

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД В РАЙОНАХ ДОБЫЧИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ В.А. Ефимов¹, С.Р. Чалов¹, И.В. Тимофеев¹, Н.Е. Кошелева¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

CHEMICAL COMPOSITION OF WATER IN THE EXTRACTION OF MINERAL RESOURCES

V.A. Efimov¹, S.R. Chalov¹, I.V. Timofeev¹, N.E. Kosheleva¹

¹Moscow State University M.V. Lomonosov, Moscow, Russia

Химический состав вод в районах добычи полезных ископаемых постоянно трансформируется, вследствие протекания миграционных процессов между растворенными соединениями, взвешенными и влекомыми наносами, а также донными отложениями. Комплексный подход к оценке влияния разработок и определению преимущественных форм транспорта загрязнителей и условий их нахождения позволяет определить их дальнейшее распространение в речном бассейне. В работе рассматриваются вопросы изучения химического состава поверхностных вод бассейнов, нарушенных добычей полезных ископаемых. Данные представлены для четырёх речных бассейнов, находящихся в различных ландшафтных и гидрогеохимических условиях, однако имеющих сходные характеристики загрязнения и процессы трансформации вод, ниже по течению рек. Исследуется возможность применения термодинамической модели Visual MINTEQ 3.1 для прогнозирования трансформации качества вод в районах месторождений в случае возникновения катастрофических ситуаций.

Water chemical composition in mining areas is constantly transforming due to migration processes between the dissolved compounds, suspended and bottom sediments. The mining impact assessment and the determination of pollutants preferential forms of transport could be used for determination of their further distribution in the river basin. The paper deals with the exploration of the chemical composition of the surface waters of mine effected river basins. The study is presented for four river basins located in different landscape and hydrogeochemical conditions, but with similar pollution characteristics and water transformation processes downstream. The possibility of using the thermodynamic model Visual MINTEQ 3.1 to predict the transformation of water quality in mining areas in the event of catastrophic situations is investigated.

Введение.

Химический состав поверхностных вод в районе разработок полезных ископаемых – одна из наиболее важных и репрезентативных характеристик, показывающая влияние предприятия на окружающую среду. Воздействие оказывается как прямым – непосредственные сбросы сточных или дренажных вод или вод илоотстойников, так и косвенным, выражающимся в накоплении токсичных веществ в отвалах или отложениях техногенных илов, которые, затем, постепенно высвобождаются в результате процессов эрозии или миграции поллютантов в различных формах транспорта. Современные методы мониторинга, недостаточно эффективны, поскольку рассматривают, в основном, перенос веществ в составе водных растворов, а также их накопление в донных отложениях. При этом часто рассматриваются только отдельные концентрации вещества в отрыве от гидрологических условий и гидрохимического фона. Концентрации поллютантов значительно возрастают при прохождении паводков или при мобилизации микроэлементов в результате резкого изменения pH среды, например, при залповом сбросе дренажных шахтных вод. Также, значительная часть загрязняющих веществ мигрирует в речном бассейне в составе крупных и особенно мелких частиц взвеси. Сток наносов практически не учитывается при мониторинге.

Токсичные вещества, распространяясь ниже по течению, аккумулируются в пределах геохимических барьеров. Накопление и захоранивание в донных отложениях не приводит к выводу веществ из речной системы. В случае возникновения русловых деформаций или резкого изменения гидрохимического фона интенсивность миграции веществ резко возрастает.

Косвенным фактором, характеризующим наличие загрязнения вод, является повышенная мутность, шлейфы которой хорошо детектируются и показывают участок преимущественного влияния разработок на качество вод. В бассейнах рек Амура и Селенги шлейф мутности, ниже участков разработки может достигать 50-70км [1]. В районах добычи полезных ископаемых наиболее часто наблюдаются превышения концентраций следующих элементов: В; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; As; Mo; Ag; Cd; Pb; Bi; Th; U; W; Al; Hg; Se [2]. Они поступают на поверхность

водосбора, в системы прудов илоотстойников или же напрямую в водные объекты. Взаимодействие между формами транспорта элементов выражается в виде ионного обмена, физической адсорбции и хемосорбции [3]. Эти процессы контролируются кислотностью среды, концентрацией химических веществ и концентрацией взвеси на которой идет сорбция [4]. Взвесь разного генезиса может сорбировать ионы микроэлементов с различной скоростью. Кроме того в водоёмах с высоким содержанием органического вещества происходит формирование органоминеральных комплексов. Поллютанты остаются биодоступными, что приводит к их накоплению в живых организмах.

Материалы и методы.

В работе рассматриваются результаты комплексных гидролого-гидрохимических исследований в бассейнах рек Юкспоррйок и Белая (Мурманская обл., Хибинский горный массив), где ведётся добыча апатит-нефелиновых руд, а также Туул, где ведётся добыча золота, и Тугнуй (север Монголии и юг республики Бурятия, бассейн р. Селенга), где ведётся добыча каменного угля. Бассейны различаются по своему геологическому строению и условиям залегания пород. Разработка полезных ископаемых выполняется открытым способом, имеет схожую систему водоочистки. Бассейны хорошо освещены данными гидрохимических наблюдений. В полевых условиях были определены pH, Eh, DOC, мутность и расходы воды, получены данные о геологическом строении и гидро-геохимической среде. Методом ICP-MS определялись концентрации 72 химических элементов. Далее, работы проводились с 22 химическими элементами, наиболее часто встречающимися в районах добычи полезных ископаемых. Пробоотбор производился в маловодные и многоводные периоды года с помощью сети репрезентативных створов в различных частях бассейна.

Результаты.

Рассматриваемые бассейны рек различаются по площади. Реки Тугнуй (участок наблюдений), Юкспоррйок и Белая относятся к малым, а река и Туул к средним по площади бассейна рекам. В бассейнах Монголии и Бурятии pH вод варьирует от 7,5 на ненарушенных участках до 9,1 на нарушенных. В бассейне р. Юкспоррйок диапазон значений pH: 7 в естественных и 9-10 в нарушенных водотоках. Река Белая имеет значения около 7-7,5. На всех реках присутствуют каскады илоотстойников, которые предназначены для уменьшения мутности воды, ниже участков добычи.

Значения мутности минимальны для верховьев рек – 0,5-4,5 г/м³. Для верховьев рек Хибинского массива характерны более низкие концентрации металлов в растворённой форме, по сравнению со взвешенной. Из-за выщелачивания кристаллических пород повышены фоновые значения Mo, Be, Al [5]. В Монголии и Бурятии доля микроэлементов в ненарушенных условиях выше в растворённой форме. В бассейнах отмечаются повышенные естественные концентрации Fe, Al, а также As.

В районах разработок мутность вод может возрастать до 200 – 400 г/м³. Русла рек в районе разработок канализованны. В реку Белая непосредственного сброса сточных вод не происходит, вследствие чего мутность в ней не превышает 80 г/м³. Во всех остальных бассейнах наблюдается эффект кальматирования русла и аккумуляции наиболее крупных песчаных фракций (>0,062мм) взвеси в пределах 1000-1500м, ниже участка разработок. В результате раздробления породы взрывами, а также при промывке, образуется большое количество тонкодисперсных взвешенных частиц (0,005-0,05мм), соответствующих глинистой фракции. Эти частицы составляют от 40% (р. Тугнуй) до 80% взвешенных наносов, транспортируемых потоком. На реках расположены системы илоотстойников, которые задерживают около 50% потока наносов, однако тонкодисперсные глинистые и илистые частицы обнаруживаются ниже очистных сооружений, составляя до 90% от всех взвешенных наносов ниже очистных сооружений. Дальность распространения шлейфов мутности для рек бассейна Селенги составляет до 50 км. Взвешенные частицы транспортируют огромное количество микроэлементов – поллютантов. В результате, преобладающей формой транспорта становится взвешенная. Ниже месторождений в бассейне р. Селенга концентрации в воде Fe, Co, Cs увеличиваются на 150%. Для взвешенной формы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Pb, Al, Cs увеличение концентраций может превышать 200%. В бассейнах рек Хибинского массива также возрастают концентрации веществ в составе взвешенных наносов. Наиболее сильно увеличиваются концентрации Mo, Zn, Be в составе взвешенных наносов – на 70-90%.

Ниже систем водоочистки промышленных предприятий во всех бассейнах фиксируется увеличение концентраций биогенных элементов и органического вещества в воде. Вещества, транспортирующиеся на взвеси, вследствие смены гидрохимических условий начинают мигрировать в водный раствор и образовывать комплексные соединения с органическим веществом. Этим можно объяснить, например, повышенные концентрации CH_3Hg^+ , на участке, ниже месторождения на р. Туул.

Для оценки интенсивности протекания процессов миграции поллютантов в разных формах транспорта были посчитаны коэффициент K_d , как отношение содержания взвешенных частиц в единице объема (мкг/л) к содержанию растворенных форм в единице объема (мкг/л), и коэффициент обогащения (Ef), показывающий отличие содержания микроэлемента в наносах от содержания микроэлемента в составе пород, слагающих бассейн, путем нормирования химического состава наносов на содержание опорного элемента, нейтрального к биохимическим процессам (Sc). Для каждого из рассматриваемых элементов были получены среднесезонные распределения K_d и Ef. Было произведено сравнение получившихся величин для нарушенных и ненарушенных водотоков бассейнов.

Также, оценка изменения химического состава вод выполнялась с помощью реакторной термодинамической гетерофазной модели Visual MINTEQ 3.1 [6]. Она опирается на метод баланса химических соединений, а также на вычисление констант химического равновесия. В модели присутствуют модули SHM (учитывается комплексообразование химических элементов с органическими кислотами) и учитывается поверхностное комплексообразование на частицах $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, повышающее точность расчётов для сложных геохимических условий.

Расчёт концентраций микроэлементов и сценарные расчёты выполнены для Al, As, Cu, Fe, Mo, Zn, поскольку данные элементы наиболее точно воспроизводятся моделью. В результате, для различных величин pH выявлено расположения равновесных точек, при которых данные веществ переходят из растворённой формы миграции во взвешенную и наоборот. Полученные результаты позволяют выявить условия, способствующие интенсификации поступления поллютантов из частиц взвешенных наносов или из донных отложений в водный раствор.

Заключение.

На основании результатов экспедиционных исследований можно сделать вывод об определяющем воздействии антропогенной деятельности на качество поверхностных вод. Основная трансформация качества вод происходит на участке 300-1500 м ниже поступления сточных вод и в илоотстойниках на территории разработок. Концентрации элементов-поллютантов могут возрастать более чем на 200%. Взвешенные частицы, содержащиеся в пробах, отобранных ниже разработок, имеют характерные размеры 0,005-0,01 мм (до 90% всех взвешенных наносов) и соответствуют глинистой фракции, наиболее интенсивно участвующей в химических реакциях, что способствует активному протеканию сорбционных процессов и аккумуляции поллютантов в пределах 5-20 км ниже разработок в донных отложениях. Очень высокая мутность вод в сочетании с легко размываемыми донными отложениями рек приводит к постоянному перераспределению форм транспорта микроэлементов. В русле рек, ниже разработок, практически полностью отсутствуют живые организмы. В некоторых рассмотренных водотоках наблюдалось кальматирование русла. В рассмотренных в работе водоёмах очистки не происходит полная очистка вод от взвеси, что приводит к поступлению загрязнения в естественные водные объекты.

Полученные данные позволяют определить дальность распространения влияния разработок, оценить сток химических веществ и создать базу для разработки сценарных расчётов трансформации качества вод.

Литература

1. Школьный Д. И., Чалов С. Р., Ефимов В. А. //Инвентаризация россыпных разработок благородных металлов в бассейнах рек Дальнего Востока РФ: географическое распространение и воздействие на русловые системы // Современные проблемы географии и геологии: Материалы IV Всероссийской науч.-практ. конференции с международным участием. — Т. 1. — Томский государственный университет Томск, 2017. — С. 410–414.
2. Hudson-Edwards K.A //Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining affected river systems. 2003 Miner Mag 67:205–217.

3. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. ЦентрЛитНефтеГаз, 2012
4. Папина Т.С. //Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах, СО РАН, Новосибирск, 2001, 3-88 с.
5. Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. //Исследование миграции молибдена в водных средах ландшафтовХибинского массива с целью разработки природоохранных мероприятий// Вестник МГТУ, том 18, № 2, 2015 г. стр. 345-355
6. Gustafsson JP (2010) Visual MINTEQ, version 3.0: a window version of MINTEQA2, version 4.0. <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq>

Экспедиционные исследования и обработка результатов для бассейнов рек Тугнуй и Туул выполнены при поддержке проекта РФФИ №17-05-41024-РГО. Экспедиционные исследования и обработка результатов для бассейнов рек Белая и Юкспоррыок выполнены при поддержке проекта РФФИ №14- 17-00155.

Expeditionary research and processing of results for the Tugnui and Tuul river basins were carried out with the support of the RFBR project No. 17-05-41024-RGO. Expeditionary research and processing of results for the Belaya and Yuksporryok river basins was carried out with the support of the project of the Russian Science Foundation No. 14-17-00155.