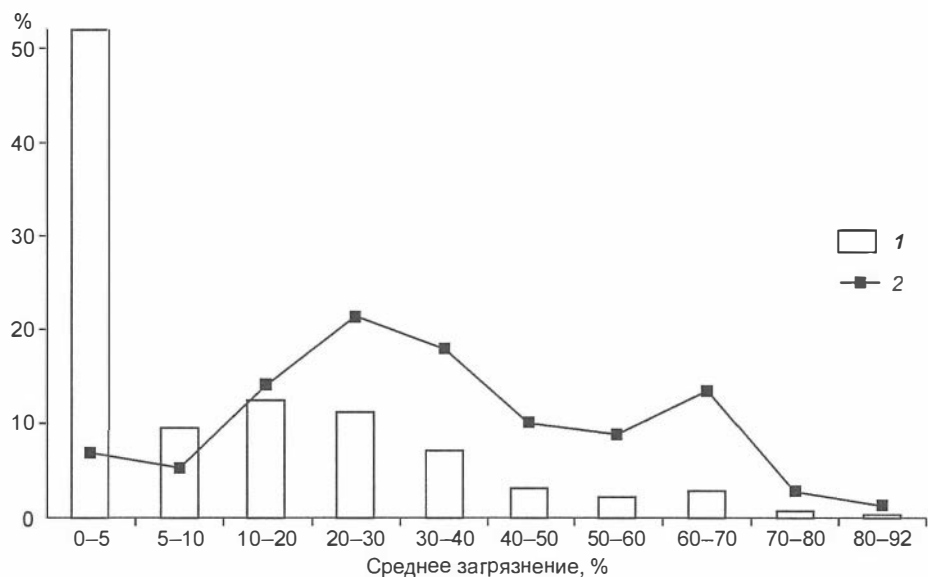


Рис. 5.6. Соотношение между интервалами загрязнения и массой вынесенного вещества:

1 – площадь загрязнения; 2 – масса пыли, т.

По выбранным десяти интервалам загрязнения определены площадь и среднее загрязнение каждого интервала (рис. 5.6), далее вычислено суммарное количество вещества на каждой площади (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Интенсивность загрязнения почв

Среднее содержание, %	Площадь, м ²	Масса пыли, т
1,7	1 700 000	4000
7,3	300 000	3000
14,7	400 000	8100
25,2	360 000	120 000
34,1	223 000	10 400
44,3	96 100	5800
54,5	68 438	5100
64,5	88 000	7800
74,2	15 500	1600
84,3	5300	600
Итого	3 250 156	58 903,3

Прогнозная оценка выноса вещества

По прогнозной оценке ветровой эрозии за определенный период времени установлено, что в первый год с поверхности хвостохранилища было снесено на прилегающие территории 173 т пыли, в настоящее время – более 3000 т/год; в 2015 г. прогнозируется более 3800 т, а суммарное загрязнение опробованной территории составит 11 4000 т. При этом по мере увеличения объема накопленного материала, а следовательно, и площади эоловый вынос металлов будет приобретать все большую значимость.

Учитывая, что современный ежегодный снос со всей поверхности хвостохранилища составляет 3000 т, площадь осушенной поверхности (с учетом дамбы) – не менее 0,5 км², количество дней без осадков в летний период – 100–150, тогда летний ежесуточный снос пыли со всей осушенной поверхности будет равен 20–30 т, что эквивалентно 40–60 г/(м²·сут) или от 1,7 до 2,5 г/(м²·ч). Эти расчеты хорошо согласуются с полевыми наблюдениями об интенсивности ветровой эрозии объекта.

На основе полученной информации построена математическая модель длительного загрязнения местности стационарными аэрозольными источниками. Как видно из табл. 5.5, на удалении 5 км в направлении профиля № 3 уровень рассчитанных концентраций металлов в почве снижается до фонового уровня, а для As – ниже фонового, так как этот элемент имеет повышенный региональный фон.

Сравнение измеренных и рассчитанных значений по всем профилям вокруг Салагаевского Лога показало, что слабохолмистый рельеф местности не играет заметной роли при формировании аномалий на прилегающих территориях, поскольку сам источник (пляжная поверхность хвостохранилища) находится на значительном возвышении. Существенное влияние на локальные повышенные аномалии оказывают посторонние источники, не связанные с эоловым переносом пыли. Например, на профилях северного направления в долине р. Малая Талмовая произошло заражение почв материалом “старых хвостов”. В направлениях, не совпадающих с доминирующими ветрами, рассчитанные кривые более пологие, с удалением от хвостохранилища не происходит столь резкого снижения концентраций.

Таблица 5.5

Прогнозируемые концентрации металлов в почвах по профилю № 3, г/т

Расстояние, км	Zn	Cu	Pb	Cd	Sb	As
0,6	660	28	208	4,8	6,3	18
0,7	580	25	183	4,3	5,6	16
1	430	20	136	3,2	4,2	12
1,5	300	14	95	2,3	3,0	8,4
2	230	11	73	1,8	2,3	6,5
3	160	8,0	50	1,3	1,6	4,5
4	120	6,2	38	1,0	1,2	3,4
5	97	5,0	30	0,8	1,0	2,7
Фон	70	6,1	7,1	0,4	0,6	8,3

Здесь большое значение приобретают уже фоновые содержания. Кроме того, для большинства направлений на реальную картину загрязнения оказывает влияние сложная геометрия источника пыли.

Созданные по рассчитанным значениям концентраций металлов карты аномалий вокруг хвостохранилища Салагаевский Лог полностью идентичны данным измерения, но при этом основаны на результатах фактического опробования не 110, а только 30 точек (см. рис. 5.2, рис. 5.7). Более того, достаточно достоверны расчеты с использованием опорных точек шести профилей (12 точек), которые выбираются по основным лучам розы ветров района исследований. Это подтверждается коэффициентами парной корреляции металлов (табл. 5.6), что существенно сократит объемы полевого опробования и аналитических измерений.

По данным расчета эолового выноса металлов с использованием интерполяционных построений на прилегающие к Салагаевскому Логу почвы (общей площадью $3,6 \cdot 10^6 \text{ м}^2$) было вынесено более 250 т цинка, почти 100 т свинца, десятки тонн меди и более чем 1 тонна кадмия (табл. 5.7). Важно высокое совпадение данных аналитического определения и модельных построений.

Более того, примененный подход позволяет и по двум опорным точкам доминирующего направления переноса восстановить реальную картину пылевого загрязнения на близлежащих территориях. Хотя недостатком этого метода все же является высокая погрешность расчетов на небольшом удалении от площадного источника загрязнения.

Переход к модели суперпозиций точечных источников (получение синтетических данных) дает возможность построить изолинии относительной концентрации загрязнения почв на прилегающей территории. Для перехода от относительного загрязнения к абсолютному требуется нормирование по двум-трем надежным точкам на местности. Данные табл. 5.8 показывают высокую сходимость фактических данных и синтетических расчетов. Для статистических расчетов использовали 110 точек опробования почв на прилегающих к хвостохранилищу территориях.

Таблица 5.7

**Ветровой вынос элементов (т)
по аналитическим (А)
и модельным (Б) данным**

Элемент	А	Б	Δ, %
Zn	266	270	+1,7
Pb	81	92	+13,2
Cu	13,1	12,8	-2,1
Cd	1,38	1,43	+3,1

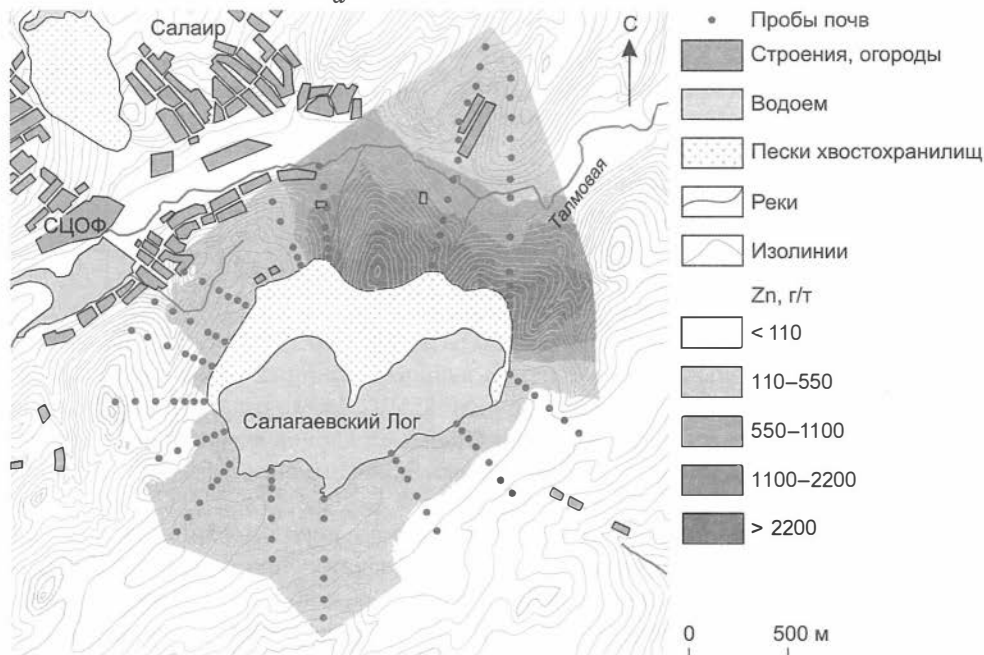
Таблица 5.6

**Коэффициенты парной корреляции
по данным регрессионного расчета
(n = 110)**

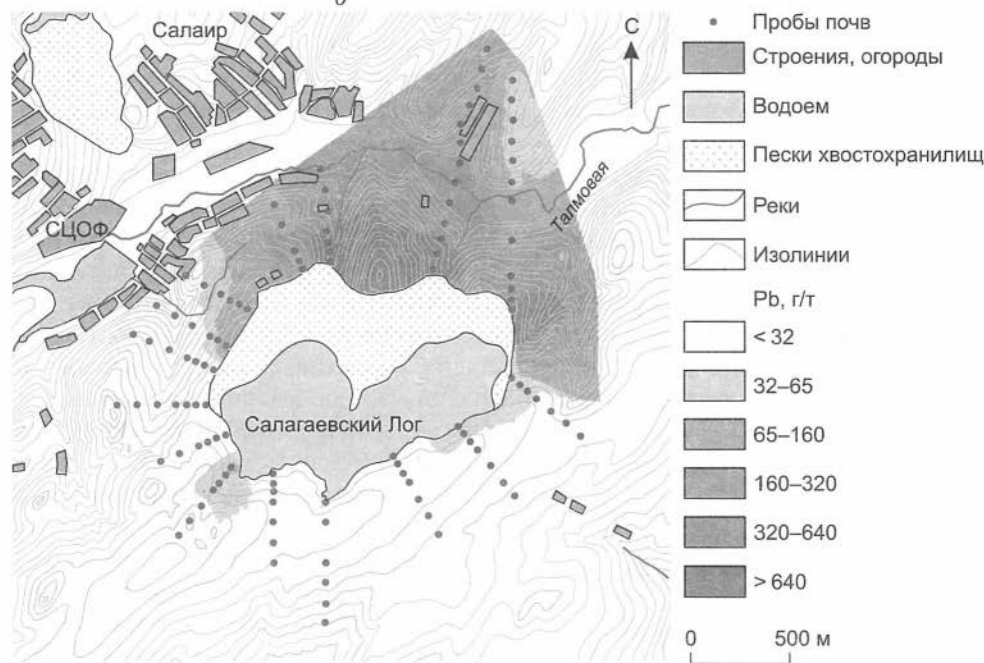
Элемент	Zn	Pb	Cu
Pb	0,816		
Cu	0,736	0,660	
Cd	0,882	0,713	0,643

интервала для данного количества значений равно 0,258. Все полученные статистические результаты значительно превышают это число. Таким образом, использование этого алгоритма вполне корректно и позволяет с высокой степенью достоверности вычислять уровни загрязнения вокруг подобных площадных техногенных тел, оперируя сравнительно небольшим числом параметров, и в минимальной степени проводя дорогостоящие аналитические исследования.

а



б



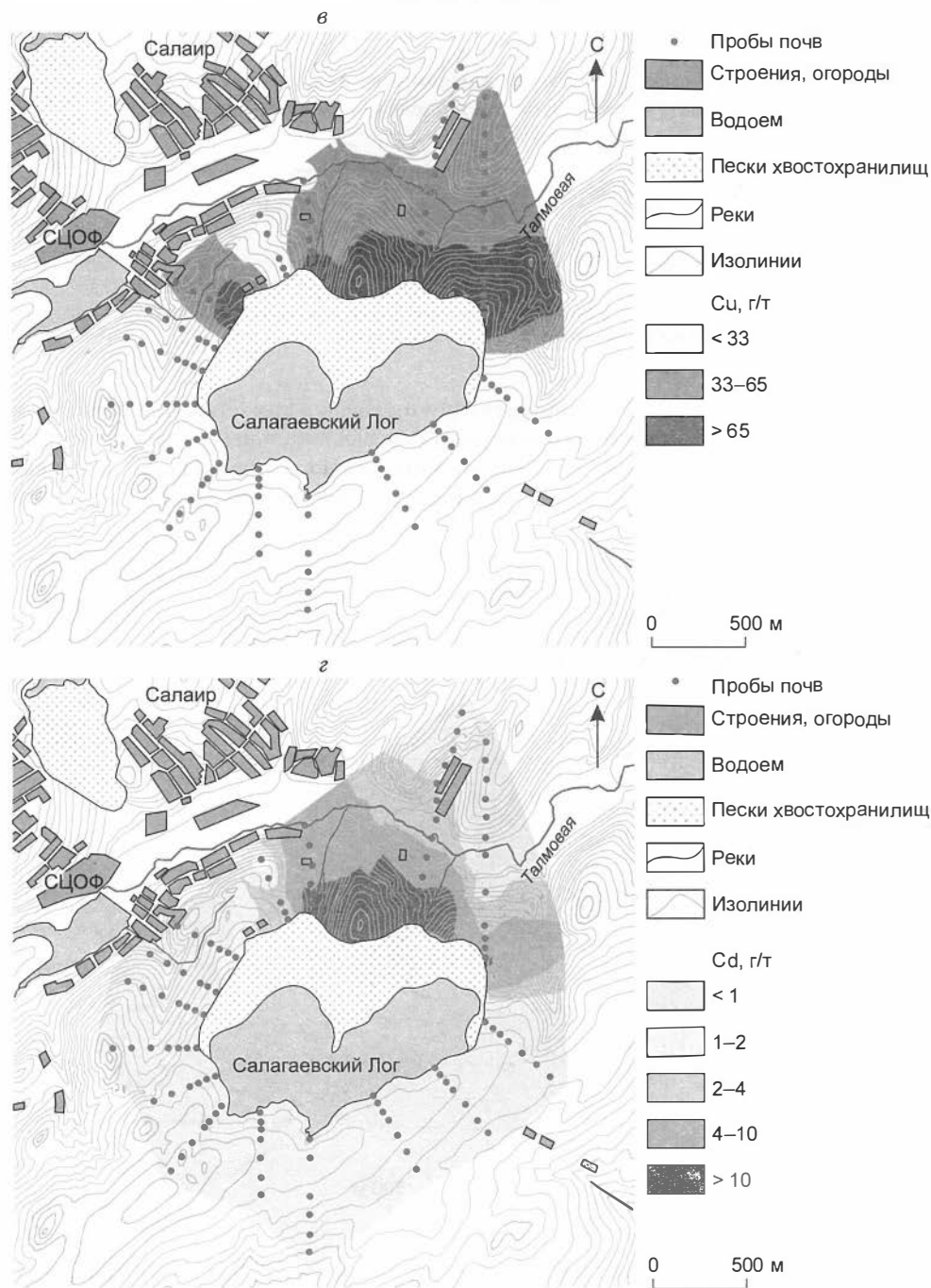


Рис. 5.7. Интерполяционные поверхности загрязнения металлами почв вокруг хвостохранилища Салагаевский Лог по данным регрессионного расчета:

а – Zn; б – Pb; в – Cu; г – Cd.

Таблица 5.8

**Корреляционные отношения
между аналитическими и расчетными данными**

№ п/п	Zn	Pb	Cu	Cd
1	0,866	0,844	0,621	0,806
2	0,780	0,838	0,596	0,802

Примечание. $n = 110$. 1 – коэффициенты корреляции аналитических измерений с данными регрессионного расчета для каждого металла; 2 – то же с синтетическими данными.

Рассчитанные изолинии концентрации примеси в прилегающих почвах показаны на рис. 5.8. Результат соответствует (кроме локальных незакономерных аномалий) измеренным значениям по данным полевого опробования. Большая часть изолиний к югу от пляжной зоны пространственно совпадает с гидроотва-

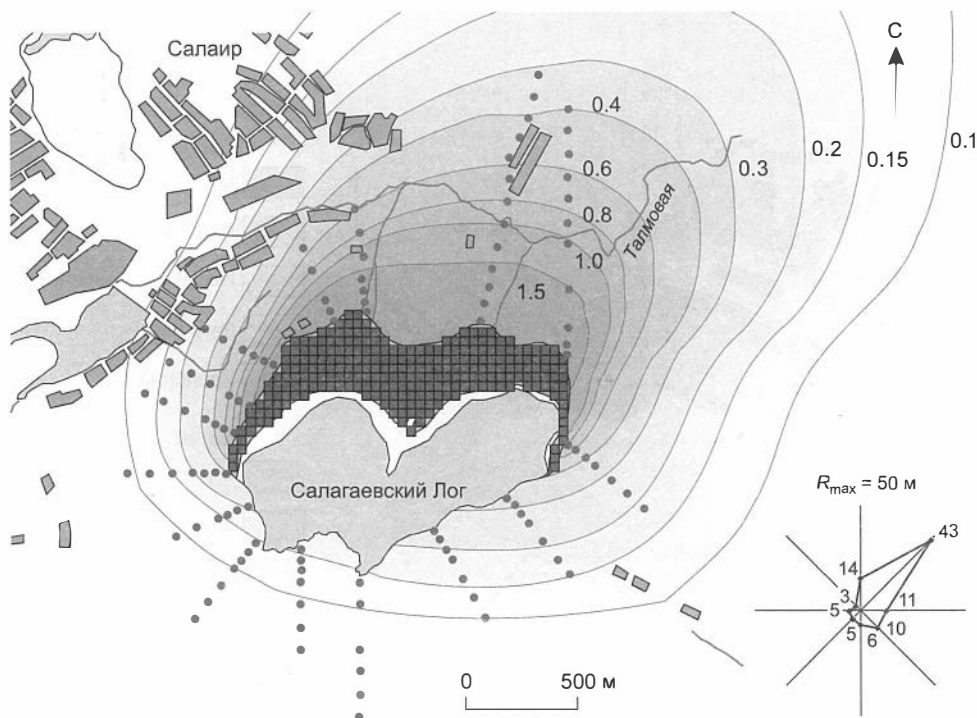


Рис. 5.8. Синтетический расчет интерполяционной поверхности загрязнения металлами почв вокруг хвостохранилища Салагаевский Лог с использованием принципа суперпозиций.

Осушенная поверхность хвостохранилища представлена в виде суперпозиций точечных источников. Цифры на изолиниях – относительные концентрации примесей в почвах.

лом хвостохранилища, поэтому в реальном загрязнении зона не участвует. Кроме того, рассчитанные синтетические данные, на наш взгляд, в большей степени отражают реальное распределение загрязнения. Следовательно, принцип суперпозиций точечных источников позволяет для расчета интерполяционной поверхности полностью отказаться от использования реальных точек опробования местности. При этом перестают иметь значение такие параметры, как метод сглаживания, сетка расчета, буферные зоны, количество учитываемых соседних точек и т. д., правильная настройка которых требует высокого профессионализма и опыта исследователя. Независимо от сетки опробования, выбора метода сглаживания и других факторов, учитываемых при построении интерполяционной поверхности, невозможно избавиться от артефактов, выраженных в реально необоснованных провалах концентраций металлов между профилями опробования.

* * *

В результате изучения почвенных аномалий вокруг хвостохранилищ можно утверждать, что ветровое загрязнение пылевыми наносами с осушенных частей хранилищ значительно по масштабам. Эоловый перенос материала в близповерхностном слое атмосферы подчиняется описанию регрессионной зависимостью в соответствии с законом сохранения масс. Отклонения измеренных концентраций от расчетных носят несистематический характер и для слабо- и среднепересеченных районов практически не зависят от рельефа и залесенности, а связаны с геохимическими свойствами почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интенсивность и направленность процессов трансформации вещества во взаимосвязанной системе техногенных озер, каковыми являются гидроотвалы хвостохранилищ сульфидных и сульфидсодержащих руд, выражаются в изменении концентраций и подвижности тяжелых металлов – основных загрязнителей территорий, подверженных влиянию складированных отходов. Вещество техногенных озер характеризуется сравнительно неблагоприятными условиями для реакций растворения, уровень предельной обводненности материала играет роль экрана, затрудняющего доступ окисляющим факторам. Концентрации металлов в растворе техногенных озер определяются возрастом этих хранилищ, они увеличиваются одновременно со снижением значений рН. Изгиб в самом начале кривой на диаграмме рН–сумма металлов в растворе означает процесс буферирования раскисляющихся растворов за счет растворения карбонатной составляющей в веществе хранилищ. После растворения карбонатов уровень металлов в растворе возрастает одновременно со снижением рН, и в течение 30-летнего периода наблюдается взрывообразное поступление металлов в раствор, их концентрации увеличиваются на три порядка, в то время как значение рН уменьшается на 4 ед. (см. рис. 3.19). Химические формы нахождения металлов в растворах определяют дальнейшую судьбу их миграционного пути. Образующий преимущественно аква-ионы цинк (рис. 3.1, *а*; аналогично и кадмий, поэтому здесь не приведены диаграммы для него) способен оставаться в растворе этого состава, в то время как для свинца не существует условий для активного растворения его соединений. Химические формы свинца в воде озер – карбонатные и гидрокарбонатные комплексы (рис. 3.2, *а*), составляющие более 90 % от его валовых концентраций в растворах, определяют большую вероятность формирования взвеси и осаждение этого элемента в виде вторичных соединений. Поэтому уровень его содержаний в растворах остается низким и не представляющим собой такой опасности для поверхностных вод, как концентрации цинка и кадмия. Медь, для которой поле существования аква-ионов довольно широко в кислой области и окислительных условиях при снижении величины E_h либо нейтрализации растворов (например, в начале процесса развития техногенных озер), легко формирует минеральные формы во взвеси, как это и было определено при термодинамическом моделировании равновесных твердых фаз в растворах Салагаевского и Дюкова озер, а ее химические формы в растворе – преимущественно гидроксокомплексы (рис. 3.3, *а*). С течением времени химические формы нахождения металлов изменяются, что наблюдается при сравнении растворов Салагаевского и Дюкова Логов и Талмовских Песков.

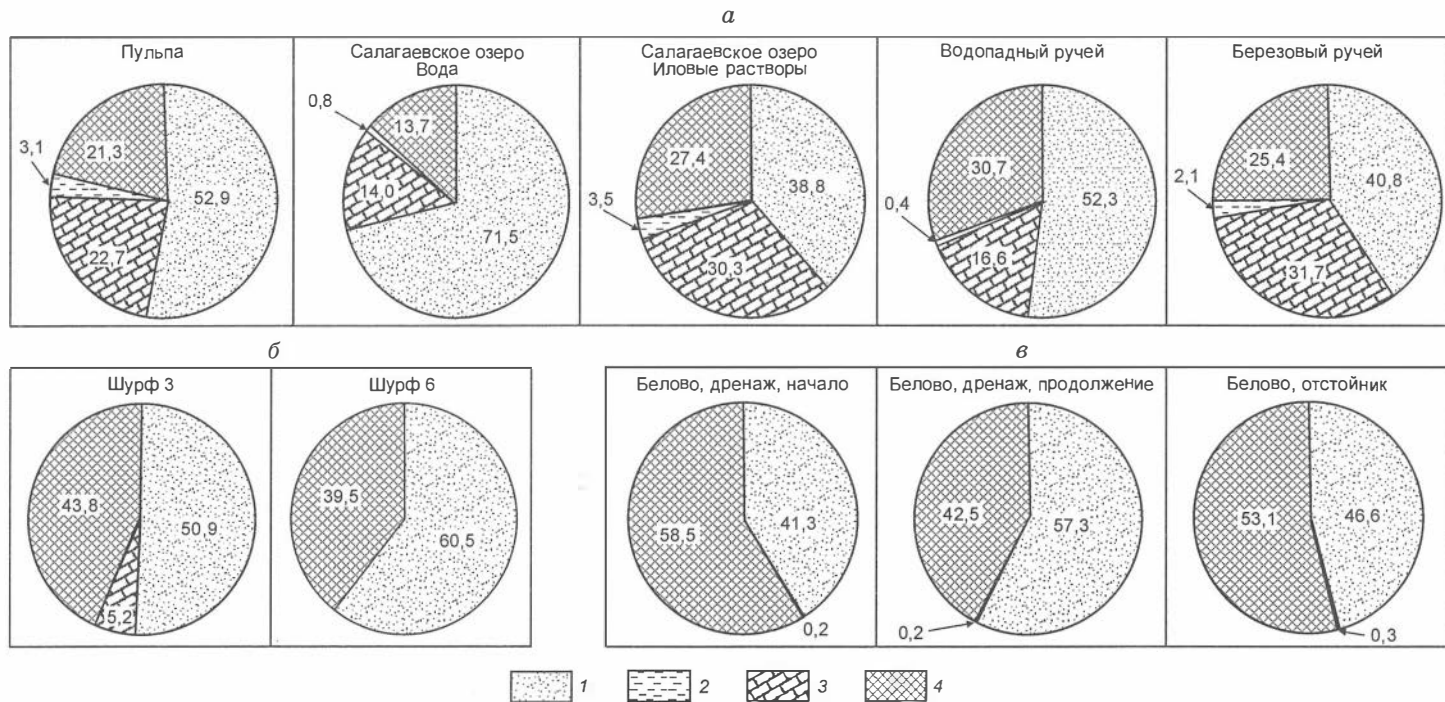


Рис. 3.1. Изменение химических форм нахождения цинка (%) в воде озера и на пути дренажа:

a – система Салагаевского озера; *б* – поровые воды Талмовских Песков; *в* – дренажный ручей Беловских насыпных отвалов.

1 – аква-ионы; 2 – гидроксокомплексы; 3, 4 – комплексы: 3 – карбонатные, 4 – сульфатные.

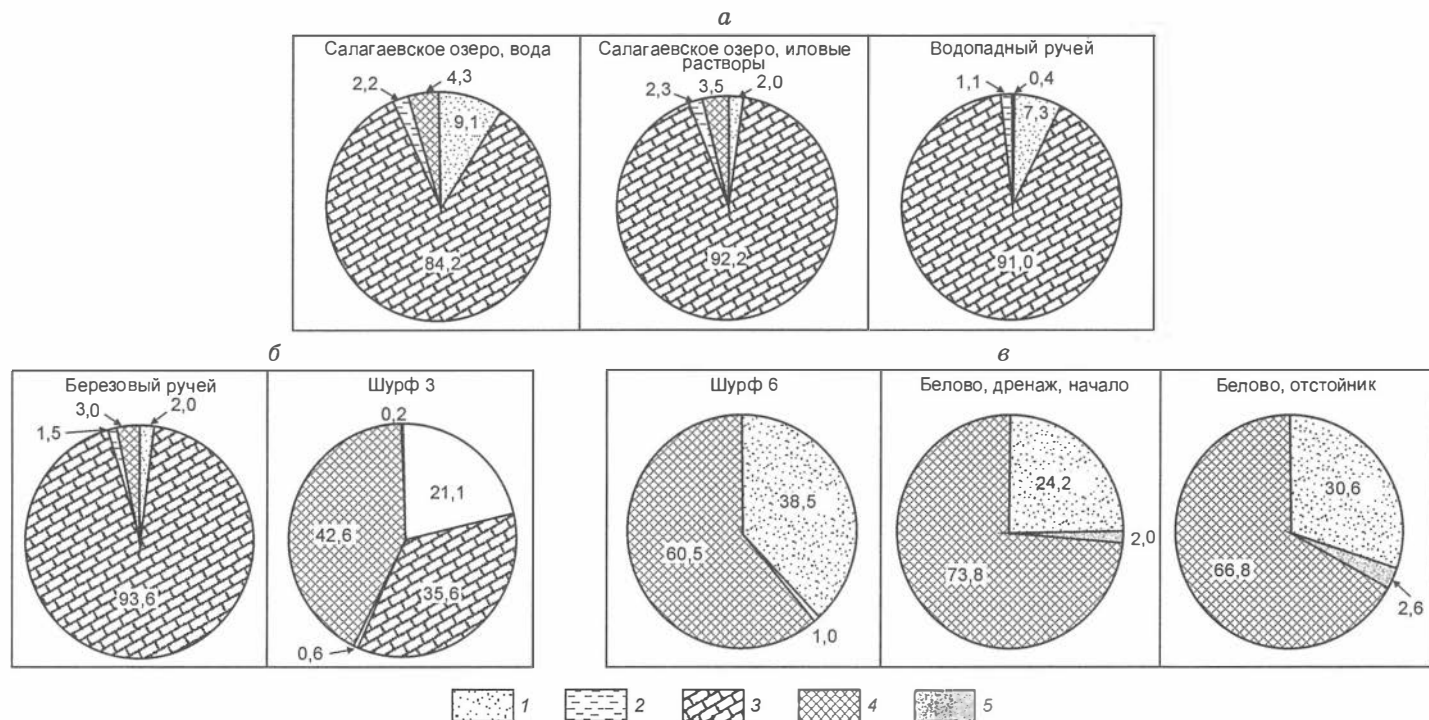


Рис. 3.2. Изменение химических форм нахождения свинца (%) в воде озера и на пути дренажа:

a – система Салагаевского озера; *б* – поровые воды Талмовских Песков; *в* – дренажный ручей Беловских насыпных отвалов.

1–4 – см. рис. 3.1; 5 – хлоридные комплексы.

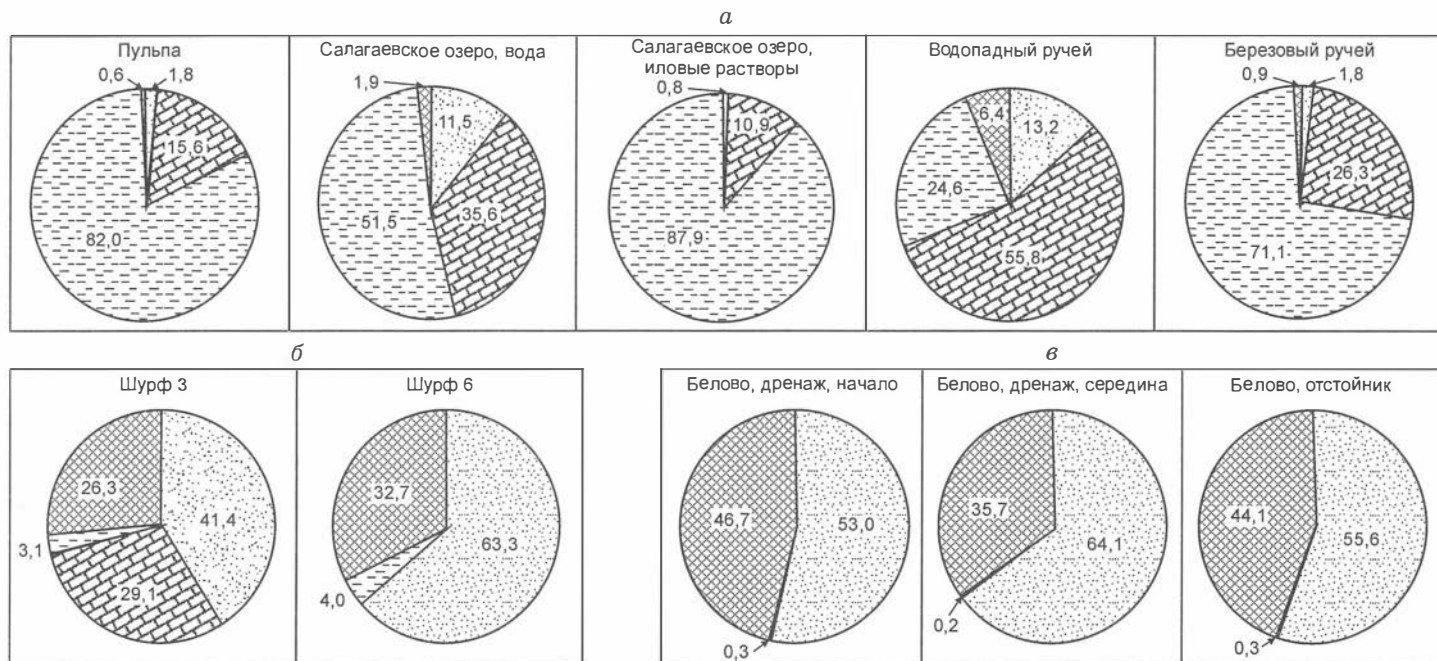


Рис. 3.3. Изменение химических форм нахождения меди (%) в воде озера и на пути дренажа:

a – система Салагаевского озера; *б* – поровые воды Таловских Песков; *в* – дренажный ручей Беловских насыпных отвалов.

Усл. обозн. см. рис. 3.1.

В поровых водах Талмовских Песков цинк существует либо в виде аква-ионов, либо образует сульфатные комплексы (см. рис. 3.1, б). Доля карбонатных комплексов свинца также существенно снижается, в условиях кислых сульфатных вод он находится в виде аква-ионов и сульфатных комплексов (см. рис. 3.2, б). Соответственно и формы дальнейшей миграции металлов, которые прослежены на примере Беловских дренажных потоков, унаследуются от форм их нахождения в поровых растворах хвостохранилищ (см. рис. 3.1, в; 3.2, в; 3.3, в). Иными словами, кроме экстремально высоких концентраций металлов в дренажных потоках старых хвостохранилищ и насыпных отвалов, металлы в них находятся в наиболее опасной, доступной для биоты форме – аква-ионов. И это нельзя не учитывать при разработке рекомендаций по минимизации вредного влияния техногенных озер на окружающую среду.

Время окисления дисульфидов железа лимитируется скоростью поступления кислорода воздуха и, например, полное растворение пирита хранилища Салагаевский Лог может наступить через 800 лет. Таким образом, наблюдаемый промежуток времени – это начало процесса изменения вещества, обозначенные этапы и стадии развития техногенных озер являются начальными звеньями длительного развития техногенного тела.

Водная растительность служит мощным аккумулятором металлов. При поступлении металлов в растения максимальное их количество остается в подземной части – мелких корешках. Эффективно работающие защитные механизмы на границах корешки–корни и корни–стебли задерживают до 90 % металлов. Как прикрепленные, так и плавающие высшие растения относятся к сильным поглопителям металлов, концентрирующих их в тканях на 2–4 порядка выше относительно содержаний в среде обитания. Водяной гиацинт (эйхорния отличная) уникален в этом смысле. Это высокопродуктивный сильный сорбент, способный переносить высокие концентрации тяжелых металлов в воде. Интенсивное поглощение металлов растительностью и накопление их в ней приводит к изменению форм нахождения этих элементов в донном осадке. Металлы переходят в более подвижные формы при отмирании растительности, детритовый горизонт донного осадка содержит существенно большее количество водорастворимых и обменных форм металлов, чем только что поступившее техногенное вещество. Сравнение донного осадка Салагаевского и Дюкова озер продемонстрировало устойчивую тенденцию накопления подвижных форм металлов в их верхних частях, где накапливается органогенный материал.

Формирование аномалий металлов в различных компонентах природных систем, находящихся в зоне непосредственного влияния хранилищ сульфидных отходов, во-первых, является следствием трансформации их форм за период существования хранилищ, а во-вторых, определяется свойствами компонентов аккумуляровать те или иные металлы. Свинец, вторичные соединения которого наименее растворимы в условиях техногенных систем, образует наиболее интенсивные аномалии в прилегающих почвах (слабощелочные условия). Цинк и кадмий вследствие подвижности достигают высоких концентраций в техногенных растворах и не формируют таких контрастных аномалий в прилегающих почвах, а способны

мигрировать с природными водотоками на отдаленные расстояния. Выявленные водные аномалии отличаются как в значениях рН, так и в содержаниях металлов.

Практические рекомендации

По результатам исследования видно, что настоящее время – это начало интенсивной волны тяжелых металлов, исходящей из извлеченных на поверхность и переработанных рудных тел. Металлы не могут ни распадаться, ни расщепляться, ни исчезать бесследно, как некоторые органические загрязнители. Они способны мигрировать с водными и эоловыми потоками, но при соответствующих условиях обязательно образуются места их вторичной концентрации. В зависимости от локальных условий переотложение их вторичных соединений может происходить в более или менее надежной форме. Чаще всего вынос тяжелого металла в компоненты природных ландшафтов влечет за собой длинную цепь его превращений из одних соединений в другие. И в любом звене этой цепи металл способен проникать в живые организмы и накапливаться в них. Проблема минимизации потока тяжелых металлов не нуждается в дополнительной аргументации. Техногенные ландшафты, возникающие при разработке месторождений, неизбежны. Самопроизвольным процессом миграции металлов с потоками, вытекающими из техногенных тел, можно управлять, если определить принципиальные закономерности процессов окисления, растворения и переноса. Именно эти процессы, на сегодняшний день ничем не сдерживаемые, и являются причиной нарушения экологического равновесия биосферы. К решению этой непростой проблемы следует подходить, учитывая особенности современного состояния экономики страны. Дорогостоящие работы по рекультивации хвостохранилищ, очищению почв, рек, водоемов и т. д. неприменимы в России в будущем. Следует искать разумные решения, не требующие больших затрат.

Техногенные озера, содержащие высокие концентрации металлов в растворе, конечно, требуют нейтрализации с их осаждением. Но это большой трудоемкий процесс, требующий капитальных затрат. Его невозможно проводить на действующих гидроотвалах. В законсервированных хранилищах, над поверхностью которых существует озеро или пруд, тем более, когда его вода используется в хозяйственных целях, необходимо засыпать дно мелконизмельченным известняком. Он станет эффективным нейтрализатором кислоты и осадителем металлов. Вторичные карбонатные соединения металлов имеют низкую растворимость, они будут достаточно надежно зафиксированы. В любом случае техногенные озера, в которые превращаются гидроотвалы хвостохранилищ, должны быть закрыты от местного населения и не использоваться.

Нейтрализация кислого рудничного дренажа имеет первостепенное значение. Установка фильтров на пути дренирующих потоков может существенно сократить концентрации в них металлов, осаждение которых следует выполнять на хорошо сорбирующие поверхности глинистых минералов, либо же – на гидроксиды железа, марганца, алюминия. Извлечение металлов из растворов, особенно из высокоминерализованного дренажа, может быть рентабельным, что существенно уменьшит расходы на установку фильтров.

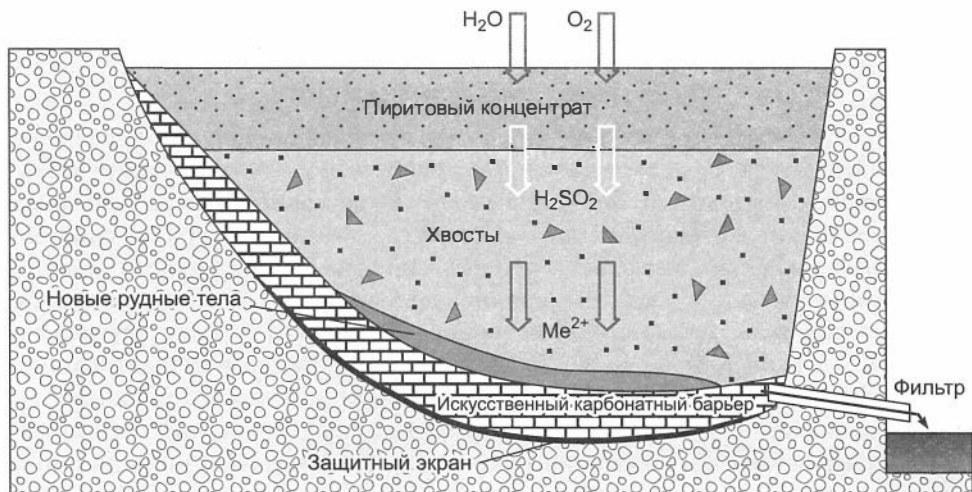


Рис. 3.4. Схема управления процессами в хвостохранилище с формированием искусственных рудных тел.

Сокращение ветровой эрозии с осушенных частей хранилищ требует покрытие их поверхностей крупнокусковым материалом.

Но самое важное, что следует предпринимать в настоящее время – это планирование грамотного хранения отходов. Путем создания искусственных геохимических барьеров во вновь создаваемых хранилищах возможно управление процессами растворения, миграции и переотложения металлов. Понимая суть происходящих внутри техногенных тел окислительных реакций, необходимо создавать осадительные барьеры, которые без дополнительного вмешательства автоматически будут образовывать новые рудные тела. Схема такого типа хвостохранилища может быть следующей (рис. 3.4). Кроме водонепроницаемого материала, традиционно укладываемого на днище хвостохранилища, формируется осадительный барьер, например, из слоя известняка, способного легко и надежно осаждать металлы из растворов. Далее складировются сульфидсодержащие отходы. Необходимый компонент – породные отвалы, переслаивающие хвостовой песок для разрыхления вещества и предотвращения застойных явлений. Сверху укладывается пиритовый концентрат, который имеется в избытке на многих горно-обогачительных предприятиях. Окисление пирита на верхних горизонтах складированных отходов автоматически дает серную кислоту, необходимую для выщелачивания металлов. Мигрирующие вниз потоки способствуют окислению сульфидов, а кислая среда ускоряет переход металлов в растворы. На карбонатном барьере после нейтрализации металлы способны переотлагаться и, накапливаясь, формировать вторичные рудные тела. Избыточная вода сбрасывается через контролируемые скважины в нейтрализующие и собирающие металлы фильтры. Таким образом токсичные элементы можно сконцентрировать в виде полезных

компонентов, при этом контролируя уровень металлов в дренажных потоках. Зная состав хвостовых песков и объемы проектируемого хвостохранилища, можно рассчитать требуемые соотношения известняки/хвостовые пески; хвостовые пески/пиритовая сыпучка, а кроме того, и время накопления промышленных концентраций металлов в новых рудных телах. Конечно, не на каждом горном комбинате имеются в достаточном количестве известняки и колчеданные руды. Но даже их доставка из соседних районов будет несоизмеримо дешевле, чем необходимые природоохранные меры в случае неконтролируемого размывания отходов.

Мы не затрагивали вопросы вторичной переработки складированных отходов. Практически для каждого объекта проводились работы по обогащению полезных компонентов в той или иной степени и предварительно рассчитывалась рентабельность переработки. На сегодняшний день при существующих в России технологиях и оборудовании ни один из рассмотренных объектов не оказался пригодным для разработки в качестве полезного вторичного сырья. Очевидно, использование складированных отходов обогащения сульфидных руд (или техногенных месторождений) – вопрос появления новых технологий обогащения, позволяющих проводить рентабельную переработку уже извлеченных и измельченных рудных тел.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1993. 412 с.
- Айрияц А.А. Сульфидные техногенные системы как источник поступления тяжелых металлов в окружающую среду: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1999. 26 с.
- Айрияц А.А., Бортникова С.Б. Хранилище сульфидсодержащих отходов обогащения как источник тяжелых металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) в окружающей среде // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 315–326.
- Берлянд М.Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 495 с.
- Беспамятов Г.П., Богушевская К.К., Беспамятова А.В. и др. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Л.: Химия, 1975. 456 с.
- Бортникова С.Б., Айрияц А.А., Колонин Г.Р., Лазарева Е.В. Геохимия и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа // Геохимия. 1996. № 2. С. 171–185.
- Брукс Р.Р. Биологические методы поисков полезных ископаемых. М.: Недра, 1986. 311 с.
- Голева Г.А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М.: Недра, 1968. 291 с.
- Горюнова С.И., Максимов В.Н., Плеханов С.Е. Адсорбция и выведение тяжелых металлов микроводорослями в зависимости от их физиологического состояния // Научные труды высшей школы. Биол. сер. 1984. № 2. С. 69–72.
- Денисова А.И., Нахшина Е.П., Паламарчук И.К. Роль донных отложений в процессах самоочищения и самозагрязнения водоемов // Самоочищение, биопродуктивность и охрана водоемов Украины. Киев: Наук. думка, 1975. С. 86–87.
- Добрецов Н.Л. 29-й Международный геологический конгресс: Информ. отчет. Новосибирск: Изд-во ОИГГМ СО РАН, 1992. 4 с.
- Елпатьевский П.В., Аржанова В.С., Луценко Т.Н., Елпатьевская В.П. Биогенный этап формирования химического состава природных вод. Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III тысячелетия: Материалы 3-й Междунар. науч. конф. 3–7 сент. 2000 г. Томск: Изд-во науч.-техн. лит-ры, 2000. С. 195–198.
- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. М.: Недра, 1994–1996. Кн. 2: Главные *p*-элементы. 1994. 303 с.; Кн. 3: Редкие *p*-элементы. 1996. 353 с.
- Изоитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.
- Катанская В.М. Высшая водная растительность во внутренних водоемах СССР. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1981. 187 с.
- Коковкин В.В., Рапута В.Ф., Шуваева О.В. Пространственная динамика аэрозольных выбросов угольной котельной // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7, вып. 5. С. 477–483.
- Колотов Б.А. Гидрогеохимия рудных месторождений. М.: Недра, 1992. 193 с.

- Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы / Под ред. акад. А.П. Виноградова. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1971. 220 с.
- Лерцианова Л. Водохозяйственное использование водного гиацинта в климатических условиях ЧССР // Информ. бюл. по водному хозяйству. 1984. № 2. С. 58–61.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 269 с.
- Манихин В.И., Овсянникова Т.В., Коновалов Г.С. К вопросу изучения обмена химическими компонентами между донными отложениями и водой // Вопросы методологии гидрохимических исследований в условиях антропогенного влияния: Материалы 27-го Всесоюз. гидрохим. совещ., 11–13 мая 1978 г. Л.: Гидрометеиздат, 1979. С. 16–17.
- Михайлов С.А. Диффузное загрязнение водных экосистем. Методы оценки и математические модели: Аналит. обзор. Барнаул: День, 2000. 130 с.
- Никитин Д.П., Новиков Ю.В., Роцин А.В. и др. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога. М.: Медицина, 1990.
- Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 151 с.
- Плюснин А.М., Гулин В.И., Беломестнова Н.В., Миронов А.Г. Экспериментальное и математическое моделирование окисления сульфидов // Российский фонд фундаментальных исследований в Сибирском регионе: земная кора и мантия: Тез. докл. Т. 2. Иркутск, 1995. С. 96–97.
- Рапута В.Ф., Садовский А.П., Олькин С.Е. Модель длительного загрязнения местности аэрозольными источниками // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10, № 6. С. 616–622.
- Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.: Геолтехиздат, 1951. 335 с.
- Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Нелировский А.М. Химико-экологический мониторинг состояния пресноводных экосистем. II. Сезонная и суточная динамика минерального состава вод Новосибирского водохранилища // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2, № 1.
- Смоляков Б.С., Дронык М.И. Химико-экологический мониторинг состояния пресноводных экосистем. III. Натурное моделирование воздействия загрязняющих веществ // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3, № 3. С. 237–244.
- Смоляков Б.С., Жигула М.Е. Экологические последствия трансформации химических форм металлов-поллютантов в реальном пресном водоеме // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, № 3. С. 283–291.
- Тарасенко И.А. Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд (Приморье, Дальнегорский район): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Владивосток, 1998. 27 с.
- Увачин В.Н., Ершов В.В. Экспериментальное исследование миграции меди, цинка и свинца из промотордов Карабашской геотехнической системы // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения: Материалы конф. Ч. II. Уфа, 1996. С. 68–72.
- Усманов М.Л. Гипергенные преобразования отходов обогащения сульфидных руд // Уральский минералогический сб. № 5. Миасс: УрО РАН, 1995. С. 138–142.
- Федоров В.В. Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971. 312 с.
- Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минералогический сб. № 5. Миасс: УрО РАН, 1995. С. 3–22.
- Шаритов М.Ш., Ашимхина Т.П. Исследование комплексобразования в системе ферри-ферро-мышьяковая кислота методами амперометрии и оксидиметрии // Труды Химико-металлургического института. Алма-Ата, 1980. Т. 29. С. 126–135.

- Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. Пер. с англ. О.М. Каминского / Под ред. И.Ф. Григорьева. М.; Л.: ОНТИ, 1935. 478 с.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза сульфидных месторождений. М.: Недра, 1978. 229 с.
- Abdullan A.M., Ireland M.P. Cadmium content, accumulation and toxicity in dog whelks collected around the welsh coastline // Marine pollution bulletin. 1986. Vol. 17, N 12. P. 557–561.
- Airijants A.A., Bortnikova S.B., Tzimbali V.G. Redistribution of ore components in stored Dzhida plant tailings // Proceedings of the 8th Intern. Sympos. on Water-Rock Interaction – WRI-8. Vladivostok, Russia, 15–19 Aug. 1995 / Eds. Y.K. Kharaka, O.V. Chudaev, A.A. Balkema. Rotterdam; Brookfield, 1995. P. 847–850.
- Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters // U.S. Geological Survey Open-File Report. 1991. P. 91–183.
- Barrett R.W. Solution Mining, Leaching and Fluid Recovery of Materials // Gordon and Breach Sci. Publ. 1992. P. 275.
- Beckett P.J., Pappin-Willanen S., Courtin G.M. Techniques for establishing aquatic vegetation in permanently flooded tailings – a field test // Proceedings of the ISGE (GEOENV'97) Istanbul, Turkey, 1–5 Sept. 1997 / Ed. I. Yilmazer. 1999. P. 252–266.
- Belzile N., Tessier A. Interaction between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. Vol. 54. P. 103–109.
- Blair R.D., Cherry J.A., Lim T.P., Vivuyurka A.J. Groundwater monitoring and contaminant occurrence at an abandoned tailings area, Eliot Lake, Ontario // Proc. 1st Internat. Conf. Uranium Mine waste disposal. 1980. P. 911–944.
- Blowes D.W., Jambor J.L. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada // App. Geochemistry. 1990. Vol. 5. P. 327–346.
- Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. Vol. 55. P. 965–978.
- Blowes D.W., Lortie L. Microbiological, chemical, and mineralogical characterization of Kidd Creek Mine Tailings Impoundment, Timmins Area, Ontario // Geochem. J. 1995. Vol. 13. P. 13–31.
- Borman R.S., Watson D.M. Chemical processes in abandoned sulfide tailings dumps and environmental implications for Northeastern New Brunswick // Can. Inst. Mining Metall. Bull. 1976. Vol. 69. P. 96–96.
- Bortnikova S.B., Airijants A.A., Lasareva E.V., Karlova S.B. Mineralogical forms of precious metals in oxidized ores of the Salair mine, West Siberia, and their importance in the metallurgical treatment // Process Mineralogy XIII: Applications to Beneficiation Problems, Pyrometallurgical Products, Advanced Mineralogical Techniques and Other Industrial Problems / Ed. R.D. Hagni. Department of Geology and Geophysics University of Missouri-Rolla. Rolla; Missouri, 1995. P. 213–223.
- Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Airijants A.A. et al. Influence of carbonate minerals on contemporary oxidation processes in tailings of Pb-Zn ore recovery // Society of Economic Geologists. Spec. Publ. 1997. N. 4. P. 640–653.
- Bortnikova S.B., Sidenko N.V., Lazareva E.V. et al. The scales of chemical weathering of stored tailings // Proceedings of the ISGE (GEOENV'97) Istanbul, Turkey, 1–5 Sept. 1997 / Ed. I. Yilmazer. 1999a. P. 229–236.
- Bortnikova S.B., Airijants A.A., Androsova N.V. et al. Heavy metals in the aquatic vegetation of mining regions // Ibid. 1999b. P. 355–363.

- Bowell R.J., Bruce I.* Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall // *Appl. Geochemistry*. 1995. N 10. P. 237–250.
- Cooley T.N.* A preliminary study of metal distribution in three waterhyacinth biotypes // *Water Research*. 1979. Vol. 13, N. 4. P. 343–348.
- Coston J.A., Fuller C.C., Davis J.A.* Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. Vol. 59, issue 17. P. 3535–3547.
- Davies P., Gorman W.* Influence of chemical equilibrium and kinetic on cadmium bioavailability and toxicity for rainbow trout // *Abstr. Paper, 194th ACS Nat. Meet. New Orleans, Aug., 3–4 Sept. 1987*. P. 436–437.
- Davis G.B., Ritchie A.I.M.* A model oxidation of pyritic mine wastes. I. Equations and approximate solution // *Appl. Math. Modeling*. 1986a. Vol. 10. P. 314–322.
- Davis G.B., Ritchie A.I.M.* A model oxidation in pyritic mine wastes. II. Comparison of numerical and approximate solution // *Ibid*. 1986b. Vol. 10. P. 323–329.
- Davis J.A., Leckie J.O.* Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxides and adsorption of metal ions // *J. Colloid Interface Sci.* 1978. N. 67. P. 90–105.
- De Vos K.J., Blowes D.W., Robertson W.D., Greenhouse J.P.* Delineation and evaluation of a plume of tailings derived water, copper cliff, Ontario // *Proceedings at Sudbury'95: Conf. on Mining and the Environment / Eds. Th.P. Hynes, M.C. Blanchette. Vol. II. Ontario, 1995*. P. 673–682.
- Dubrovsky N.M., Cherry J.A., Readon E.J., Vivuyurka A.J.* Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in Eliot Lake Uranium District: 1. Groundwater zone // *Canadian Geotech. J.* 1984. Vol. 22. P. 110–128.
- Duker A., Ledin A., Karlsson S., Allard B.* Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid // *Appl. Geochemistry*. 1995. Vol. 10, issue 2. P. 197–205.
- Environmental Management Project.* Russian Federation. Staff Appraisal Report. Document of the World Bank. Infrastructure, Energy and Environment Division. Country Department. III. Europe and Central Asia Region. Report N 12838-RU. 1994. 244 p.
- Fanfani L., Zuddas P., Chessa A.* Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering // *J. Geochem. Explor.* 1997. Vol. 58. P. 241–248.
- Franzin W.G., McFarlane G.A.* An analysis of the aquatic macrophyte, *Myriophyllum exalbescens*, as an indicator of metal contamination of aquatic ecosystem near metal smelter // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1980. Vol. 24. P. 597–605.
- Frimmel F.H., Huber L.* Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined minerals phases // *Environment. International*. 1996. Vol. 22, N. 5. P. 507–517.
- Gadde R.R., Laitinen H.A.* Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46, N. 13. P. 2022–2026.
- Greene B., Hosea M., McPherson R. et al.* Interaction of gold (I) and gold (III) complexes with algae biomass // *Environ. Sci. Technology*. 1986. Vol. 20, N. 6. P. 627–632.
- Hakkanson K., Karlsson S., Allard B.* Effects of pH on the accumulation and redistribution of metals in a polluted stream bed sediment // *The Science of the total Environment*. 1989. Vol. 87/88. P. 43–57.
- Herr C., Gray N.E.* Environmental impact of acid mine drainage on the Avoca River: Metal fluxes in water and sediment. Pt. II. Metal contamination of riverine sediments // *Dublin: Technical Report 14, Water technology Research, Trinity College, University of Dublin*. 1995. P. 36.

Horowitz A.J., Elrick K.A., Robbins J.A., Cook R.B. Effect of mining and related activities on the sediment trace element geochemistry of Kale Coeur D'Alene, Idaho, USA. Pt. II: Subsurface sediments. Hydrological processes. 1995. Vol. 9. P. 35–54.

Jenne E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides // Adv. Chem. Ser. 1968. Vol. 73. P. 337–387.

Jurjovec J., Blowes D.W., Ptacek C.J. Acid neutralization in mill tailings and the effect of natrojarosite addition // Proceedings at Sudbury'95: Conf. on Mining and the Environment / Eds. Th.P. Hynes, M.C. Blanchette. Vol. II. Ontario, 1995. P. 6–11.

Karlsson S., Allard B., Hakkanson K. Characterization of suspended solids in a stream receiving acid mine effluents, Bersbo, Sweden // Appl. Geochemistry. 1988. Vol. 3. P. 345–356.

Kinniburgh D.G., Jackson M.L., Syers J.K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium // Soil. Sci. Soc. Amer. J. 1976. Vol. 40. P. 796–799.

Kosmulski M. Adsorption of cadmium on aluminium and silica: analysis of the values stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. Vol. 117. P. 201–214.

Kucha H., Martens A., Ottenburgs R. et al. Primary minerals of Pb-Zn mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombieres, Belgium // Environ. Geochem. 1996. Vol. 27. P. 1–15.

Lazareva E.V. Peculiarities of mineral association in oxidized zone of polystage Salair deposit (Pb-Zn-Cu-Au-Ag) (West Siberia) // Abstracts ICAM'96. Warsaw, Poland, June 2–5. 1996. P. 162.

Les A., Walker R.W. Toxicity and binding of copper, zinc and cadmium by the blue-green alga *Chroococcus* Paris Water // Air and Soil pollution. 1984. Vol. 23, N 2. P. 129–139.

Livens F.R. Chemical reactions of metals with humic material // Environ. Pollution. 1991. Vol. 70. P. 183–208.

Maher W.A. Evaluation of a sequential extraction scheme to study association of trace elements in estuarine and oceanic sediments // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1984. Vol. 32. P. 339–344.

Manceau A. The mechanism of anion adsorption of iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH) edges // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59, issue 17. P. 3647–3653.

Mann A.W. Hydrogeochemistry and weathering on the Yidarn Block, Western Australia – Ferrolysis and heavy metals in continental brines // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 43. P. 181–190.

Moore J.W., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. Appl. Monitoring and Impact assessment. N.Y.: Springer Verlag, 1984. P. 268.

Mouvet C., Bourg C.M. Speciation (including adsorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse river. Observed results compared to values calculated with a chemical equilibrium computer program // Water resources. 1983. Vol. 17, N 6. P. 641–649.

Mouvet C., Patte E., Cordebar P. Utilisation des mousses aquatiques pour l'identification et la localisation précise de sources de pollution métallique multiforme // Acta Oecol. Appl. 1986. Vol. 7, N. 1. P. 77–91.

Nordstrom D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // Acid Sulfate Weathering. Chapter 3. 1982. P. 37–59.

Paktunc A.D. Characterization of mine waste for prediction of acid mine drainage // Environmental impacts of mining activities / Ed. J.M. Azcue. 1999. P. 19–40.

Paktunc A.D., Wilson J., Blanchette M. Characterization of fresh sulfide tailings from the Louvicourt Mine, Quebec, Canada // Report of Mining and Mineral Sciences Laboratory. 1997. P. 1–15.

Paktunc A.D., Szymansky J., Lastra R. et al. Assessment of potential arsenic mobilization from the Ketz River mine tailings, Yukon, Kanada // Proceedings of waste Characterization and treatment symposium, Orlando, Florida, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. 1998. P. 12–18.

Phillips D.J.H. Trace metals in the common mussel, *Mutilus edulis* (L.) and in the alga *Fucus vesiculosus* (L.) from the region of the Sound (Oresund) // Environ. Pollution. 1979. Vol. 18. P. 31–43.

Rebhum S., Ben-Amortz A. The distribution of cadmium between the marine alga *Chlorella stigmatophora* and sea water medium. Effect of algal growth // Water resources. 1984. Vol. 18, N. 2. P. 173–178.

Romkens P.F., Bril J., Salomon W. Interaction between Ca^{2+} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization // Appl. Geochemistry. 1996. Vol. 11. P. 109–115.

Salomon W., Furstner U. Metals in the hydrosphere. Berlin: Springer Verlag, 1984. 349 p.

Sidenko N.V., Pal'chik N.A. Hydrated sulfates of Fe as indicators physicochemical conditions of sulfide transformation // Abstracts at European Union of Geosciences. Strasburg, France, 23–27 March 1997: Abstract Supplement N 1. Terra Nova. 1997. Vol. 9. P. 127.

Stevenson F.J. Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} complexes with humic acids // Soil. Sci. Soc. Amer. J. 1976. Vol. 40. P. 665–672.

Swallow K.C., Hume D.N., Morel F.M.M. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide // Environ. Sci. Technology. 1980. Vol. 14, N 11. P. 1326–1331.

Tessier A., Cambell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. Vol. 51, issue 7. P. 256–273.

Tessier A., Rapin F., Carignan R. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49. P. 183–194.

Tessier A., Cardigan R., Dubreul B., Rapin F. Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. N. 3. P. 1511–1522.

Trollope D.R., Evans B. Concentration of copper, iron, lead, nickel and zinc in freshwater algal blooms // Environ. Pollution. 1976. Vol. 11. P. 109–116.

Warren L.A., Zimmerman A.P. The importance of surface area in metal sorption by oxides and organic matter in a heterogenous natural sediment // Appl. Geochemistry. 1994. Vol. 9. P. 45–254.

Wolverton B.C., McDonald R.C. Water Hyacinths and Alligator Weeds for removal of lead and mercury from polluted waters. NASA Technical Memorandum. Bay St. Luis, Mississippi. 1975. TM-X-72723. 12 p.; 1979. TM-X-72727. 12 p.

Wunderly M.D., Blowes D.W., Frind E.O. et al. A multicomponent reactive transport model incorporating kinetically controlled pyrite oxidation // Proceedings at Sudbery'95: Conf. on Mining and the Environment / Eds Th. P. Hynes, M.S. Blanchette. Vol. II. Ontario, 1995. P. 10.

Yelpat'yevsky P.V. Factors controlling metal content of mining waters // Proceedings of the 8th Intern. Sympos. on Water-Rock Interaction – WRI-8. Vladivostok, Russia, 15–19 Aug. 1995 / Eds. Y.K. Kharaka, O.V. Chudaev, A.A. Balkema. Rotterdam; Brookfield, 1995. P. 901–904.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1. Объекты исследования	10
Глава 2. Методология исследования	19
Полевые исследования	—
Лабораторное изучение	24
Экспериментальные исследования	26
Теоретическое моделирование	—
Используемые коэффициенты	31
Предельно допустимые концентрации	—
Глава 3. Геохимия техногенных озер	33
Салагаевское техногенное озеро	35
Хвостохранилище Дюков Лог	42
Талмовские Пески	47
Растительность техногенных озер	49
Лабораторный эксперимент	55
Анализ результатов биогеохимических исследований	63
Глава 4. Водный вынос тяжелых металлов	70
Дренажные ручьи Салагаевского озера	71
Дренаж из озер Дюкова Лога	79
Некоторые примеры техногенного дренажа из-под насыпных отвалов ...	82
Глава 5. Ветровой вынос	90
Хвостохранилище Салагаевский Лог и окружающие его территории	—
Хвостохранилище Дюков Лог	97
Количественная оценка загрязнения почв (Салагаевский Лог)	—
Прогнозная оценка выноса вещества	100
Заключение	106
Практические рекомендации	111
Литература	114

Научное издание

Светлана Борисовна Бортникова, Ольга Лукинична Гаськова,
Аркадий Аполонович Айрияц

ТЕХНОГЕННЫЕ ОЗЕРА
Формирование, развитие и влияние на окружающую среду

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук Геннадий Никитович Аношин

Утверждено к печати
Институтом геологии СО РАН

Редакторы *И.А. Абрамова, З.В. Белоусова*
Художественный и технический редактор *О.М. Вараксина*
Корректор *В.В. Борисова*
Компьютерная верстка *Н.М. Райзвих*

ЛР № 020909 от 01.09.99. Подписано к печати 29.12.03. Формат 70 × 100/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура "Петербург".
Усл. печ. л. 10.0. Уч.-изд. л. 8.5. Тираж 350. Заказ 339.

Издательство СО РАН
630090, Новосибирск, Морской просп., 2
Филиал "Гео" Издательства СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3