

На правах рукописи

Мазухина

МАЗУХИНА СВЕТЛАНА ИВАНОВНА

**ЭВОЛЮЦИЯ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ СИСТЕМ
АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА:
РЕКОНСТРУКЦИЯ, ПРОГНОЗ, СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ
(НА ПРИМЕРЕ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА)**

Специальность 25.00.36 Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Апатиты – 2019 г.

Работа выполнена в Институте проблем промышленной экологии Севера - обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Научный консультант: **Чудненко Константин Вадимович**,
доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией геохимии окружающей
среды и физико-химического моделирования ИГХ СО
РАН (г. Иркутск)

Официальные оппоненты: **Гаськова Ольга Лукинична**,
доктор геолого-минералогических наук, ведущий
научный сотрудник лаборатории рудообразующих
систем ИГМ СО РАН (г. Новосибирск)
Зелинская Елена Валентиновна,
доктор технических наук, профессор Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Иркутский
национальный исследовательский технический
университет»
Чарыкова Марина Валентиновна,
доктор геолого-минералогических наук, профессор,
заведующая кафедрой геохимии Института наук о Земле
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт водных проблем Севера Карельского
научного центра РАН (г. Петрозаводск)

Защита диссертации состоится 15 октября 2019 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института и на сайте (<http://www.igc.irk.ru>) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук

 Г.П. Королева

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Физико-химические взаимодействия в системе «человек — природа» оказывают определяющее влияние на состояние гидросферы суши, что обуславливает важность и актуальность исследования формирования природных вод и их трансформации в техногенно измененные воды не только для районов Крайнего Севера, но и других регионов России. Разработка полезных ископаемых на Кольском полуострове привела к созданию огромного количества отходов в результате деятельности горнопромышленного комплекса. В данной работе уделено внимание отходам обогащения медно-никелевого производства и апатитонегелиновых руд. Складирование и хранение этих отходов имеют два аспекта — экологический и экономический. Согласно исследованиям акад. В.А. Чантурии, интенсивность воздействия горной промышленности на природную среду по сравнению с другими отраслями оценивается как самая высокая [Чантурия и др., 2007]. Горнопромышленный комплекс является крупнейшим источником промышленных отходов при экспоненциальном росте загрязнения окружающей среды [Чантурия, Корюкин, 1998]. Реализация концепции рационального недропользования предполагает широкое вовлечение в разработку техногенных месторождений. Многочисленные работы по изучению процессов, протекающих при хранении отходов разного типа, позволили сделать заключение о том, что самый радикальный способ снижения нагрузки на окружающую среду — их переработка, которая при ее технической сложности имеет два несомненных положительных эффекта: сокращение расходов первичных ресурсов и снижение нагрузки на окружающую среду. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания методологической основы для решения задач прогнозирования формирования химического состава вод, изменения свойств отходов горнорудной промышленности в процессе их хранения и защиты вод в условиях техногенной нагрузки.

Основной целью работы являются исследование процессов формирования химического состава как природных, так и формирующихся под воздействием антропогенного загрязнения вод, а также разработка современных методов очистки промышленных сточных вод. Для достижения поставленной цели потребовалось обобщение и дополнение имеющихся данных аналитических и лабораторных исследований на качественно новом уровне с применением современного средства моделирования физико-химических процессов.

Задачи исследования:

1) изучить с помощью физико-химического моделирования формирование химического состава вод в рамках системы «вода — порода», выяснить геохимическую причину некондиционности вод Хибинского массива;

2) исследовать химический состав техногенных вод хвостохранилищ и оценить их воздействие на химический состав поверхностных и подземных вод, находящихся в зоне влияния хвостохранилищ;

3) дать количественную оценку влияния деятельности горнопромышленного производства на изменение химического состава поверхностных вод;

4) оценить адекватность моделей природных вод в режиме неопределенности;

5) обосновать использование искусственных геохимических барьеров на основе местного сырья.

Объекты исследования. Объектами исследования были: поверхностные воды (воды рек, берущих начало в Хибинском массиве, и озер), формирующиеся в пределах Хибинского щелочного массива, и подземные воды из скважин, расположенных в долинах рек; озера Имандра и Большой Вудъявр; хвостохранилища и технологические сточные воды АО «Апатит»; породы Ковдорского месторождения комплексных руд; серпофит из массива Пильгуярви (Печенгское рудное поле, Кольский полуостров). Породы были изучены в качестве барьеров для осаждения ионов железа, никеля и меди, что актуально для районов добычи сульфидных медно-никелевых руд, в частности Кольского полуострова.

Предмет исследования: процесс взаимодействия поверхностных и подземных вод Хибинского массива, влияние хозяйственной деятельности на химическое загрязнение рек и озер, разработка научных основ защиты водных систем от загрязнения. Исследование выполнено в соответствии с разделами 1.6. Глобальные и региональные экологические кризисы – комплексные изменения окружающей среды, приводящие к резкому ухудшению условий жизни и хозяйственной деятельности. Геоэкологические последствия природных и техногенных катастроф. 1.8. Природная среда и геоиндикаторы ее изменения под влиянием урбанизации и хозяйственной деятельности человека: химическое и радиоактивное загрязнение почв, пород, поверхностных и подземных вод и сокращение их ресурсов, наведенные физические поля, изменение криолитозоны. 1.10. Разработка научных основ рационального использования и охраны водных, воздушных, земельных, рекреационных, минеральных и энергетических ресурсов Земли, санация и рекультивация земель, ресурсосбережение. 1.14. Моделирование геоэкологических процессов. Паспорта специальностей ВАК «25.00.36 Геоэкология».

Исходные материалы и метод исследования. Решение поставленных задач основано на многолетних исследованиях (1996–2010), выполнявшихся в рамках научно-исследовательских программ. В работе использованы опубликованные источники, а также материалы отчетов, выполненных по заказу

АО «Апатит», в которых представлены результаты совместных исследований, или разрешенные для использования отчеты гефондов.

Основным методом исследования является метод физико-химического (термодинамического) моделирования, реализованный в программном комплексе (ПК) «Селектор», разработанном под руководством проф. И. К. Карпова (Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, Иркутск) версии 2007 г. [Чудненко, 2007]. ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности. Используемый алгоритм [Чудненко, 2010] позволяет производить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз. С помощью ПК можно исследовать как многокомпонентные гетерогенные системы, так и мегасистемы, состоящие из взаимодействующих систем (резервуаров), связанных между собой и окружающей средой потоками вещества и энергии. В настоящей работе превалирует использование ПК в режиме физико-химического моделирования в системе «вода — порода».

Работа выполнена в Институте промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН в рамках тем НИР: «Моделирование процессов выщелачивания техногенных месторождений под воздействием антропогенных осадков и оценка их экологической опасности» (№ гос. регистрации 01960005007); «Разработать методические основы оценки и прогноза состояния воздушной среды в зоне действия объектов горнопромышленного комплекса (№ гос. регистрации 01.09.10 053863); «Моделирование антропогенного воздействия на окружающую среду Арктики» (№ гос. регистрации 01.20.0002903); «Исследование геохимических процессов в биосфере» (грант № 14.В37.21.0880) федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант Правительства РФ (договор № 11.G34.31.0078) для поддержки исследований под руководством ведущих ученых.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (гранты 97-05-65558, 06-05-64708, 10-05-98805-Р-Север-а) и Программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН ОНЗ-3 «Техногенное преобразование недр Земли: развитие теоретических основ эффективного использования и сохранения георесурсов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия формирования состава природных вод с учетом диспропорционирования, коэффициентов миграции, степени взаимодействия в системе вода-порода, влияния летучих компонентов, определяющие причины некондиционности вод Хибинского массива.

2. Количественная оценка эволюции техногенной системы и влияния сточных вод выведенных из эксплуатации и действующих хвостохранилищ на химический состав поверхностных и подземных вод.

3. Оценка влияния сточных вод горнорудной промышленности на водные объекты в рамках системы «сточные воды — озеро», обосновывающая качественную картину функционирования водного объекта в рамках последовательной смены событий — в пространстве и в реальных единицах времени.

4. Методология послыйного очищения техногенных вод хвостохранилища медно-никелевых руд с выделением селективных концентратов цветных металлов.

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

- на основе количественного анализа процесса формирования природных поверхностных и подземных вод впервые выполнена детализация влияния основных факторов и приведена численная оценка конкретных физико-химических параметров в пределах Хибинского щелочного массива. Показано, что степень взаимодействия «вода — порода» и температура оказывают влияние на изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют увеличению значений рН, концентраций фтора, алюминия, HCO_3^- ;

- впервые исследованы процессы в выведенном из эксплуатации и действующих хвостохранилищах и дана количественная **оценка эволюции техногенной системы и оценка влияния** хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд на окружающую среду. Показано, что в хвостохранилище происходит процесс выветривания, наличие высокого содержания органического вещества (остатки флотореагентов) приводит к формированию восстановительных условий, образованию метастабильных соединений, содержащих органические соединения. Наличие фтора, хлора и их соединений с Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , образование **органических соединений**, переход в раствор Mn^{2+} , Fe^{2+} увеличивает подвижность компонентов, что способствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных соединений ($\text{MgCH}_3\text{COO}^+$, NaCH_3COO , $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$) может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системах «водный раствор — углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов (Ca, Mg, Na);

- впервые предложен новый подход к исследованию эволюции вод с помощью резервуарной модели «техногенные стоки — озеро», которая адекватно отражает изменение физико-химических параметров водоемов в зависимости от химического состава вод, техногенных вод и их объема во времени;

- впервые теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность очистки сточных вод с одновременным селективным осаждением цветных металлов и железа хвостов обогащения медно-никелевых руд на геохимических барьерах разного типа;

- показана устойчивость разработанных моделей в режиме неопределенности (погрешности), что подтверждает правильность расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы определяется созданием методологической основы для решения задач прогнозирования формирования химического состава вод, изменения свойств отходов горнорудной промышленности в процессе их хранения и защиты вод в условиях техногенной нагрузки.

Результаты исследований служат основой количественного анализа современного состояния природных вод, реконструкции и прогноза последствий антропогенеза или изменения природных факторов. Результаты исследований используются для прогноза формирования химического состава вод в пределах Хибинского массива, для исследования сточных вод с хвостохранилищ и оценки их отрицательного воздействия на окружающую среду, для определения эффективности очистки сточных вод на различных геохимических барьерах на объектах АО «Апатит». Разработанные модели могут использоваться в центрах мониторинга окружающей среды для восстановления газового состава вод с целью повышения достоверности данных химического анализа, а также для прогноза экологической ситуации на аналогичных, но менее изученных объектах. Предложенная технологическая схема послышной очистки сточных вод, содержащих медь, никель, железо с селективным осаждением металлов, может быть использована для организации мероприятий по водоочистке и водоподготовке, доизвлечения цветных металлов и защиты окружающей среды (патент № 2502869 от 27.12.2013).

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, определении путей их исследования, разработке системы научно обоснованных прогнозных оценок изменения физико-химического состава природных вод и трансформации их в техногенно измененные воды при различных сценариях загрязнения, в проведении расчетов, обобщении результатов исследований и разработке рекомендаций, формулировании

выводов и обосновании защищаемых положений. Основная часть научных публикаций, выполненных в соавторстве, написана автором.

Достоверность результатов. Достоверность результатов обеспечена применением комплекса современных методов анализа в аккредитованных лабораториях (ОАО «КГИЛЦ», ИППЭС КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН), использованием физико-химических исследований (ИКС, РФА, ДТА). Результаты термодинамического исследования химического состава природных вод с учетом погрешности входной аналитической информации показали устойчивость исследуемых систем и стабильность получаемого в решениях доминирующего набора фаз, что является подтверждением правильности расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций. Построенные физико-химические модели отражают основные закономерности природных и техногенных процессов и хорошо согласуются с данными мониторинга химического состава природных и антропогенно измененных вод, минерального состава Хибинского массива и лабораторных экспериментов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты исследования автора по теме диссертации опубликованы более чем в 100 научных работах, из них более 25 статей в центральных и реферируемых журналах, доложены и обсуждены более чем на 15 российских и международных конференциях: «Экологические проблемы Севера европейской части России» (Апатиты, 1996), «Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова» (Апатиты, 1998), на Всероссийском совещании и выездной научной сессии «Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологические последствия» (Апатиты, 1998), на Интернациональной секции «Математические методы в геологии» (Прага, 1999), на II Международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Москва, 2003), на международной конференции «Экологическое состояние континентальных водоемов Арктической зоны в связи с промышленным освоением северных территорий» (Архангельск, 2005), на международном симпозиуме «Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы» (Санкт-Петербург, 2007), на всероссийских научных конференциях с международным участием «Научные основы химии и переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (Апатиты, 2008) и «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения» (Апатиты, 2008), на международной конференции «Современные экологические проблемы Севера (к 100-летию со дня рождения О. И. Семенова-Тян-Шанского)» (Апатиты, 2006), на международных совещаниях «Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения)» (Апатиты, 2007)

и «Инновационные процессы в технологиях комплексной экологической безопасной переработки минерального и нетрадиционного сырья» (Новосибирск, 2009), на III Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы и пути их решения» (Апатиты, 2010), European Geosciences Union General Assembly 2011 (Vienna, 2011), на IV Всероссийской научной конференции с международным участием (Москва, ИВП РАН, 2015). Результаты исследований вошли в отчетный доклад Президиума РАН в 2012 г. Предложенный способ очистки сточных вод, по которому получен патент (№ 2502869 от 27.12.2013), может быть с успехом применен для предотвращения загрязнения водной среды тяжелыми металлами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 6 глав, содержит 283 страницы, в том числе рисунки — 62, таблицы — 49, список литературы включает 375 наименования, приложения.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность всем коллегам-аналитикам и соавторам, творческое сотрудничество с которыми сделало возможным выполнение данной работы. Неоценимая поддержка диссертанту в исследованиях была оказана докторами наук К. В. Чудненко, В. Н. Макаровым, Д. В. Макаровым, В. А. Маслобоевым, О. Б. Дудкиным, Г. А. Евдокимовой. Очень плодотворным было общение с проф. Б. Н. Рыженко. Автор глубоко признателен к г.-м. н. В. А. Бычинскому, к. б. н. О. И. Вандыш, к. б. н. Д. Б. Денисову, к. г. н. С. С. Сандимирову, Ю. П. Меньшикову, Д. П. Нестерову, О. А. Залкиндю, В. В. Лашуку. Особенно автор благодарен основоположнику компьютерного моделирования профессору И. К. Карпову и сотрудникам его лаборатории в Институте геохимии СО РАН (Иркутск), творческое сотрудничество с которыми продолжается, начиная с 1980 г.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, оценивается научное и практическое значение работы, показан личный вклад диссертанта.

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В первой главе дано представление о степени разработанности проблемы и основном методе исследования — термодинамическом моделировании, реализованном в ПК «Селектор».

Важным методологическим вопросом исследования геоэкологических систем является взаимосвязь экспериментального изучения и количественного термодинамического моделирования. В настоящее время стало ясно, что прямое экспериментальное моделирование сложных природных процессов

практически невозможно. Главным препятствием на пути эксперимента являются: 1) многокомпонентность природных систем; 2) время их существования и функционирования; 3) метастабильность многих реакций в эксперименте; 4) неизбежность упрощения и изменения систем; 5) необходимость проведения большого числа экспериментов. Термодинамическое моделирование практически не имеет этих ограничений и может выступать как альтернатива моделирующего эксперимента. В то же время большое значение имеют опорные экспериментальные исследования достаточно сложных систем, которые в случае их надежности могут контролировать данные количественного термодинамического расчета [Крайнов и др., 1988].

В настоящее время методом термодинамического моделирования могут решаться многие задачи геохимии, гидрохимии, химической технологии, геохимических барьеров, экологии и других областей физико-химических приложений. Решения таких задач представлены в работах С.А. Кашика и И.К. Карпова [1978, 1980, 1988], И.К. Карпова с соавторами [1995, 1994, 1999, 2001а, б], В.А. Копейкина [1982, 1988], А.А. Дроздовской [1983а, б, в, 1990], С.Р. Крайнова с соавторами [1980, 1984, 1988, 1991, 1994, 1996, 2001, 2004], В.Н. Шобы [2002], В.Н. Макарова с соавторами [1999, 2001, 2002], Р.П. Рафальского [1978], Б.Н. Рыженко с соавторами [1996, 1997, 2003, 2013], Г.С. Бородулиной с соавторами [2001, 2002, 2008], О.В. Авченко с соавторами [2009], М.В. Чарыковой и др. (2008), С.Б. Бортниковой и др. [2006], О. Л. Гаськовой и др. [2015, 2017], О.А. Лиманцевой и др. [2015], Т.П. Беловой и др. [2015], В.П. Зверевой и др. [2016] и др.

Физико-химическое моделирование природных систем является инструментом познания сложных геохимических процессов, который позволяет представить систему во всей ее сложности и многообразии. Оно подразумевает выполнение многоэтапной процедуры, состоящей из последовательных ступеней, представляющих самостоятельные исследования и несущих важную информационную нагрузку:

- создание феноменологической модели (включает характеристику распределения макро- и микроэлементов в водном растворе, породах и минералах изучаемых систем, обзор геологической истории региона);
- разработка концептуальной генетической модели (анализ имеющейся экспериментальной информации, критический обзор гипотез, обоснование различных вариантов процесса);
- подбор и расчет термодинамической информации (создание или использование имеющихся баз данных). Составление матрицы составов и мультисистемы (набор фаз и форм существования химических элементов в моделируемой системе);

- определение параметров внешней среды (Р, Т, рН, Eh), состава пород и растворов, изменение которых влияет на физико-химические параметры системы;
- расчет систем, открытых по определенному набору компонентов, выявление влияния отдельных параметров на существование системы в определенных границах;
- создание физико-химической модели процесса (анализ всей совокупности геологической, аналитической и экспериментальной информации) [Сутурин, 1988; Рыженко и др., 2003].

При термодинамическом моделировании природных систем предполагается, что рассматриваемые процессы успевают достигнуть равновесного состояния быстрее, чем произойдет изменение внешних параметров состояния и баланса масс. Для каждого объекта моделирования требуется подтверждение этого условия либо разбиение задачи на серию подзадач для постоянных значений внешних параметров и баланса масс. В реальной природной системе «порода - вода» баланс масс реагирующих компонентов зависит от скорости химических реакций, протекающих в системе.

Построение моделей водной экологической системы представляет собой средство для решения той или иной гидробиологической, лимнологической или океанологической задачи. Назовем некоторые из них: выяснение достаточности принятых в модели описаний процессов для объяснения наблюдаемой динамики экосистемы конкретного водоема; прогноз возможных состояний экосистемы конкретного водоема при различных вариантах внешних воздействия как природных, так и антропогенных факторов; прогнозирование действия на водную экосистему загрязняющих веществ и определение допустимых норм выбросов, гарантирующих сохранение состояние системы в принятых границах; минимизация числа и объема наблюдений над состоянием экологической системы, обеспечивающих адекватное отображение ее состояния с заданной точностью (задачи мониторинга). Примеры задач моделирования водных экосистем можно продолжить, но уже приведенное перечисление показывает существенное разнообразие проблем, охватываемых разбираемым методом. Если к тому же добавить разнообразие типов природных водоемов (пруд, озеро, водохранилище, море и т.п.), то становится ясно, что ни о какой универсальной модели не может быть и речи. Можно говорить только об универсальных принципах построения подобных моделей. Именно такой подход положен в основу проведенного исследования.

Основным инструментом исследования выбран программный комплекс (ПК) «Селектор» [Чудненко, 2010]. С его помощью возможно

проводить расчеты необратимой эволюции геоэкологических систем, когда, исходя из эмпирического обобщения в схеме взаимодействия «вода - горная порода», в качестве независимой координаты берется степень протекания реакции «водный раствор - горная порода», которая интерпретируется как пространственно-временная координата. В каждой точке этой независимой координаты необратимого процесса успевает установиться полное химическое равновесие в водном растворе с растворенными компонентами и выпадающими из него минералами. Также ПК включает встроенный блок резервуарной динамики, с помощью которого моделируются физико-химические процессы в совокупности взаимодействующих между собой систем - резервуаров по координатам времени и пространства. Системы в мегасистеме связаны прямыми и обратными потоками вещества и энергии. Эволюция мегасистемы управляется внешними факторами состояния окружающей среды - входными потоками вещества и/или энергии и их стоками. Правомочность использования ПК в решении геоэкологических задач многократно доказана в работах [Авченко и др., 2018; Головных и др., 2016, 2017; Бычинский и др., 2008; Калинин и др., 2013, 2014; Павлов и др., 2014; Кременецкая, 2003; Бородулина, 2003; Лысенко, 2018].

Глава 2. ФОРМИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД В ПРЕДЕЛАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Хибинский щелочной массив располагается в центральной части Кольского полуострова между двумя крупными, вытянутыми в меридиональном направлении озерами Имандра и Умбозеро. Характерной особенностью Хибинского массива, имеющего кольцевое строение, является то, что свыше 90 % его площади (1327 км²) занимают нефелиновые сиениты, главнейшие разновидности которых представлены хибинитами (внешнее разорванное кольцо) и фойяитами (ядро массива). Нефелиновые сиениты состоят на 40–60 % из полевого шпата и на 30–40 % из нефелина. В урритах количество нефелина достигает 75–90 %, в ийолитах — 50–60 %. Возраст массива, установленный по рубидий-стронциевой изохроне, составляет 365±13 млн. лет [Икорский, 1967; Когарко и др., 1983; Икорский и др., 1992].

Известно, что нефелиновые сиениты — это особый тип породы, пересыщенный щелочными, летучими и редкими элементами, который характеризуется обилием легкорастворимых минералов: карбонатов, фосфатов, фторидов и др. Состав летучих компонентов включает в себя, прежде всего, F₂, Cl₂, S, а также NH₃, H₂, CH₄, He, Ar. Фтор, хлор, углекислота, сера, водород входят в структуру кристаллической решетки апатита, другие

компоненты находятся в газовых и газовой-жидких включениях или захвачены субмикроскопическими механическими дефектами [Минералогия..., 1978].

К настоящему времени установлено, что в вертикальном разрезе массива различают три гидрогеологические подзоны: верхнюю (зона аэрации), среднюю и нижнюю. Верхняя подзона, распространение которой повсеместно, целиком находится в сфере влияния местной гидрографической сети и активного воздействия климатических факторов. Средняя подзона характеризуется постоянным водонасыщением и преимущественно горизонтальным движением подземных вод к очагам разгрузки, соответствующим уровням местных речных долин и водоемов. Нижняя подзона трещинно-жильных вод приурочена к тектоническим трещинам и крупным разломам в глубоких частях массива. Воды этой подзоны еще слабо изучены. Они, по-видимому, имеют восходящее движение, обладают большими напорами. Фонтанирование некоторых скважин из нижней подзоны наблюдалось в Хибинах с глубины 700 и даже 960 м. В последнем случае восходящая вода имела температуру более 18 °С [Гидрология СССР, 1971, т. XXVII]. В 1961 г. при бурении скважины на берегу оз. Малый Вудъявр был установлен выход на поверхность из водоносного горизонта с глубины примерно 1000 м насыщенного содового раствора [Дудкин, Мазухина, 2001].

Процессы формирования поверхностных и подземных вод в пределах Хибинского массива, были рассмотрены нами в рамках физико-химической модели (ФХМ) системы «вода — порода — атмосфера — углерод». Исходные данные — химические составы пород Хибинского массива и химические анализы атмосферных и поверхностных вод — взяты из работ [Отчет..., 1999; Информационный отчет..., 2002; Кухаренко и др., 1968; Хорн, 1972]. Кроме того, учитывались кларковые концентрации S, Cl, F, C [Кухаренко и др., 1968] с целью определения их влияния на процессы формирования химического состава водных растворов.

В ФХМ включено 24 независимых компонента (Al-B-Br-Ag-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e), 872 зависимых компонента, в том числе в водном растворе — 295, в газовой фазе — 76, жидких углеводородов — 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ — 390. Набор твердых фаз мультисистемы сформирован с учетом минерального состава Хибинского массива. Проведено моделирование процессов формирования химического состава поверхностных и подземных вод:

В рамках **задачи 1** исследованы процессы формирования химического состава поверхностных вод в системе «вода — порода — атмосфера», в зависимости от степени взаимодействия (ξ) пород с водными растворами в открытых условиях (100 кг атмосферы, 1000 кг воды ($T = 278.15$, $P = 1$ бар), порода (100 г) — средний состав Хибинского массива).

Реки района, следуя направлениям горных разломов, имеют резкие коленчатые изгибы, многочисленные перепады (стремнины, пороги и водопады), чередующиеся с тихими спокойными участками. В связи с этим процесс формирования природных вод рассматривался в двух сценариях:

1.1. взаимодействие вода — порода с образованием твердых фаз, что соответствует тихим спокойным участкам рек;

1.2. взаимодействие вода — порода без образования твердых фаз с введением коэффициентов водной миграции на отдельные элементы миграции (Al, Fe, Si, Mn), что соответствует быстрому течению рек.

Средние значения концентраций некоторых основных катионов и анионов, полученных в результате мониторинга (2001, 2010 гг.): р. М. Белая (Лутнерийок, 10 проб), Тульйок (5 проб), правый приток р. Тульйок, родник в верховье р. Тульйок (5 проб), р. Каскаеннюйок (4 пробы), р. Тымшаевеуайв с притоками (6 проб), р. Кунийок (9 проб); р. Гольцовка (Ингичиок) (2 пробы) [Информационный отчет..., 2002; Мазухина, 2012] и обобщенные результаты моделирования (задачи 1.1, 1.2) свидетельствуют о том, что данные мониторинга являются подмножеством результатов, полученных с помощью моделирования (рисунок 1).

Минеральные фазы (задача 1.1), существование которых предсказано в физико-химических моделях (мусковит, апатит, гетит, монтмориллонит, иллит, каолинит, гиббсит, аморфный кремнезем), соответствуют новообразованиям, обнаруженным в Хибинском щелочном массиве в результате выветривания нефелина.

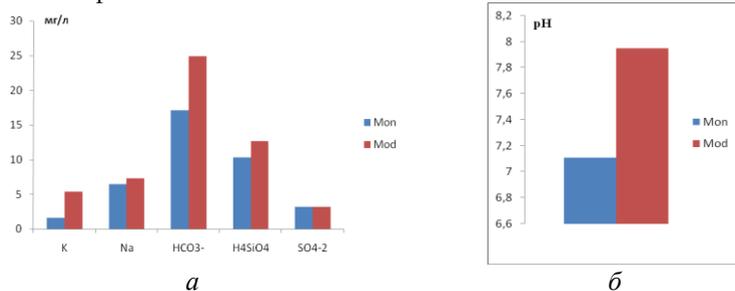
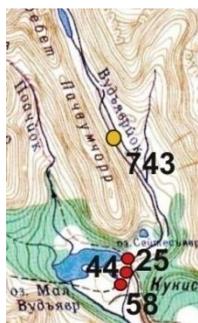


Рисунок 1 — Обобщенные результаты мониторинга (Mon) и моделирования (Mod). а – компоненты поверхностных вод (мг/л), б - значения рН.

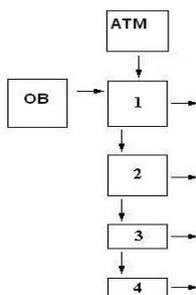
Формирование подземных вод. Подземные воды исследуемого района образуются в зонах свободного водообмена, формирующегося под влиянием дренирующего воздействия поверхностных вод и климатических факторов. Изучались месторождения подземных вод, расположенные на центральной

дуге Хибинского массива (рисунок 2, а), они приурочены к району развития дочетвертичных кристаллических пород и перекрывающих их рыхлых четвертичных отложений, мощность которых изменяется в пределах 10–60 м.

На основании результатов мониторинга поверхностных и подземных вод была разработана резервуарная модель формирования подземных вод в системе «вода — порода — атмосфера» (**задача 2**). Предполагалось, что сформированные поверхностные воды, опускаясь на глубину, реагируют с породой, что позволяет проследить процесс формирования и изменения химического состава вод в подземном пространстве. Модель была верифицирована на месторождении в долине реки Кунийок (рисунок 2, в).



а



б



в

Рисунок 2 — Карта-схема расположения точек отбора поверхностных и подземных вод: а — долина р. Вудьяврийок; б — принципиальная схема четырехрезервуарной имитационной модели взаимодействия «вода — порода — атмосфера»; в — долина реки Кунийок. АТМ — атмосфера, ОВ — органическое вещество.

Воды р. Кунийок (1000 л) поступают в проточный реактор, где проходят через последовательность резервуаров (1–4), взаимодействуя с породами согласно заданной степени протекания процесса (соотношение вода — порода: 1.0; 0.8; 0.6; 0.2).

Скважина 45 расположена вблизи месторождения Кузельпор, ее воды характеризуются восстановительными условиями, тогда как в анализах скв. 46 наблюдались как окисленные, так и восстановленные условия. Резкое изменение окислительно-восстановительных условий в точке отбора возможно на границах окислительно-восстановительного барьера или при попадании кислорода в пробу воды в процессе отбора. Сравнивая величины содержаний HCO_3^- , рассчитанные с помощью ФХМ, и данные мониторинговых исследований, можно было бы предположить, что в водах скв. 46 преобладает окислительная обстановка, так как обычно в восстановительных условиях содержание

гидрокарбоната несколько больше. Однако содержание растворенных форм железа и марганца свидетельствует о восстановительных условиях. Содержание кальция по мере увеличения степени взаимодействия вода — порода должно возрастать, но в скважинах 45 и 46 его содержания невелики. Среди новообразованных фаз обнаружены апатит, мусковит, аморфный кремнезем, MnO_2 , $Fe(OH)_3$. В работе [Линник, Набиванец, 1986] показано, что продолжительность окисления Fe (II) в чистых растворах не превышает нескольких минут. Окисление Mn (II) в подобных условиях длится часами и даже сутками, при этом с увеличением pH водной среды его скорость резко возрастает. Отметим, что содержание железа, рассчитанное с помощью модели взаимодействия «вода — порода», совпадает с результатами химических анализов вод из скв. 46 (таблица 1). Следует обратить внимание на сравнительно высокие концентрации фтора (скв. 45). В связи с различной растворимостью фторидов натрия и кальция его содержание в водах зависит от величины соотношения Na/Ca. Поэтому карбонатные HCO_3^- -Na воды благоприятны для извлечения F из пород и его накопления в водных растворах [Крайнов, Швец, 1980; Крайнов и др., 2004].

Результаты мониторинга 2010 г. (месторождение Кузельпор, скв. 46/45) оказались сопоставимы с результатами мониторинга 2001 г. по концентрациям Na (12.86/11.70), K (3.47/2.54), SO_4^{2-} (5.3/3.5), Ca (1.47/0.79) и результатами моделирования формирования подземных вод (таблица 1, резервуар 4). Более того, концентрации кальция из вод скв. 46 оказались близки именно к результатам моделирования. Как показано в работе [Шварцев, 2013], в эндогенные горные породы вода попадает разного состава и чаще всего отсутствуют как начальные, так и конечные этапы взаимодействия. При этом исключительную роль играет время взаимодействия. Геохимически степень протекания в физико-химических моделях интерпретируется как пространственно-временная координата [Карпов, 1981; Чудненко и др., 1999], поэтому в качестве временной координаты выбрана величина ξ в каждом из резервуаров.

Таблица 1 — Результаты моделирования (РМ) и данные мониторинга (ДМ) поверхностных и подземных вод в долине р. Кунийок

Параметр	ДМ (516)	Резервуары				Подземные воды				
		1	2	3	4	ДМ (скв. 45)	РМ (скв. 45)	ДМ (скв. 46)	РМ (скв. 46)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T, °C	–	5	5	3	3	–	3	–	3	3
P, бар	–	1	2	2	3	–	3	–	3	3
pH	7.26	7.43	7.40	7.39	8.11	8.15	8.145	6.64	6.621	6.6811
Eh, В	–	0.810	0.811	0.812	-0.222	–	-0.25	–	0.844	-0.138
Содержание элементов, мг/л										
Al	–	7.56E-06	7.33E-06	5.56E-06	1.34E-05	0.07	0.07	0.24	0.24	0.24
C	–	3.53	4.15	5.16	7.30	–	7.14	–	10.3	11.5
Fe	–	7.00E-09	7.16E-09	5.83E-09	0.0591	–	–	0.07	0.07	0.07
P	–	0.00378	0.00168	7.13E-04	2.34E-05	0.03	0.03	–	–	–
Mn	–	–	–	–	0.123	<0.001	–	0.0032	0.0032	0.0032
Ca ⁺²	0.25	0.357	0.514	0.776	1.46	0.4	0.395	0.15	0.148	0.148
Mg ⁺²	0.4	0.436	0.498	0.599	0.861	0.7	0.69	0.3	0.296	0.296
K ⁺	1.95	1.95	1.94	1.94	1.92	–	4.13	2.71	2.71	2.71
Na ⁺	5.22	5.95	7.12	9.04	14.1	14.37	14.4	–	12.6	12.6
Sr ⁺²	0.016	0.0266	0.0437	0.0717	0.145	0.016	0.0159	0.0076	0.00757	0.00757
CO ₂ ^o	0.88	1.36	1.71	2.27	0.681	0.88	0.605	0.86	16.8	17.3
O ₂	–	10.5	8.82	6.09	–	–	–	–	1.15	–
HCO ₃ ⁻	17.67	16.0	18.7	23.0	36.0	35.99	35.3	28.04	29.1	34.6

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
F ⁻	–	0.0225	0.0571	0.114	0.264	1.55	1.55	0.76	0.641	0.641
Cl ⁻	0.78	0.964	1.26	1.75	3.01	2.2	2.20	0.58	0.58	0.58
SO ₄ ⁻²	2.88	3.18	3.69	4.51	5.82	4.12	4.01	–	4.92	4.92
SiO ₂ ⁰	–	3.93	3.93	3.44	3.44	–	1.98	–	1.38	1.38
H ₄ SiO ₄ ⁰	9.18	–	–	–	–	12.25	9.00	8.49	6.27	6.27
Твердые фазы, моль										
SiO ₂	–	0.0766	0.112	0.112	0.385	–	0.0663	–	0.0227	0.0228
FeS ₂	–	–	–	–	0.00403	–	–	–	–	0.0012
FeO(OH)	–	0.00543	0.0113	0.0193	–	–	–	–	0.00125	–
FeCO ₃	–	–	–	–	0.0389	–	–	–	–	–
Apt	–	0.0000948	0.000284	0.000492	0.00111	–	0.000321	–	–	–
Msc	–	0.0139	0.0289	0.0493	0.112	–	0.000865	–	0.00296	0.00296
MnO ₂	–	0.000253	0.000528	0.0009	–	–	–	–	0.0000582	–
Примечание— Полужирным шрифтом выделены соединения, элементы и их концентрации, для которых получена наилучшая сходимость результатов моделирования и данных мониторинга. Apt — апатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ F, Msc— мусковит.- KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ O ₂ H ₂ (H ₂ O) _{4.5}										

Далее была поставлена задача: при неизменных начальных условиях (просачивание поверхностных вод вглубь массива) рассмотреть изменение химического состава вод в зависимости от различной степени взаимодействия вода — порода ($\xi = 1, 0.8, 0.2, 0$) в каждом резервуаре соответственно и повышение температуры в третьем и четвертом резервуарах (5 и 10°C) (сценарий 2). Изменение ξ ($0, -0.2$) (сценарий 3) с увеличением температуры (10 и 25°C) в этих резервуарах соответственно приводит к изменению содержания, мг/л: Al ($3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-3}$), HCO_3^- (40.3, 70), Na (14.8, 26.5), Cl (3.19, 6.38), F (0.285, 0.661) с образованием новой фазы — мезолита, значения pH близки к 9. В третьем резервуаре происходит изменение окислительно-восстановительных условий. Обобщенные результаты 3-х сценариев по резервуарам представлены на рисунке 3.

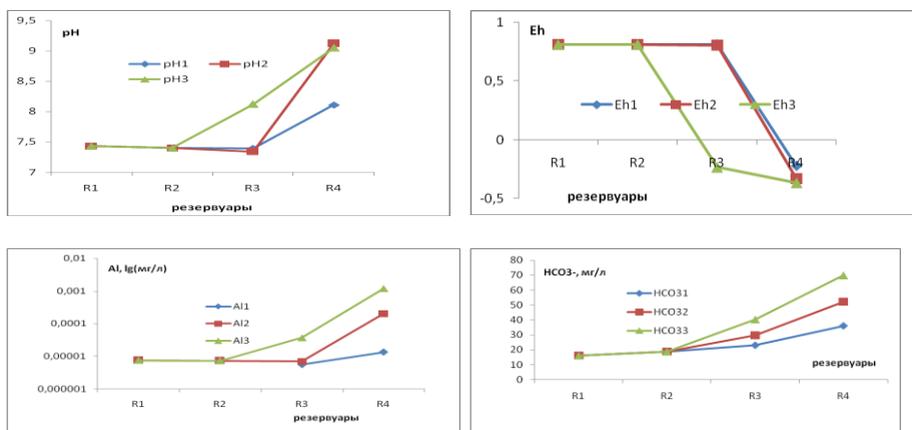


Рисунок 3 — Результаты моделирования взаимодействия поверхностных вод с нижерасположенными породами) по 3-м сценариям (мг/л), R1-R4- резервуары, pH1, Eh1, Al1, HCO31 – результаты моделирования сценария 1, представленного в таблице 1; pH2, Eh2, Al2, HCO32 – результаты моделирования сценария 2; pH3, Eh3, Al3, HCO33 – результаты моделирования сценария 3.

Анализ полученных результатов показывает, что время взаимодействия вода — порода (ξ) и температура оказывают основное влияние на изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений pH, увеличению концентраций HCO_3^- , F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов. Подземные воды, распространенные

в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты [Хибинский..., 1972], поэтому усиленная эксплуатация водоносных скважин может и чаще всего приводит к «подсосу» некондиционных вод из глубины. Во избежание подобных результатов необходимо предусмотреть закачивание кислородсодержащих вод в скважины, предназначенные для питьевого водоснабжения (аэрация воды), или использовать иные способы водоподготовки с учетом установленного факта.

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД ХВОСТОХРАНИЛИЩА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТОНЕФЕЛИНОВЫХ РУД НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Хвостохранилища апатито-нефелиновых обогатительных фабрик (АНОФ) обладают мощным воздействием на окружающую среду, вместе с тем, они являются наиболее близкими к природным объектам. Это позволяет рассматривать на их примере начальные геолого-геохимические явления, связанные с разрушением пород, изменением их минерального состава [Дудкин, 1996].

Объектами исследований послужили отходы обогащения апатит-нефелиновых руд, складированные в Кировском (АНОФ-1), Апатитском (АНОФ-2) и Титанском (АНОФ-3) разновозрастных хранилищах. Методика проведения работ для исследования поровых вод заключалась в опробовании отходов на поверхности по профилям и на глубинах хранилищ при помощи шурфов. По горизонтальным профилям пробы отбирались с интервалом 60 м, а по вертикальному разрезу — 12 ± 3 см. На Кировском, Апатитском и Титанском хранилищах по вертикальному разрезу отобрано 10, 14 и 6 проб, глубина опробования составляла 1.4, 2.6 и 0.8 м соответственно. Химический состав хвостов, масс %: SiO_2 - 42.53, TiO_2 - 4.97, Al_2O_3 - 20.04, Fe_2O_3 - 5.31, FeO - 2.73, MnO - 0.2, MgO - 1.08, CaO - 5.92, Na_2O - 8.69, K_2O - 4.94, P_2O_5 - 1.27, H_2O - 1.81 [Поляков, 1987].

Термодинамическое моделирование. Взаимодействие системы «вода — углерод — минералы» исследовалось в рамках базовой мультисистемы, представленной в главе 2. Анализ составов поровых вод в зависимости от глубины отбора проб свидетельствует о выраженной зональности. Наблюдается значительный рост концентраций Al, Fe, Sr, PO_4 , вероятно, вследствие переноса в более глубокие горизонты фильтрующимися растворами. Химический состав поровых вод значительно превышает по отдельным компонентам их содержание в природных водах, особенно по K,

SO_4^{2-} , Ca, Na, HCO_3^- (АНОФ-2, АНОФ-3). Компьютерные аналоги некоторых выборочных слоев хвостохранилища (АНОФ-2) представлены на рисунке 4.

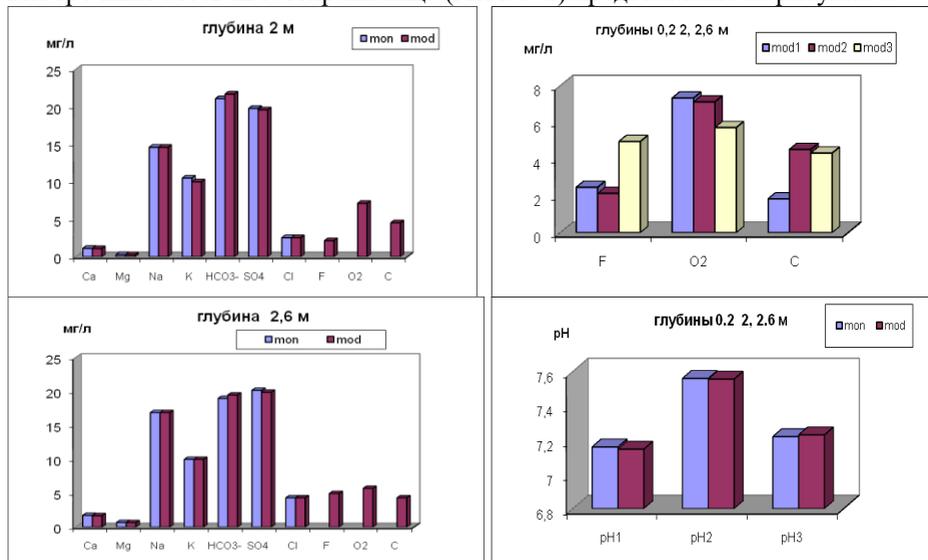


Рисунок 4 — Результаты мониторинга и моделирования поровых вод в зависимости от глубины ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$) хвостохранилища АНОФ-2: mon — мониторинг, mod — моделирование; mod1 — результаты моделирования-глубина 0.2 м, mod2 — глубина 2 м, mod3 — глубина 2.6 м.

Термодинамический аналог поровых вод, каждого из слоев свидетельствует о присутствии углерода, содержание которого увеличивается с глубиной слоя, с уменьшением содержания O_2 . Также с помощью моделирования были рассчитаны значительные концентрации фтора, присутствие которого обязательно в хибинских породах.

В таблице 2 представлен модельный состав новообразованных фаз поровых вод АНОФ-2 в зависимости от глубины отбора проб и температуры. **Результаты экспериментальных исследований показали,** что новообразованные фазы представлены слюдами (лепидомелан и либнерит, порядка 42–55 %) аморфным кремнеземом и являются продуктами выветривания нефелина. Модельный состав новообразованных фаз соответствует качественному, а при некоторых температурах и количественному составу фаз, полученных с помощью РФА и термогравиметрии. Исследования взаимодействия поровых вод последнего слоя хвостохранилища с породой и углеродом (в зависимости от ξ) показали возможность формирования

окислительно-восстановительного барьера (смена Eh с окислительных на восстановительные условия, рисунок 5), увеличение содержания в растворе ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и их соединений с хлором, фтором, образование металлов с органическими кислотами, переход в раствор Mn^{2+} , Fe^{2+} .

Таблица 2 — Модельный состав новообразованных фаз поровых вод, % (АНОФ-2)

H, м	T °C	Gt	Msc	SiO ₂	Apt	pH
0.2	25	11.66	88.34	—	—	7.11
	10	7.35	55.83	36.82	—	7.22
	5	2.57	19.67	77.74	—	7.22
2.6	25	14.16	85.84	—	—	7.05
	10	13.26	80.33	6.41	—	7.17
	5	9.94	60.23	25.84	4	7.2

Примечание: Gt (гетит) - FeO(OH); Msc (мусковит) - $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{O}_2\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$

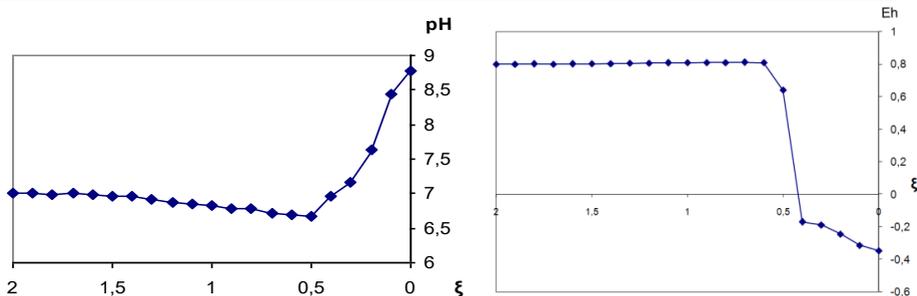


Рисунок 5 — Изменение pH и Eh раствора.

Взаимодействие в системе поровые воды – порода – углерод ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$)

Состав новообразованных фаз указывает на процесс выветривания хвостохранилища, %: при $2 \leq \xi \leq 0.5$ - MnO_2 (0.04-0.13), FeO(OH) (13.27-12.6), Msc (81.32-38), Apt (5.25- 4.27); при $0.4 \leq \xi \leq 0.0$ - FeS_2 (7.66-13.23), Msc (51.25-69.68), Apt (4.27-3.45). Монтмориллонит (0.02-4.82) - при $1.1 \leq \xi \leq 0.3$; SiO_2 (6.14-9.62) - при $0.3 \leq \xi \leq 0.0$.

Подземные воды в зоне влияния хвостохранилищ. В пределах земельных отводов хвостохранилища АНОФ-2 наблюдения за уровнем велись по наблюдательным скважинам 22 и 26 м. Скважина 26 м оборудована на техногенный водоносный горизонт (tQ_{IV}), скважина 22 м расположена в правой части потока грунтовых вод, направленного от хвостохранилища к оз. Имандра.

Скважина 17 расположена в долине р. Жемчужной и подвергнута воздействию постоянного источника питания подземных вод — отстойника вод хвостохранилища АНОФ-3, глубина 30 м [Отчет..., 2004]. В таблице 3 представлены химические анализы подземных вод и их компьютерные аналоги.

Таблица 3 — Результаты анализа и моделирования химического состава подземных вод

Параметр	АНОФ-3		АНОФ-2			
	скв. 17 м (14.12.01)		скв. 26 м (22.05.01)		скв. 22 м (31.05.01)	
	Анализ	Модель	Анализ	Модель	Анализ	Модель
$T, ^\circ\text{C}$	–	2	–	7	–	5,00
$P, \text{бар}$	–	1	–	1	–	1
pH	7.35	7.35	7.01	7.17	8.3	8.31
Eh, В	–	-0.245	–	-0.239	–	-0.304
(P) _{общ}	0.22	2.20E-01	0.5	5.00E-01	0.02	2.00E-02
C	–	49.3	–	51.8	–	28.6
Ca^{+2}	32.8	31.4	22.4	18.5	26.6	23.7
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	–	2.44	–	1.33	–	1.24
$\text{CaCH}_3\text{COO}^+$	–	1.55E-06	–	6.13E-07	–	1.31E-07
K^+	10.9	10.9	19.51	19.2	11.58	11.5
KCH_3COO	–	3.24E-08	–	4.09E-08	–	3.98E-09
(Fe) _{общ}	0.42	4.20E-01	0.5	5.00E-01	<0.05	–
FeCHO_2^+	–	3.32E-07	–	3.36E-07	–	–
(Mn) _{общ}	0.3	3.00E-01	1.06	1.06	0.062	6.20E-02
Mg^{+2}	5.32	5.08	6.53	5.15	4.24	3.71
$\text{MgCH}_3\text{COO}^+$	–	1.08E-06	–	7.37E-07	–	8.39E-08
Na^+	30.39	30.4	188.89	189	75.63	75.3
NaCH_3COO	–	2.24E-07	–	1.00E-06	–	6.25E-08
Sr	0.17	1.66E-01	0.078	7.62E-02	–	1.95E-01
$\text{SrCH}_3\text{COO}^+$	–	7.60E-09	–	2.35E-09	–	1.01E-09
HCO_3^-	196.2	193	195.2	204	136.64	137
CO_2	19.6	20.7	17.89	27.9	–	1.46
CH_4	–	7.09	–	5.14	–	1.12
Cl^-	6.6	6.60	14.8	14.8	12.75	12.7
F^-	1.2	1.20	1.55	1.54	0.92	9.15E-01
NH_4^+	1.46	1.45	<0.005	9.71E-01	0.09	9.00E-02
H_4SiO_4	3.94	2.93	9.47	7.04	4.42	3.18
SiO_2	–	6.29E-01	–	1.51	–	7.38E-01
SO_4^{-2}	15.64	14.4	321.38	299	123.04	115

Примечание — АНОФ-3 — (кристаллические породы), АНОФ-2 — (грунтовой горизонт).

Анализ результатов по химическому составу вод из скважин 17 и 26 свидетельствует о высоких содержаниях Ca, Mg, Fe, Mn, F, Cl, Na, P, SO_4^{2-} , HCO_3^- , которые превосходят природные на 1–2 порядка, о формировании восстановительных условий, что подтверждается наличием NH_4^+ , $(\text{Fe})_{\text{общ}}$, $(\text{Mn})_{\text{общ}}$. В газовой фазе присутствуют CO_2 , CH_4 . Отмечается высокое содержание углерода (28–51 мг/л), тогда как в чистых природных подземных водах — 7 мг/л. Наличие F, Cl, их соединений с Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , образование органических соединений, переход в раствор Mn^{2+} , Fe^{2+} увеличивает подвижность компонентов, что способствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных соединений ($\text{MgCH}_3\text{COO}^+$, NaCH_3COO , $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$) может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системах «водный раствор — углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов (Ca, Mg, Na).

Влияние вод, находящихся вблизи хвостохранилищ, сказывается на химическом составе вод реки Белая, губы Белая, озера Имандра.

Моделирование воздействия сточных вод горнорудного производства на изменение ионного и газового состава вод, донных отложений.

Исследование влияния сточных вод хвостохранилища АНОФ-2 на поверхностные воды (р. Белая и губа Белая) включало: изучение гидрохимических показателей реки Белая до попадания в нее сточных вод хвостохранилища, каждого из источников сточных вод и результата смешения источников загрязнения с водами р. Белая (рисунок 6) в объемах годовых стоков, влияние вод р. Белая на состояние губы Белая.



Рисунок 6 — Схема расположения поверхностных вод и скважин подземных вод: хвостохранилище АНОФ-2 - Скважины 22м, 26м, 25м, 24м.

По данным производственного мониторинга в 1998 г., сброс сточных вод в р. Белая с хвостохранилища (ВК-4-ВК7) составил 9 484 686 м³, с дамбы 12 — 13 202 040 м³, из Сейд-озера — 20 603 832 м³ [Отчет, 2004]. Согласно данным МГРЭ, средний многолетний расход р. Белой — 3,86 м³/с, или 121 728 960 м³/год, р. Тахтарки — 0,4 м³/с, или 12 614 400 м³/год, расход р. Жемчужной — 0,072 м³/с, или 2270 592 м³/год.

В таблице 4 представлены химические составы сточных вод, поступающих с действующего хвостохранилища АНОФ-2, химический состав р. Белая (до поступления сточных вод) и результаты моделирования, смешения вод р. Белая и технологических вод, с учетом годового поступления этих вод в р. Белая. Анализ химических составов подземных вод, находящихся в зоне влияния хвостохранилищ (таблица 3) и сточных вод хвостохранилища АНОФ-2 (таблица 4) указывает на сопоставимость концентраций по углероду, кальцию, хлору, гидрокарбонату, но в сточных водах отмечаются более высокие концентрации по натрию, фтору, сульфатам. Особо отметим сопоставимость химического состава сточных вод хвостохранилища и химического состава вод Сейд-озера, который служит отстойником этих вод. Анализ химического состава р. Белая указывает на изменение химического состава от природных чистых вод: достаточно высокие концентрации Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ низкое содержание кислорода. Поступление техногенных вод (по результатам моделирования) оказывает существенное воздействие на химический состав речных вод: повышается значение рН, увеличивается содержание Na⁺, Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻, практически полностью исчезает кислород. Концентрации веществ в р. Жемчужная выше, чем в водах р. Белая. Смешение этих вод оказывает изменение на химический состав вод р. Белой.

Таблица 4 — Аналитические данные и компьютерные аналоги сточных вод хвостохранилища АНОФ-2 и результаты их смешения с водами р. Белая, с учетом годовых объемов, мг/л ($T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ бар}$)

Параметр	ВК-4		Дамба 12		Сейд-озеро		Река Белая		Река Жемчужная		Смешение
	15.02.2000		15.02.2000		15.02.2000		19.03.2001		23.09.1999		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	8.97	8.97	9.25	9.22	8.5	8.4958	7.59	7.59	8.4	8.39	8.53
Eh	–	-0.385	–	-0.402	–	-0.352986	–	0.754	–	-0.352	-0.354
Al	0.13	0.13	0.22	0.22	0.1	0.1	–	–	0.12	0.12	0.0387
(P) _{общ}	–	1.21	–	0.127	–	0.385	0.03	0.03	0.09	0.09	0.149
C	–	60.2	–	58.7	–	55.3	–	8.49	–	41.1	21.6
Ca ⁺²	27.46	18.7	9.76	6.1	17.66	13.8	8.4	8.16	10	9.23	9.47
CaCH ₃ COO ⁺	–	1.93E-06	–	5.42E-07	–	0.0000011	–	–	–	1.06E-6	1.10E-07
K ⁺	76.39	74.9	77.78	76.4	61.11	60.2	4.97	4.96	18.26	18.2	21.7
KCH ₃ COO	–	6.15E-07	–	5.39E-07	–	3.74E-07	–	–	–	1.52E-07	1.84 E-08
(Fe) _{общ}	0.27	0.27	0.36	0.36	0.24	0.24	–	–	–	–	0.0732
Fe ⁺²	–	0.18	–	0.205	–	0.193	–	–	–	–	0.0621
FeCHO ₂ ⁺	–	1.14E-06	–	1.42E-06	–	8.96E-07	–	–	–	–	–
(Mn) _{общ}	–	–	–	–	–	–	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000159
Mg ⁺²	5.58	3.89	1.42	0.968	2.86	2.2	–	0.841	3.39	3.14	1.28
MgCH ₃ COO ⁺	–	1.24E-06	–	2.65E-07	–	5.39E-07	–	–	–	1.12E-06	4.58 E-08
Na ⁺	243.1	240	237.93	235	193.33	191	19.4	19.4	44.51	44.4	70.8

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NaCH ₃ COO	–	4.06E-06	–	3.41E-06	–	0.00000245	–	–	–	7.65E-07	1.23 E-07
Sr	–	–	–	–	–	–	0.061	0.0603	0.11	0.106	0.0443
SrCH ₃ COO ⁺	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.18E-08	4.96 E-10
HCO ₃ [–]	209.2	235	211.9	227	209.68	237	40.26	40.7	115.27	108	95.3
CO ₂	–	0.361	–	0.193	–	1.09	–	1.61	–	0.653	0.415
CH ₄	–	12.6	–	11.2	–	9.34	–	–	–	25.5	2.95
Cl [–]	11.6	11.6	11.33	11.3	10.71	10.7	8.6	8.6	10	10	9.26
F [–]	13.83	13.8	12.53	12.5	10.4	10.4	0.5	0.499	3.1	3.09	3.45
H ₄ SiO ₄	–	10.2	–	6.47	–	10.2	7.88	5.12	4.78	3.041	6.17
SiO ₂	–	3.38	–	2.15	–	3.41	–	1.71	–	1.01	2.05
SO ₄ ⁻²	415.15	383	349.55	331	293.24	275	–	17.6	–	40.2	97.1
NO ₃ [–]	0.15	0.15	0.44	0.44	0.27	0.27	9.03	9.03	0.31	0.31	6.65
O ₂	–	–	–	–	–	–	–	0.866	–	–	–
Нефтепрод.	0.65	–	0.18	–	–	0.08	–	–	–	–	–
АПAB	1.12	–	0.11	–	–	0.42	–	–	–	–	–

Моделирование влияния сточных вод апатитового производства АНОФ-2 на формирование качества вод озера Имандра в 1991–2001 гг. (губа Белая). Воды р. Белая попадают в губу Белая (оз. Имандра), меняя гидрохимические показатели. Они были наиболее полно представлены в течение ряда лет и отражали процессы, происходящие в поверхностных и придонных водах губы Белая в период снижения и возрастания объемов апатитонелефинового производства [Мазухина, Сандимиров, 2005]. Для оценки влияния сточных вод на воды оз. Имандра была взята контрольная точка из работы [Моисеенко и др., 1997]. Результаты моделирования смешения вод р. Белая с водами контрольной точки в разных объемах (1000/1, 1000/10, 1000/100, 1000/1000) установили изменение всех основных показателей: рост значений pH, увеличение концентраций Ca, Mg, Na, Cl, SO_4^{2-} , HCO_3^- , уменьшение содержания O_2 , возможность формирования восстановительных условий (1000/1000). Концентрации указанных элементов вошли в интервалы концентраций этих элементов, полученных в результате мониторинга. Качественный и количественный состав новообразованных фаз: рост содержания апатита, исчезновение мусковита, гетита и образование стильбита, пирита, исследование состояния губы Белая (оз. Имандра) в период снижения апатитового производства (АНОФ-2) и прогноз последствий возобновлении воздействия проводился методом резервуарной динамики.

В результате мониторинга в районе влияния АП (губа Белая) с 1991 по 2001 гг. были получены данные, анализ которых свидетельствует о том, что к концу 1990-х гг. концентрации таких ионов и элементов, как Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl, Si, Al, Mn уменьшились в разы как в поверхностных, так и придонных водах. Также замечено уменьшение концентраций гидрокарбонат- и сульфат-ионов, значений pH. Далее, что, очевидно, связано с возобновлением деятельности АНОФ-2, отмечен рост указанных ионов и анионов, а также значений pH.

Резервуарная модель «стоки — атмосфера — озеро». Обобщенная схема взаимодействия сточных вод АП с оз. Имандра представлена совокупностью связанных между собой систем — резервуаров; первый и второй — поверхностные и глубинные воды озера. В первом резервуаре происходит смешение поверхностных вод озера со сточными водами АП и чистыми водами озера, часть которых уходит во внешнюю среду. Третий резервуар — придонные воды, четвертый — слой донных осадков с поровыми водами. Второй, третий, четвертый резервуары связаны между собой и с поверхностными водами обменными потоками. Через них проходит сквозной поток оседающей на дно минеральной взвеси, которая образуется в результате химического взаимодействия потоков и водных растворов в 1–4-м резервуарах. Из внешней

среды (управляющий фактор) в четвертый резервуар поступает органическое вещество в виде элементарного углерода. Расчеты объемов поверхностных, глубинных, придонных и поровых вод с шагом 5 м, что в действительности соответствует изменениям гидростатического давления, сделаны С. С. Сандимировым. Согласно выбранной нормализации, резервуары имеют следующие соотношения объемов: 1, 0.8328, 0.43034, 0.1068; температуры — 10, 10, 8, 8 °С (рисунок 7).

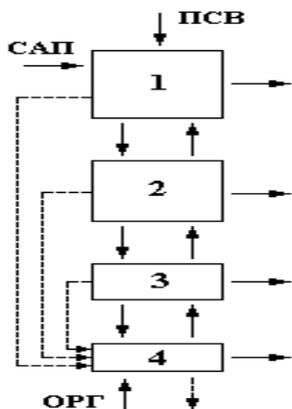


Рисунок 7 — Принципиальная схема четырехрезервуарной имитационной модели: ПСВ — поток свежих вод (приток), САП — поток сточных вод апатитового производства, ОРГ — поток органического углерода.

Считаем, что весь водный баланс управляется годовым стоком р. Белая и притоком чистых вод. Динамическая модель реализуется по алгоритму один цикл — один год. С учетом данных мониторинга изучение состояния губы Белая было сформулировано как решение двух задач при разных начальных условиях.

Задача 1. Определить эволюцию вод губы Белая в период прекращения поступления сточных вод с АП в р. Белая:

1) начальное состояние губы Белая — состояние, соответствующее результатам мониторинга 1991 г.;

2) поток свежих вод (приток) 600 млн м³/год [Моисеенко и др., 1997, табл. 1.1], химия этих вод — химия вод контрольной точки оз. Имандра.

3) коэффициенты переноса вещества по группам подвижных фаз постоянны;

4) воды смешения составляют 1/10 объема оз. Имандра [Rigina et al., 1998].

Задача 2. Определить эволюцию вод р. Белая в период возобновления объемов поступления сточных вод апатитового производства при условии:

1) начальное состояние р. Белая — состояние, соответствующее результатам мониторинга 1998 г.;

2) объем сточных вод апатитового производства (с 1998 г.) в р. Белую с хвостохранилища (ВК-4-ВК7) составил 9484 686 м³, с дамбы 12 — 13 202 040 м³, из Сейд-озера — 20 603 832 м³ [Отчет, 2004].

3) смешение сточных вод происходит в р. Белая;

4) воды смешения составляют 1/10 объема оз. Имандра.

Согласно выбранному методу, сток р. Белая и приток представляют собой внешнюю среду для резервуара смешения. Повторяемость этих событий позволяет оценить такое воздействие во времени.

Изучение состояния губы Белая в период снижения объемов производства в 1990-е гг. проводилось при допущении, что химия поверхностных и глубинных вод (1–2-й резервуары) соответствует поверхностным водам 1991 г. (1998 г., задача 2), а придонные и поровые — донным 1991-го (1998 г., задача 2). На рисунках 8, 9 представлены результаты моделирования в период снижения и возобновления апатитового производства (с 1998 г.) и аналитические данные по концентрациям Na⁺, K⁺, в поверхностных и придонных водах.

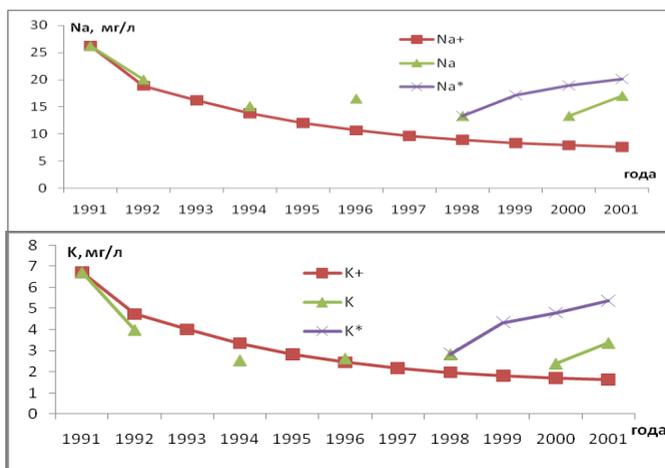


Рисунок 8 — Изменение содержания химических компонентов поверхностных вод в губе Белая, мг/л: Na, K — данные мониторинга в 1991–2001 гг.; Na⁺, K⁺ — данные моделирования (задача 1); Na^{*}, K^{*} — данные моделирования (задача 2).

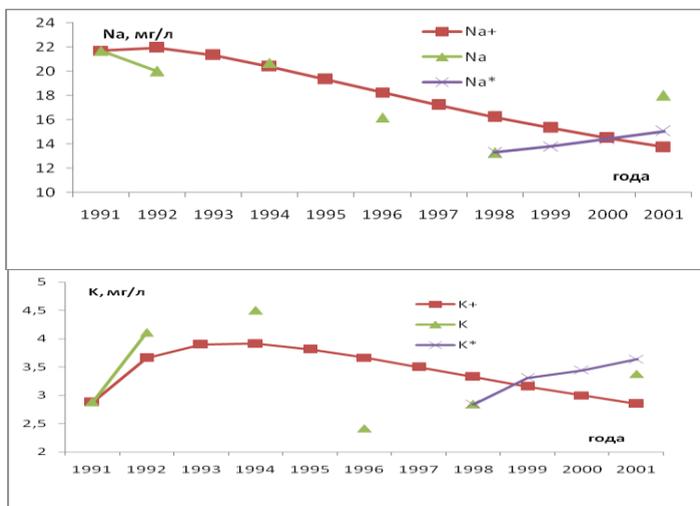


Рисунок 9 — Изменение содержания химических компонентов придонных вод в губе Белая, мг/л: Na, K, — данные мониторинга в 1991–2001 гг. Na⁺, K — данные моделирования (задача 1); Na*, K* — данные моделирования (задача 2).

Анализ представленных результатов по основным компонентам Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², SO₄⁻², Cl⁻ позволяет сделать вывод о том, что модель отражает состояние губы Белая в период 1990-х гг.

Взвеси. Образование минеральных взвесей, состоящих из стильбита, апатита, гетита, показывает, что воды губы Белая, подвергнутые техногенному загрязнению, насыщены относительно Ca, Na, K, Fe, P, Al (рисунок 10). Результаты моделирования свидетельствуют о том, что в начале 1990-х гг. с уменьшением объемов производства в течение двух циклов (годов) произошло уменьшение на порядок концентрации стильбита. Возобновление производства привело к возрастанию концентраций взвесей. Таким образом, созданная модель адекватно отражает изменения, происходящие в водоеме под воздействием сточных вод, в масштабе реального времени (годовых циклов). Если предположить, что объем и химический состав сточных вод не изменятся, то через 10 лет концентрация Na⁺ увеличится с 14 до 22 мг/л, SO₄⁻² — с 20.5 до 32.7, K⁺ — с 3.7 до 6.5 и т. д. при повышении значений pH. Увеличение объема стока в 1.5 раза (60 млн м³/год) начиная с 2001 г. приведет состояние губы Белая к состоянию конца 1980-х — начала 1990-х гг. Современные исследования химического состава вод губы Белая показывают средние, минимальные и максимальные концентрации, мг/л: Na⁺ — 18.9 (14.5–

47.9), SO_4^{2-} — 25.2 (19.5–77.8), K^+ — 4.72 (2.7–11.4), а также значения pH 7.72 (7.28–8.55) [Оценка современного состояния..., 2014].

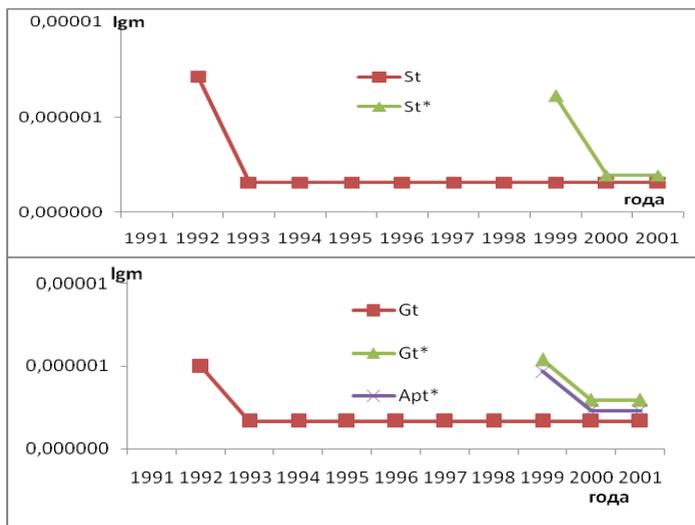


Рисунок 10 — Результаты моделирования изменения минерального состава взвесей в поверхностных водах губы Белая по сценарию снижения (1991-2001 гг.) и наращивания (с 1998 г.) объемов производства. St, Gt - данные задачи 1, St*, Gt*, Apt* - данные задачи 2, m – моль, St (стильбит) - $\text{Ca}_{1.02}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.01}(\text{Al}_{2.18}\text{Si}_{6.82}\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_7$; Gt (гетит) - $\text{FeO}(\text{OH})$; Apt (апатит) - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Вывод: современные исследования подтвердили правильность прогноза изменения химического состава вод губы Белая под воздействием сточных вод АО «Апатит».

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СОСТОЯНИЕ ОЗЕРА БОЛЬШОЙ ВУДЬЯВР (РЕКОНСТРУКЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КАТАСТРОФЫ В 30-Е ГОДЫ ПРОШЛОГО СТОЛЕТИЯ)

Озеро Большой Вудьявр является самым крупным внутренним водоемом Хибин. С северо-востока в него впадают р. Юкспорйок, с северо-запада — р. Вудьяврйок.

Антропогенное воздействие на оз. Большой Вудьявр. Загрязнение оз. Большой Вудьявр началось с промышленного освоения Хибин. В 1931 г.

в долине р. Юкспорйок был введен в эксплуатацию Опытный завод по производству из апатита желтого и красного фосфора и фосфорной кислоты. В 1933 г. вблизи с ним начато строительство фабрики по обогащению и переработке ловчоррита на оксиды тория и редкоземельных элементов для оборонной промышленности [Минералогия Хибинских..., 1937; Хибинские редкие..., 1933; Хибинские Апатиты, 1933]. Начиная с этого времени р. Юкспорйок превратилась в коллектор сточных вод. В результате работ, выполненных второй экспедицией АН СССР (1938–1939 гг.), было установлено, что в р. Юкспорйок сбрасывались сточные воды Опытного завода в объеме 31363 м³/мес и Ловчорритовой фабрики — 29295 м³/мес. Обобщенные результаты исследований 1938–1939 гг. АН СССР свидетельствуют о явном экологическом неблагополучии: изменение в воде в зимний период количества растворенного кислорода (в поверхностных водах от 81 до 89 %, а на глубинах более 30 м — снижение на 37.5 %); на глубинах более 30 м содержание аммиака зимой достигает 5 мг/л, количество общего железа — 5 мг/л, марганца — 2 мг/л; возникновение в летний период массового развития водорослей, так называемого «цветения» воды; отсутствие донных организмов на глубинах более 30 м.

С целью воссоздания экологической катастрофы, произошедшей с оз. Большой Вудъявр, были поставлены и решены следующие задачи:

1. Рассчитан с помощью физико-химического моделирования компонентный состав природных и сточных вод Ловчорритовой фабрики и Опытного завода.

2. Воссоздан природный состав вод оз. Большой Вудъявр на основании данных [Каныгина, 1940] и разработанной модели формирования вод «вода — порода — атмосфера».

3. Оценено воздействие промышленных вод на воды оз. Большой Вудъявр с помощью динамической модели.

4. В сточных водах Ловчорритовой фабрики, содержащих олеиновую кислоту, учтено содержание «фиксированного» количества органического вещества (ОВ) [Алейникова и др., 1971; Каныгина, 1940].

Результаты физико-химического моделирования состава сточных вод Ловчорритовой фабрики показали, что это бескислородные воды ($pH = 7.70$; $Eh = -0.30$ В), содержащие метастабильные органические соединения. Сточные воды Опытного завода характеризуются сильнощелочной средой, высокими отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала ($pH = 9.76$, $Eh = -0.43$ В) и большими концентрациями органических соединений.

Присутствие органического углерода в сточных водах Ловчорритовой фабрики и их мутность обусловлены наличием олеиновой кислоты, применявшейся в качестве флотореагента. Это явление было рассмотрено

нами с позиции трансформации органических веществ в воде на примере нефтяных загрязнений.

На первом этапе взаимодействия нефти с водными растворами происходит перераспределение составляющих нефть соединений между фазами. Из сложной смеси жидких углеводородов образуется газовая фаза, твердые углеродсодержащие соединения, а также компоненты, существующие в водном растворе в ионной форме. Это определяется физико-химическими свойствами как самой нефти, так и условиями окружающей среды.

Важнейшие механизмы преобразования углеводородов при попадании нефти в водные среды [Чудненко и др., 2008]: *перенос — испарение — растворение — микробиологическое разложение — седиментация.*

Разработанная нами динамическая модель включала пять взаимодействующих резервуаров, три из которых представляют непосредственно озеро: поверхностные, придонные воды и донные отложения. Поверхностные воды (0–15 м) составляли объем в 0.02385 км^3 , придонные воды (30–38 м) — 0.00395 км^3 и слой донных осадков, контактирующих с придонными водами (до 0.05 м) — 0.000025 км^3 . С целью упрощения термодинамических расчетов объемы резервуаров были нормализованы относительно занимаемых объемов: первый резервуар (поверхностные воды) соответствовал 1 кг озерной воды, второй резервуар (придонные воды) — 0.16 кг, третий резервуар (донные осадки) — 0.001 кг H_2O . Обобщенная схема динамической модели представлена на рисунке 11.

Первый резервуар — атмосфера (внешняя среда), по отношению к которой открыты другие резервуары ($T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$).

Второй резервуар — поверхностные воды, включающие водный раствор, газовую фазу, а также твердые минеральные и органические компоненты ($T = 6.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$).

Третий резервуар — органическое вещество ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), существующее в виде пленки или эмульсии, представлено жидкими углеводородами, газами и твердой фазой (реститом), система метастабильна ($T = 6.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$).

Четвертый резервуар — придонная вода, находящаяся в метастабильном равновесии с поверхностной водой и донными отложениями. Представлена водным раствором, газами, твердыми углеводородами и минеральными фазами ($T = 6.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ бара}$).

Пятый резервуар — донные отложения озера, представленные алюмосиликатами, карбонатами и другими минеральными и органическими соединениями ($T = 6.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ бара}$).

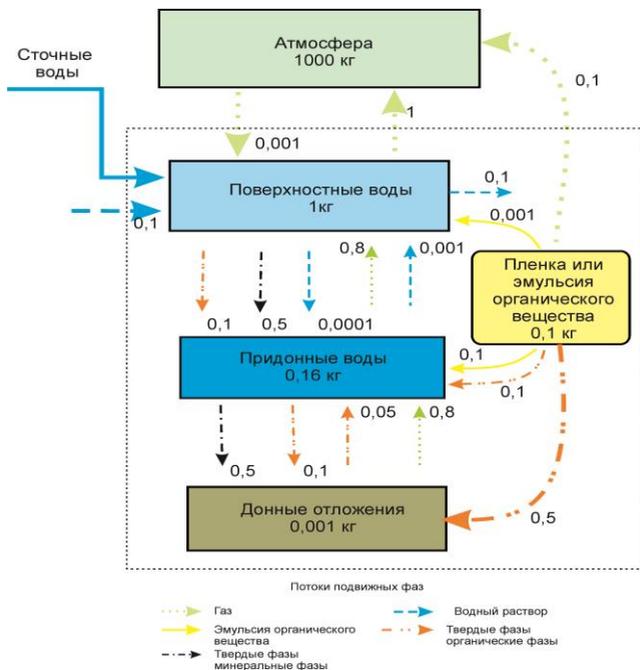


Рисунок 11 — Схема динамической модели оз. Б. Вудъявр (числа у стрелок показывают, какая часть подвижных фаз переходит из резервуара в резервуар за один временной интервал)

Численные значения макрокинетических коэффициентов переноса подвижных фаз между резервуарами задавали исходя из эмпирически определенных соотношений скоростей протекания процессов: испарения, растворения, осаждения, переотложения — в условиях гидродинамической циркуляции водных масс [Мазухина и др., 2009].

В качестве управляющего параметра приняты промышленные сточные воды (фабрики или завода), поступающие в резервуар, годовой объем которых нормализован относительно объема второго резервуара. Сток р. Белой, единственной, вытекающей из оз. Большой Вудъявр, составлял 969 л/с [Каныгина, 1940], поэтому для сохранения баланса из внешней среды во второй резервуар поступает такое же количество озерной воды. Учитывается обменный поток водной фазы между водной толщей озера и придонными водами с соответствующей нормировкой коэффициентов переноса на базы резервуаров. Потоки газовой фазы обеспечивают динамическое равновесие между водами озера и атмосферой. Предусмотрена частичная дегазация

придонных вод и донных отложений. В случае образования эмульсии органического вещества (резервуар 3) она подлежит последовательной деструкции с возможностью испарения и переноса части жидких углеводородов в поверхностные и придонные воды озера. На каждом временном шаге также производится частичный перенос (осаждение) из водного раствора в придонные воды и донные отложения твердых минеральных и органических фаз с последующим захоронением или возможностью возврата их определенной доли в придонные воды. Тем самым учитываются обменные процессы, протекающие на границе раздела озерной воды и донных отложений.

Аналог совместного воздействия сточных вод завода и фабрики на воды оз. Большой Вудъявр представлен на рисунке 12. В модели изучали трансформацию вод озера в течение 60 месяцев (5 лет). Точка отсчета 0 на рисунке 12 соответствует химическому составу оз. Большой Вудъявр в условиях допромышленного загрязнения (1930 г.). Изменение содержания компонентов за изучаемый временной интервал характеризуется следующими особенностями. Уже на второй год изменение природных вод замедляется. Система «стоки — природные воды — атмосфера» приходит в метастабильное равновесие. Соразмерно поступающим сточным водам накапливается только содержание твердых фаз в донных отложениях: FeS_2 , $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}$, монтмориллонита, SiO_2 , CaCO_3 и органических веществ (рисунок 12, е). Именно поэтому содержание растворенных компонентов, pH, Eh в модели к третьему году стабилизируются. В данных условиях (низкие температуры и открытость к атмосфере) значительная часть компонентов сточных вод либо переходит в осадок, либо поступает в газовую фазу, что означает, что знание химического состава вод не достаточно, чтобы однозначно оценить количество поступающих сточных вод и последствия их воздействия на всю систему целом. Физико-химическое моделирование и комплексные гидрогеохимические исследования явились основой более адекватной оценки этих процессов. Полученные нами данные позволяют достаточно точно оценить пути трансформации сточных вод и дать количественную характеристику этому процессу, т. е. указать, сколько вещества поступит в осадок, сколько — в газовую фазу, а сколько останется в растворенном виде. Если в поверхностных водах значение pH достигает величины 7.35 (рисунок 12 а), то в придонных водах отмечается более резкий рост значений pH (до 8), изменение окислительно-восстановительных условий, образование органических соединений и солей органических кислот (рисунок 12 в, г). Трансформация органического вещества в озерных водах явилась основной причиной выделения газов (CO_2 , CH_4 , H_2S) и захоронения твердых фаз в донных отложениях.

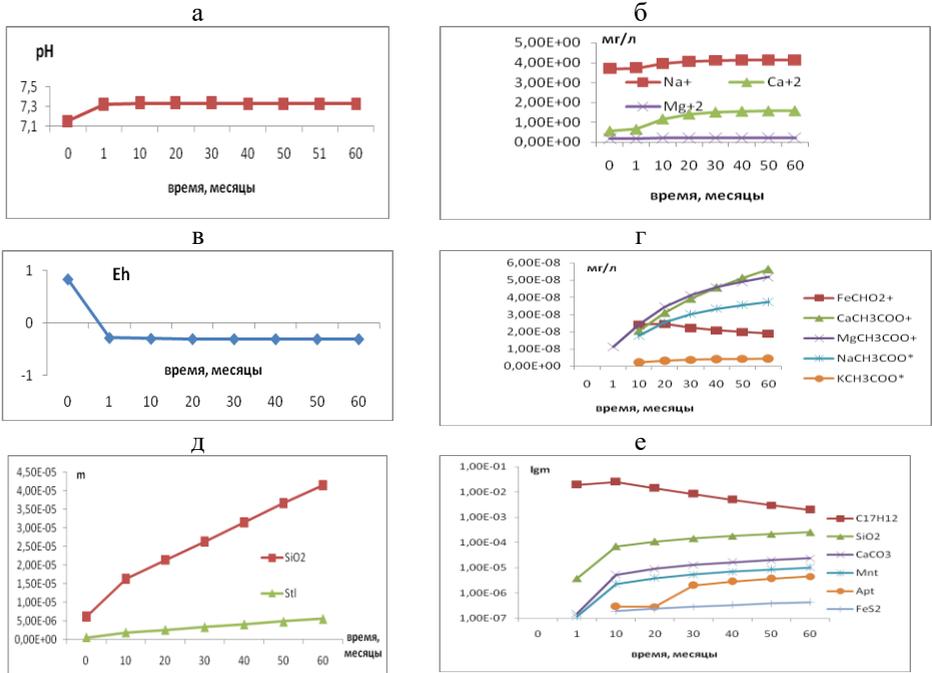


Рисунок 12 — Изменения физико-химических параметров вод оз. Б. Вудъявр под воздействием промышленных стоков. а - pH (2-й резервуар); б - поведение основных катионов (*мг/л*) (2-й резервуар); в - Eh (4-й резервуар), г - соли органических кислот (*мг/л*) (4-й резервуар); д - составы новообразованных фаз (*моль*) (4-й резервуар), е - составы новообразованных фаз (*лгм*) (5-й резервуар). $T = 6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$, горизонтальная ось – время (месяцы).

Глава 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РЕЖИМЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

В области физико-химического моделирования различных процессов существует очень важная проблема - моделирование в условиях неопределенности (неточности или погрешности) исходной информации, что может стать одной из главных причин недоверия к полученным результатам. В представленной работе на основании аналитических данных приводятся многочисленные расчеты равновесных состояний растворов и минеральных фаз, относительно которых могут быть насыщены исследуемые растворы.

Рассмотрим применение программного комплекса (ПК) «Селектор» в режиме неопределенности при расчете равновесия в системах «водный раствор - атмосфера» и «водный раствор - твердые фазы». Мольные количества независимых компонентов системы определяются вектором b , размерность которого равна числу независимых компонентов [Карпов, 1981; глава 1]. Погрешность вектора независимых компонентов в системе уравнения баланса масс зависит от аналитической точности определения состава системы. Интервалы возможных вариаций компонентов вектора b (или всего вектора b) задаются из конкретной цели поставленной задачи. В качестве примера «водный раствор - атмосфера» рассмотрим контрольную зону озера Имандра [Моисеенко и др., 1997]: $Ca^{+2} = 3.3$, $Mg^{+2} = 1.02$, $Na^{+} = 5.52$, $K^{+} = 1.17$, $SO_4^{-2} = 9.41$, $Cl^{-} = 2.28$, $HCO_3^{-} = 14.89$, $Si = 1.46$, $Al = 0.022$, $Mn = 0.00146$, $Sr = 0.042$, $Fe = 0.022$, $P = 0.004$ (мг/л), $pH = 7.08$. Согласно [Карпов и др., 1999], выбираем недетерминированные параметры, влияющие на решение поставленной цели. Это компоненты вектора b : Ca, Mg, Na, K, S, Cl, C, Si, Al, Mn, Sr, Fe, P. Согласно ГОСТу Р 51309-99, погрешности компонентов (металлов) зависят от их концентрации и в случае макрокомпонентов не должны превышать 10%. Полагаем этот интервал погрешности для всех компонентов. Расчеты проводились с нормировкой на 1 кг воды при $T = 25^{\circ}C$ и $P = 1$ бар с увеличением числа точек сканирования. Выбор предпочтительных вариантов производился по критериям Лапласа, Вальда, Гурвица. Анализ результатов указывает, что с увеличением числа точек сканирования, решения, выбранные по указанным критериям, приближаются к детерминированному решению. Хорошее совпадение при числе точек сканирования, больше 101 (рисунок 13).

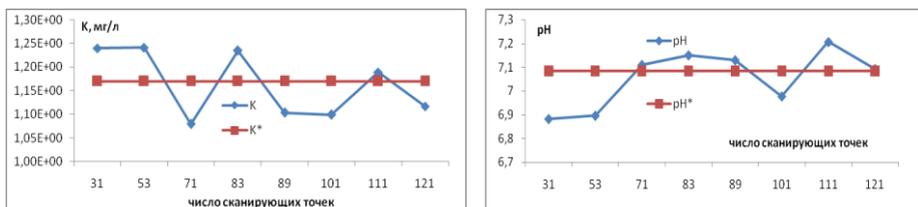


Рисунок 13. — Изменение количества К (мг/л) и pH водного раствора в зависимости от числа сканирующих точек (горизонтальная ось). К, pH – решение, выбранное по критериям Лапласа, Вальда, Гурвица; К*, pH* – детерминированное решение (погрешность - 10 %).

Одним из критериев адекватности модели является минеральный состав новообразованных фаз, выпадающих в результате расчета равновесий,

Поэтому оценка влияния неопределенности на состав фазовых групп являлась важным шагом в проведенных исследованиях. Согласно ГОСТу Р 51309-99 и указанных выше концентраций в нашем примере полагаем погрешности: для Al - 25%, Si - 15%, Mn - 35%, Sr - 20%. Для макрокомпонентов (Na, Ca, K, Mg), неметаллов, щелочных и щелочноземельных металлов - 10%. Оценка влияния погрешности проводилась при 101, 121, 151, 191 точках сканирования. Результаты показали, что во всех случаях доминирует (от 48 % и выше) группа «мусковит-гетит-пирролюзит», которая совпадает и с детерминированным решением.

Выводы. Результаты исследования в режиме неопределенности основополагающей модели показали устойчивость системы и доминирующий набор фаз, что является подтверждением правильности и основанных на них заключений и рекомендаций.

Глава 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Природные геохимические барьеры изучались в результате проведения экспериментальных исследований и численного моделирования. По А. И. Перельману, в геохимических барьерах на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и их концентрации. Эти процессы происходят как в естественной геологической обстановке, так и при хранении различных техногенных отходов, причем изменения техногенных продуктов часто протекают с большими скоростями.

В работе [Макаров и др., 2009] был обоснован выбор искусственных геохимических барьеров, которые могут быть получены из широко доступных материалов:

- смеси активного кремнезема (продукт сернокислотной обработки концентратов и хвостов обогащения различных руд) и карбонатита (вскрышной породы Ковдорского месторождения комплексных руд);
- смеси серпентина (антигорита офитового строения — серпофита Печенгского рудного поля) и карбонатита.

В результате проведенных экспериментов, моделирующих длительное взаимодействие искусственных геохимических барьеров с сульфатными растворами никеля и меди, было показано, что данные барьеры могут быть эффективно использованы в качестве материала обогащаемого слоя при реализации физико-химических геотехнологий как для доизвлечения

ценных компонентов, так и для экологически безопасного хранения отходов обогащения медно-никелевых руд.

Лабораторные и компьютерные исследования:

- «раствор - барьер», где раствор - сульфатные растворы Ni или меди, барьер - смесь серпופита и карбонатита позволили установить зональность по толщине геохимического барьера в распределении исходных и новообразованных минеральных фаз и содержании никеля и меди, прогнозировать поведение барьера при длительном взаимодействии с раствором,

- «железо - CuSO_4 » позволили определить значения параметров (pH, Eh, растворенного кислорода), учет которых позволяет оптимизировать процесс цементации меди на железе,

- «известь - раствор $\text{NiSO}_4 - \text{FeSO}_4$ » показали селективное осаждение железа при увеличении степени взаимодействия с атмосферой. Анализ представленных выше результатов позволяет представить общую схему процесса переработки сульфидного рудного материала (рис. 14).

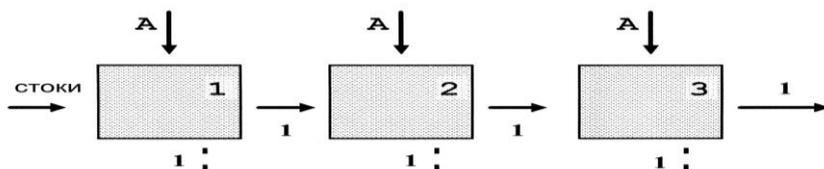


Рисунок 14. — Схема геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы и железо.

1 резервуар - технологическая цепь по осаждению меди, 2 резервуар - технологическая цепь по осаждению железа, 3 резервуар - цепь по осаждению никеля. Стоки — металлсодержащие растворы (в нашем примере — сульфатные); горизонтальные сплошные стрелки — перемещение водного раствора; вертикальные стрелки (A) — поток атмосферы, характеризующий степень открытости систем к атмосфере; пунктирные стрелки — потоки твердого вещества, осаждающегося на барьерах.

Сущность и преимущества заявляемого подхода были проиллюстрированы следующими примерами.

Пример 1. Осуществляют геотехнологическую переработку некондиционного сульфидного рудного материала в виде забалансовой медно-никелевой руды, содержащей, %: Ni – 0.40, Cu – 0.14, Co – 0.02.

Пример 2. Осуществляют геотехнологическую переработку некондиционного сульфидного рудного материала в виде хвостов обогащения медно-никелевых руд, содержащих, %: Ni – 0.181, Cu – 0.074, Co – 0.008.

В обоих случаях предлагаемый способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала позволил получить селективные концентраты меди, а также никеля и кобальта и выделить железо в отдельный концентрат. При длительности переработки рудного материала 90-98 суток, степень извлечения цветных металлов из выщелачиваемого слоя в металлосодержащий раствор составляет 70-75%, а степень извлечения в концентраты цветных металлов равна 99.1 - 99.99%, железа - 98-99%. Особо подчеркнем, что в переработку вовлекаются некондиционные техногенные продукты. Наличие нескольких контуров рецикла металлосодержащего раствора позволяет обеспечить необходимую чистоту сбросных растворов. Все это повышает эффективность способа и снижает нагрузку на окружающую среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований с помощью термодинамического моделирования были предложены решения взаимосвязанных задач геэкологии: формирование природных вод, взаимодействие поверхностных и подземных вод Хибинского массива, влияние хозяйственной деятельности на химическое загрязнение рек и озер, разработка научных основ защиты водных систем от загрязнения.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Термодинамическое моделирование типичных сценариев взаимодействия вода/порода к породам Хибинского массива позволило установить причины некондиционности вод как геохимические особенности исследуемого массива.

2. Показано, что степень (время) взаимодействия вода/порода и температура оказывают основной вклад в изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений рН, увеличению концентраций HCO_3^- , F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов.

3. Подземные воды, находящиеся в зоне влияния хвостохранилищ содержат органические соединения и высокие концентрации Ca, Mg, Fe, Mn, F, Cl, Na, P, SO_4^{2-} , HCO_3^- , углерода (28–51 мг/л), тогда как в чистых природных подземных водах — 7 мг/л. Наличие F, Cl и их соединений с Na, Ca, Mg, Sr, образование органических соединений, переход в раствор Mn^{2+} , Fe^{2+} увеличивает подвижность компонентов, что способствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных соединений ($\text{MgCH}_3\text{COO}^+$, NaCH_3COO , $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$) может существенным образом влиять на физико-

химическое взаимодействие в системах «водный раствор — углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов (Ca, Mg, Na). Смена Eh в период дождей, при поднятии и опускании грунтовых вод, при окислении органики благоприятно для химического выветривания. Внесение органических удобрений будет способствовать не консервации хвостохранилищ, а переводу элементов в подвижные состояния.

4. Исследования влияния сточных вод горнорудной промышленности на водные объекты в рамках системы «сточные воды — озеро» позволило получить качественную картину функционирования водного объекта в рамках последовательной смены событий — в пространстве и в реальных единицах времени. На примере оз. Большой Вудъявр воссоздан природный состав вод, реконструирован состав сточных вод, поступающих в озеро в конце 1930-х гг., дана оценка гидрохимической обстановке, сложившейся во время экологической катастрофы в озерно-речной системе оз. Большой Вудъявр — р. Юкспорйок. Показано, что с поступлением промышленных сточных вод замедляется изменение химического состава природных вод (основных катионов и анионов, значений pH). Соразмерно поступающим сточным водам накапливается только содержание твердых фаз. В исследуемых условиях (низкие температуры и открытость к атмосфере) значительная часть компонентов сточных вод либо переходит в осадок, либо поступает в газовую фазу.

5. В рамках динамической модели «сточные воды АП — оз. Имандра» исследованы процессы в поверхностных и придонных водах (губа Белая) в период возрастания и снижения объемов производства. Показано, что в результате воздействия сточных вод апатитового производства в водной среде (губа Белая) происходит увеличение концентраций Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , SiO_2 (в несколько раз по сравнению с природными водами), повышение значений pH, уменьшение концентрации O_2 , изменение минерального состава донных отложений. Прогноз состояния губы Белая на 10 лет подтвержден современными исследованиями.

6. Впервые теоретически обоснована и предложена методология очистки сточных вод, содержащих медь, железо, никель на искусственных геохимических барьерах — цементация меди из серноокислых растворов на железе, осаждение железа в равновесной системе «известь — раствор NiSO_4 – FeSO_4 — атмосфера», осаждение никеля с помощью барьера — смеси серпофита и карбоната, что может быть использовано как для очистки техногенных вод, так и для формирования техногенных руд в геотехнологиях.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монографии

1. *Мазухина С. И.* Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. — Апатиты: КНЦ РАН, 2012. — 173 с.
2. *Мазухина С. И.*, Сандимиров С. С. Применение физико-химического моделирования для решения экологических задач Кольского Севера. — Апатиты: КНЦ РАН, 2005. — 106 с.

Статьи в научных журналах из списка ВАК

3. *Мазухина С. И.*, Калабин Г. В., Каржавин В. К., Карпов И. К. Физико-химическое моделирование процесса выщелачивания нефелина под воздействием кислых атмосферных осадков // *Геоэкология*. 1997. — Т. 5. — С. 96–101.
4. *Мазухина С. И.*, Моисеенко Т. И. Физико-химическое моделирование закисления вод в реках // *Геоэкология*. — 1998. — № 1. — С. 125–130.
5. Чудненко К. В., Карпов И. К., *Мазухина С. И.*, Бычинский В. А., Артименко М. В. Динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей процессов и алгоритмы имитации // *Геология и геофизика*. — 1999. — Т. 40, № 1. — С. 44–60.
6. *Мазухина С. И.*, Моисеенко Т. И. Моделирование поведения элементов химического состава вод в условиях комплексного загрязнения на примере озера Имандра) // *Водные ресурсы*. — 2000. — Т. 27, № 5. — С. 538–542.
7. Калабин Г. В., *Мазухина С. И.*, Малиновский Д. Н., Сандимиров С. С. Исследование процессов выветривания минеральных отходов добычи и переработки апатитонефелиновых руд // *Геоэкология*. — 2000. — № 1. — С. 85–90.
8. Дудкин О. Б., *Мазухина С. И.* Гипергенные процессы как основа технологических разработок по консервации песков хвостохранилищ // *Обогащение руд*. — 2001. — № 4. — С. 36.
9. Дудкин О. Б., *Мазухина С. И.* Углеводородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива // *ДАН*. — 2001. — Т. 380, № 4. — С. 532–53.
10. Макаров В. Н., *Мазухина С. И.*, Макаров Д. В., Васильева Т. И., Кременецкая И. П. Применение кальцита и доломита для очистки технологических растворов от тяжелых металлов и железа // *ЖНХ*. — 2001. — Т. 46, № 11. — С. 1813–1821.
11. Макаров В. Н., *Мазухина С. И.*, Васильева Т. И., Кременецкая И. П., Корытная О. П. Оптимизация очистки природных вод от ионов никеля и меди с помощью карбонатной муки // *ЖПХ*. — 2001 — Т. 74, вып. 12. — С. 1985–1990.
12. Макаров В. Н., *Мазухина С. И.*, Макаров Д. В., Васильева Т. Н. Экспериментальное и термодинамическое исследование взаимодействия

доломита с растворами сульфата железа (II) // Геохимия. — 2001. — № 6. — С. 683–688.

13. **Мазухина С. И.**, Сандимиров С. С. Влияние техногенных стоков на физико-химические характеристики пресноводного водоема // Вестник МГТУ. — 2002. — Т. 5, № 2, — С. 253–260.

14. **Мазухина С. И.**, Сандимиров С. С. Моделирование влияния техногенных стоков на озеро Имандра (Кольский полуостров) // Метеорология и гидрология. — 2003. — № 1. — С. 83–91.

15. **Мазухина С. И.**, Сандимиров С. С., Королева И. М. Оценка воздействия техногенных стоков на пресный водоем // Экологическая химия. — 2003. — № 12 (2). — С. 97–104.

16. Калинин В. Т., Макаров В. Н., **Мазухина С. И.**, Макаров Д. В., Маслобоев В. А. Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — № 13. — С. 515–519.

17. **Мазухина С. И.**, Денисов Д. Б., Маслобоев В. А. Реконструкция ионного состава природных вод, формирующихся в пределах Хибинского массива // Метеорология и гидрология. — 2007. — № 1. — С. 96–100.

18. **Мазухина С. И.**, Нестерова А. А., Нестеров Д. П., Макаров Д. В., Маслобоев В. А. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения апатит-нефелиновых руд // Химия в интересах устойчивого развития. — 2007. — Т. 15. — С. 447–455.

19. Макаров Д. В., **Мазухина С. И.**, Нестерова А. А., Нестеров Д. П., Меньшиков Ю. П., Зоренко И. В., Маслобоев В. А. Моделирование взаимодействия искусственных геохимических барьеров с раствором сульфата никеля // Химия в интересах устойчивого развития. — 2009. — Т. 17. — С. 283–288.

20. **Мазухина С. И.**, Маслобоев В. А., Чудненко К. В., Бычинский В. А., Сандимиров С. С. Исследование состояния озера Большой Вудъявр после экологической катастрофы 1930-х годов методами физико-химического моделирования // Химия в интересах устойчивого развития. — 2009. — Т. 17. — С. 51–59.

21. **Мазухина С. И.**, Денисов Д. Б., Вандыш О. И., Маслобоев В. А. Влияние антропогенного воздействия на водные экосистемы Хибинского горного массива // Водные ресурсы. — 2009. — Т. 36, № 1. — С. 102–116.

22. Кременецкая И. П., Кoryтная О. П., Васильева Т. Н., Беляевский А. Т., Кадырова Г. И., **Мазухина С. И.** Физико-химическое моделирование открытых систем кальцит (доломит)– $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // ЖПХ. — 2009. — Т. 82, вып. 10. — С. 1693–1699.

23. **Мазухина С. И.**, Маслобоев В. А., Чудненко К. В., Бычинский В. А., Светлов А. В. Условия формирования природных поверхностных и подземных вод Кольского Севера (на примере Хибинского массива) // Вестник МГТУ. — 2010. — Т. 13, № 4/1. — С. 816–825.

24. Макаров Д. В., Нестеров Д. П., Меньшиков Ю. П., Зоренко И. В., Нестерова А. А., **Мазухина С. И.**, Маслобоев В. А. Исследование взаимодействия искусственного геохимического барьера с растворами сульфатов никеля и меди // Инженерная экология. — 2010. — № 6. — С. 46–53.

25. Калинин В. Т., Мазухина С. И., Маслобоев В. А., Чудненко К. В., Максимова В. В. Особенности взаимодействия нефть-вода в морских и пресных водах // ДАН, -2013, том 449, № 5, с. 535–538

26. Калинин В. Т., **Мазухина С. И.**, Максимова В. В., Маслобоев В. А., Чудненко К. В. Физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива // ДАН. — 2014. — Т. 458, № 5. — С. 551–554.

27. **Мазухина С. И.** Применение термодинамического моделирования в решении гидрологических проблем Кольского Севера // Ученые записки РГГМУ. — 2016. — № 42. — С. 33–54.

Статьи в прочих изданиях

28. **Mazukhina S.**, Masloboev V., Chudnenko K., Bychinsky V., Svetlov A., Muravyev S. Monitoring and physical-chemical modeling of conditions of natural surface and underground waters forming in the Kola North // J. Environmental Sci. and Health. — 2012. — Part A, Vol. 47, Issue 05. — P. 657–668.

29. Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., **Mazukhina S.**, Nesterov D., Men'shikov Yu. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste // J. Environmental Sci. and Health. — 2011. — Part A, Vol. 46, No. 13. — P. 1579–1587.

Патент № 2502869, Российская Федерация, МПК⁵¹Е 21 В 43/28. Способ геотехнологической переработки некондиционного медно-никелевого рудного материала / Чантурия В. А., Маслобоев В. А., Макаров Д. В., Нестеров Д. П., **Мазухина С. И.**, Светлов А. В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН. — № 2502869; заявл. 05.03.12; опубл. 27.12.13, Бюл. № 36. — 15 с.

Автореферат

Мазухина Светлана Ивановна

ЭВОЛЮЦИЯ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ
АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА:
РЕКОНСТРУКЦИЯ, ПРОГНОЗ, СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ
(НА ПРИМЕРЕ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА)

Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати 10.06.2019. Формат бумаги 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 2,67. Заказ № 15. Тираж 120 экз.
ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14