

УДК 550.424.4

ЭКОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ОТРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ И МОЛИБДЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Чечель Лариса Павловна,

lpchechel@mail.ru

Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16^а.

Актуальность обсуждаемой темы обусловлена необходимостью обеспечения экологической безопасности горного производства в связи с загрязнением поверхностных и подземных вод.

Цель работы: изучение химического состава вод техногенных водоемов вольфрамовых и молибденовых рудников; выделение групп компонентов, характеризующихся аномальными содержаниями в водах; рассмотрение процессов очищения техногенных вод на геохимических барьерах и возможностей их применения на практике.

Методы исследования. Химико-аналитические исследования проводились общепринятыми методами: турбидиметрией (SO_4^{2-}), потенциометрией (HCO_3^- , Cl^- , F^-), колориметрией (Si , P , NO_3^- , NH_4^+); катионы и металлы определялись атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR M6 и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELEMENT 2.

Результаты. Изучены особенности состава вод, формирующихся в районах трех молибденовых и четырех вольфрамовых месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье, показаны существенные различия их физико-химических характеристик. Наиболее минерализованные кислые, сульфатные с максимальными содержаниями тяжелых металлов воды зафиксированы в дренаже хвостов обогатительных фабрик, породных отвалов и в прудах шламохранилищ месторождений с повышенным количеством сульфидов в рудах. Выделены группы элементов, представляющих наибольшую опасность для водных экосистем: Cd , Cu , Zn , Th , Mn , Al – в кислых и слабокислых, W , U , As , Mn – в слабощелочных и щелочных водах. В районах месторождений исследованы геохимические барьеры кислородного, щелочного и сорбционного типов. Рассмотрены возможности использования для очистки исследованных загрязненных вод комплексного (щелочного и сорбционного) геохимического барьера, а также водно-болотных экосистем.

Ключевые слова:

Отработка месторождений, загрязнение вод, тяжелые металлы, геохимические барьеры, очистка вод.

Введение

Активное количественное изучение водной миграции токсичных компонентов в районах деятельности горнорудной промышленности началось на рубеже 70–80 гг. прошлого столетия, когда исследователи разных стран обратились к проблеме загрязнения вод в районах складирования отходов добычи и переработки сульфидных руд, как представляющих наибольшую опасность для окружающей среды.

Попадая на дневную поверхность сульфидные минералы активно окисляются, формируя кислый дренажный сток горных выработок и техногенных отвалов с аномальными концентрациями поллютантов. В зарубежных источниках это явление известно как «acid mine drainage» и «acid rock drainage» и в последние десятилетия является важнейшим направлением исследований, что отражено в работах С.О. Moses, Д.К. Nordstrom, Д.В. Blowes, В.Г. Lottermoser, М.В.Л. Lindsay и других. В России тема изучения рудничных дренажей широко представлена в научных публикациях В.Н. Удачина, Г.Р. Колонина, С.А. Бортниковой, О.Л. Гасковой, А.М. Плюснина и многих других исследователей, в том числе автора настоящей работы [1–4].

Изучение процессов очищения техногенно-трансформированных (далее техногенных) вод, связанных с переходом загрязняющих веществ из растворенной фазы в состав взвешенного материала и далее в осадок, основано на теории «геохими-

ческих барьеров» [5], для обозначения которых в зарубежных источниках используется термин «permeable reactive barriers» [6, 7]. В настоящее время активно разрабатываются методы создания искусственных геохимических барьеров и использования их для очистки загрязненных вод, а также с целью концентрирования полезных компонентов и образования техногенных месторождений.

Забайкальский край – старейший горнорудный регион, на долю которого приходится около трети запасов молибдена и вольфрама России. Их активная добыча велась в прошлом столетии и на некоторых объектах продолжается до настоящего времени. Отходы горного производства, складированные на прилегающих территориях в виде отвалов, являются источниками токсичных элементов, поступающих в окружающую среду и загрязняющих все ее компоненты, в том числе природные воды. Рудные минералы значительной части месторождений представлены сульфидами, что способствует образованию кислых дренажей, характеризующихся высокими концентрациями рудных компонентов, зачастую существенно превышающими уровень природных аномалий и допустимые экологические нормативы.

Материалы и методы исследований

В 2013–2015 гг. проведено гидрогеохимическое опробование техногенно-нарушенных участков в пределах четырех вольфрамовых (Букука,

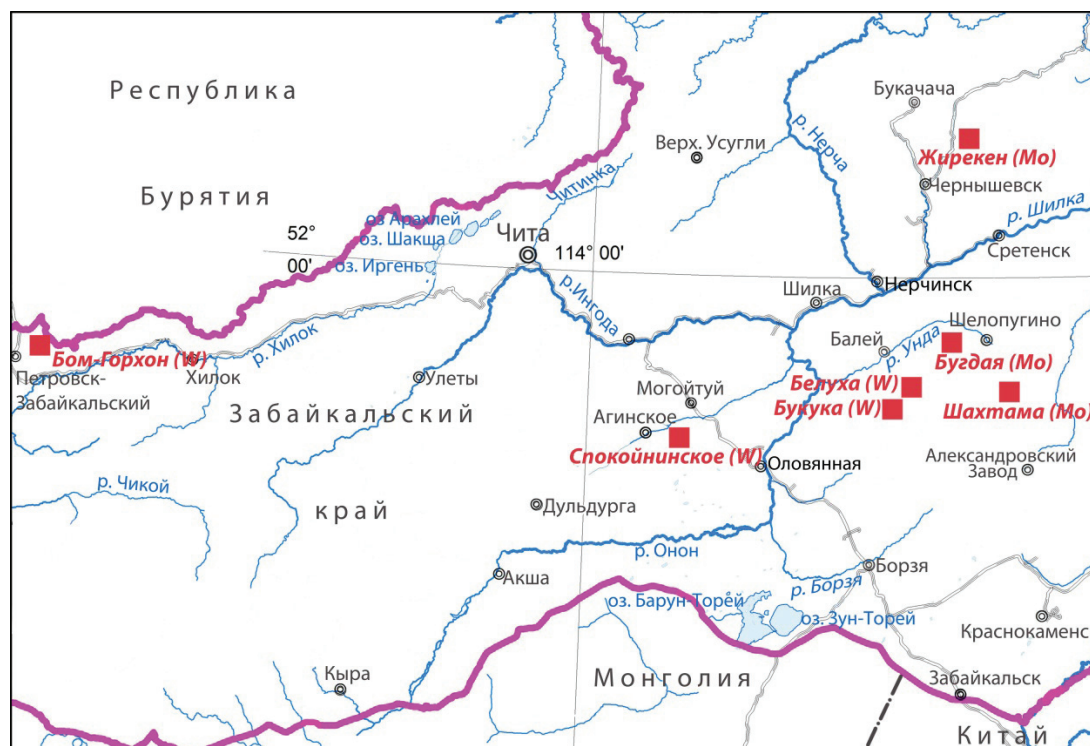


Рис. 1. Карта-схема местонахождения объектов исследования

Fig. 1. Schematic map of research objects

Белуха, Спокойнинское, Бом-Горхон) и трёх молибденовых (Шахтама, Жирекен, Бугдая) месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье (рис. 1).

Вольфрамовые месторождения Букука и Белуха разрабатывались до начала 60-х гг. прошлого столетия как подземным, так и открытым способом, после чего были законсервированы. На молибденовых месторождениях Шахтама и Жирекен промышленная отработка также была остановлена соответственно в 1993 и 2014 гг. Запасы как тех, так и других полностью не были выбраны. Вольфрамитовые месторождения Спокойнинское и Бом-Горхон отрабатываются до настоящего времени. На Бугдае проводилась только опытная добыча. Переработка руды, как на закрытых, так и на действующих рудниках, осуществлялась на местных обогатительных фабриках, отходы их складировались на местах, рекультивация нарушенных территорий не проводилась.

В числе основных особенностей геологического строения месторождений выделяются их пространственная ассоциация с гранитными и гранитоидными породами, а также наличие либо отсутствие сульфидной минерализации и карбонатов. Вольфрамовые месторождения тяготеют к участкам развития песчано-сланцевых отложений протерозойского, палеозойского и мезозойского возрастов, прорванных мезозойскими гранитоидными интрузиями [8, 9]. Для руд жильных кварц-вольфрамит-сульфидных Букукинского и Белухинско-

го, а также кварц-гюбнерит-сульфидного Бом-Горхонского месторождений характерно повышенное содержание сульфидов. На Спокойнинском грейзеново-вольфрамитовом месторождении сульфидная минерализация имеет значительно меньшее распространение и носит рассеянный характер. Главными рудными минералами на Букуке являются вольфрамит, гюбнерит, сфалерит, пирит, на Белухе – вольфрамит, пирит, сфалерит, на Бом-Горхоне – пирит, гюбнерит, молибденит, сфалерит, на Спокойнинском месторождении – вольфрамит, берилл, бисмутит, танталониобаты, касситерит.

Молибденовые месторождения локализованы в гранитоидах мезозойского и каменноугольного возраста [9]. Вмещающие породы штокверкового медно-молибденового Жирекенского месторождения характеризуются повышенной щелочностью, главными рудными минералами являются молибденит и халькопирит, второстепенными – галенит, сфалерит, шеелит, блеклая руда, пирротин, арсенопирит. Жильное Шахтаминское и штокверковое Бугдаинское месторождения относятся к молибденит-галенит-сфалеритовой рудной формации. Наиболее распространенные минералы на Шахтате – кварц, карбонаты, полевые шпаты, слюда и флюорит; рудные – молибденит, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, антимонит, арсенопирит. Главные рудные минералы на Бугдаинском месторождении представлены молибденитом, галенитом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом, шеелитом.

Гидрогеохимическое опробование площадей месторождений проводилось в летнюю межень. Были опробованы воды техногенных водоемов (карьеры, пруды шламохранилищ), дренажи штолен, отвалов хвостов обогащения и пустых пород. В пределах месторождений было отобрано 48 водных проб, химико-аналитические исследования которых проводились общепринятыми методами в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита): турбидиметрией (SO_4^{2-}), потенциометрией (HCO_3^- , Cl^- , F^-), колориметрией (Si , $\text{P}_{\text{общ.}}$, NO_3^- , NH_4^+). Основные катионы и металлы определялись атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR M6. Дополнительно выполнялся отбор водных проб для их анализа методом ICP-MS: на месте отбора пробы воды, предварительно отфильтрованные через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм), отбирались в пластиковые пробирки (15 мл), затем консервировались добавлением особо чистой концентрированной азотной кислоты. Анализ методом ICP-MS выполнялся в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на приборе высокого разрешения ELEMENT 2 фирмы Finnigan MAT по методике HSCAM № 480X.

Физико-химические характеристики исследованных вод

В районах вольфрамовых месторождений Букукинского, Белухинского и Бом-Горхонского, а также молибденового Бугдаинского формируются преимущественно кислые и слабокислые сульфатные, фторидно-сульфатные и гидрокарбонатно-сульфатные дренажные воды с кальциевым и магниевым-кальциевым катионным составом. Формулы среднего ионно-солевого состава вод этих четырех месторождений имеют вид:

- Букука – $\text{M}1,24 \frac{\text{SO}_4 81 \text{ F}16 \text{ HCO}_3 2 \text{ Cl} 1}{\text{Ca}65 \text{ Mg}28 \text{ Na}6 \text{ K}1} \text{ pH } 4,42$;
- Белуха – $\text{M}0,17 \frac{\text{SO}_4 72 \text{ HCO}_3 16 \text{ F}10 \text{ Cl} 2}{\text{Ca}65 \text{ Na}21 \text{ Mg}12 \text{ K}2} \text{ pH } 6,14$;
- Бом-Горхон – $\text{M}0,93 \frac{\text{SO}_4 86 \text{ F}11 \text{ HCO}_3 2 \text{ Cl} 1}{\text{Ca}77 \text{ Mg}17 \text{ Na}4 \text{ K}2} \text{ pH } 4,69$;
- Бугдая – $\text{M}1,05 \frac{\text{SO}_4 87 \text{ HCO}_3 9 \text{ F}3 \text{ Cl} 1}{\text{Ca}56 \text{ Mg}35 \text{ Na}7 \text{ K}2} \text{ pH } 4,32$.

К особенностям техногенных вод этих месторождений следует отнести также значительный рост минерализации (до 3 г/л и более) и концентраций металлов, максимальные значения которых достигали миллиграммовых значений (Al, Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Sr, Cd) (табл. 1, 2). Этим же водам свойственны аномальные концентрации редкоземельных элементов, максимальные суммарные содержания которых в кислых водах Букукинского и Бом-Горхонского месторождений составили соответственно 1,07 и 3,59 мг/л.

Техногенные воды, формирующиеся в пределах вольфрамового Спокойнинского, а также молибденовых Жирекенского и Шахтаминского месторождений, характеризуются повышенными значения-

ми pH (табл. 1). В районе Спокойнинского месторождения развиты преимущественно околонейтральные и слабощелочные, пресные (0,3–1 г/л) воды, их химический состав сульфатный и сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый и гидрокарбонатный кальциевый.

Аномальные концентрации свойственны Fe, Mn, W и U (табл. 2). Формула среднего ионно-солевого состава имеет вид:

$$\text{M}0,55 \frac{\text{HCO}_3 52 \text{ SO}_4 40 \text{ Cl} 6 \text{ F} 2}{\text{Ca}49 \text{ Mg}30 \text{ Na}17 \text{ K}4} \text{ pH } 7,42.$$

Значительный рост содержаний аммонийной и особенно нитратной форм азота (табл. 1) в водах на дне действующего карьера Спокойнинского месторождения связан с производством буровзрывных работ. Аналогично, попаданием остатков взрывчатых веществ, объясняют увеличение концентраций NH_3 , NO_2^- , NO_3^- в дренажных водах на алмазном руднике Диавик в Канаде [10].

Воды пруда хвостохранилища и подотвального дренажа Жирекенского ГОКа характеризуются слабощелочной реакцией, повышенной минерализацией (до 1,28 г/л), сульфатным, сульфатно-гидрокарбонатным и гидрокарбонатно-сульфатным кальциевым-натриевым и натриево-кальциевым составом:

$$\text{M}0,80 \frac{\text{SO}_4 62 \text{ HCO}_3 34 \text{ Cl} 3}{\text{Ca}48 \text{ Na}39 \text{ Mg}11 \text{ K}2} \text{ pH } 7,72. \text{ От слабокис-$$

лых до слабощелочных значений изменяется величина pH техногенных вод на Шахтаминском месторождении, по величине минерализации это преимущественно ультрапресные (<0,2 г/л) воды сульфатного и гидрокарбонатно-сульфатного магниевый-кальциевого типа. Формула их среднего ионно-солевого

$$\text{состава } \text{M}0,17 \frac{\text{SO}_4 66 \text{ HCO}_3 31 \text{ Cl} 3 \text{ F} 1}{\text{Ca}68 \text{ Mg}22 \text{ Na}9 \text{ K}1} \text{ pH } 7,21.$$

Миллиграммовых значений в техногенных водах Шахтаминского и Жирекенского месторождений достигают концентрации марганца, цинка, молибдена и стронция (табл. 2).

Для выявления групп компонентов, характеризующих геохимическую специфику техногенных объектов, данные химического анализа вод были нормированы относительно среднего состава вод выщелачивания [11]. Наибольшее превышение концентраций компонентов над средним составом вод выщелачивания зафиксировано в кислых водах вольфрамовых месторождений Букука и Бом-Горхон (рис. 2, а) и молибденового месторождения Бугдая (рис. 2, б). При этом максимальные превышения достигали от тысяч до сотен тысяч раз. Распределение в рядах компонентов в порядке убывания имеет следующий вид:

- Букука –
 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Al} > \text{Be} > \text{Th} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{La} > \text{Pb} > \text{U} > \text{Cs} > \text{Sc} > \text{Li} > \text{Fe} > \text{Sr} > \text{W} > \text{Mo}$;
- Бом-Горхон –
 $\text{Cd} > \text{Th} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Al} > \text{Co} > \text{La} > \text{Be} > \text{U} > \text{Sc} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{W} > \text{Li} > \text{Ni}$;

Таблица 1. Диапазон колебаний физико-химических параметров состава вод

Table 1. Fluctuation range of physico-chemical parameters of water composition

Параметр Parameter	Месторождение /Deposit						
	Букука Bukuka	Белуха Belukha	Спокойнинское Spokoyninskoe	Бом-Горхон Bom-Gorkhon	Шахтама Shakhtama	Жирекен Zhireken	Бугдая Bugdaya
pH	2,59–6,74	5,85–6,38	6,65–7,96	3,04–6,18	5,70–8,37	7,64–7,75	3,45–6,94
Eh, mV	235–574	257–317	–87–221	–	102–277	–29,0–226	398–497
ПО, мг O ₂ /л PO, mg O ₂ /l	0,47–3,45	1,40–2,47	7,49–21,8	0,86–5,01	2,10–8,24	6,24–9,57	0,92–10,8
HCO ₃ [–] , мг/л (mg/l)	0–65,3	10,3–20,1	54,9–253,1	0–12,2	1,22–102,5	70,9–243,0	0–34,8
SO ₄ ^{2–}	151–1562	2,9–243,5	40,6–617,0	44,6–2100	32,6–116,0	86,4–734,4	16,7–1639
Cl [–]	1,30–4,60	0,87–1,45	4,80–26,3	1,30–2,80	0,62–3,37	2,01–42,0	1,25–1,98
F [–]	5,74–173,0	1,99–8,10	0,41–3,97	0,20–262,0	0,10–0,85	0,36–0,84	0,14–64,4
NO ₃ [–]	0,31–2,08	0,31–1,56	0,31–382,3	0,89–18,6	0,31–6,06	0,68–13,3	0,71–9,60
Ca ²⁺	64,8–339,0	15,6–73,7	31,3–237,0	17,8–821,0	17,1–46,2	75,7–125,7	11,8–345,0
Mg ²⁺	4,40–251,0	1,30–12,1	11,3–125,0	2,46–19,9	2,73–8,95	11,3–16,0	0,73–189,0
Na ⁺	3,91–55,2	6,74–15,9	13,7–28,8	1,60–13,1	3,99–5,41	44,7–271,1	3,78–17,6
K ⁺	0,89–10,0	0,89–1,89	0,94–19,6	0,97–3,59	0,55–1,75	1,58–18,0	1,51–7,19
NH ₄ ⁺	0,08–1,44	0,17–0,18	0,14–24,3	0,07–0,52	0,14–0,42	1,58–18,9	0,28–0,96
Σионов Σions	279–2348	79,7–370,3	321–1069	74,1–3214	89,4–221,0	470–1280	74,4–2188
Si	5,46–34,2	4,82–5,79	2,51–11,5	3,00–12,7	0,50–6,20	2,80–5,20	5,18–33,6
P _{об} /P _{total}	0,052–0,075	0,065–0,07	0,055–0,63	0,045–0,067	0,03–0,04	0,03–0,05	0,04–0,09

Примечание: ПО – перманганатная окисляемость.

Note: PO – permanganate oxidation.

Таблица 2. Диапазон колебаний концентраций металлов

Table 2. Range of fluctuations in metals concentrations

Параметр Parameter	Месторождение /Deposit						
	Букука Bukuka	Белуха Belukha	Спокойнинское Spokoyninskoe	Бом-Горхон Bom-Gorkhon	Шахтама Shakhtama	Жирекен Zhireken	Бугдая Bugdaya
Li, мкг/л/mcg/l	46,0–589	6,50–12,5	21,0–125	18,0–1062	0,21–8,50	14,3–46,0	2,40–718
Be	12,2–50,0	0,65–4,53	0,023–2,70	3,73–80,0	0,0014–0,35	0,02–0,04	0,053–47,0
Al	1957–131122	326–5422	20,0–468	2365–239627	17,0–337	8,90–48,4	217–402990
Mn	22,0–13949	7,80–134	27,0–5701	273–52541	24,0–10294	6,10–1767	40,0–859615
Fe	44,0–99064	42,0–323	20,0–4629	17,0–100312	67,0–214	26,0–994	120–8969
Co	0,31–237	0,13–2,16	0,11–14,9	0,72–384	0,10–4,52	0,03–11,1	0,18–1086
Ni	69,0–1151	1,29–15,0	0,76–53,0	5,10–310	2,86–20,0	0,96–12,9	1,40–340
Cu	6,90–23224	48,0–703	2,60–8,20	15,0–1802	6,60–117	3,56–278	7,20–54927
Zn	3397–117226	118–3133	4,66–255	754–151028	10,3–6538	13,1–346	33,0–292966
Sr	426–2961	93,0–376	327–1559	135–2315	95,0–679	425–1832	63,0–762
Y	0,38–174	0,26–1,89	0,037–0,29	0,079–324	0,06–0,55	0,05–1,56	0,72–1967
Mo	0,93–65,0	1,15–4,40	1,36–76,0	0,15–3,66	5,90–242	81,0–1361	3,74–323
Ag	0,0038–5,50	0,021–0,05	0,01–0,23	0,0008–3,36	0,40–8,30	0,045–1,19	0,004–36,0
Cd	39,0–1323	1,02–25,0	0,31–10,5	22,0–2030	0,13–37,0	1,69–15,0	0,61–2758
As	1,31–33,0	0,52–2,29	0,68–606,0	0,11–0,44	0,49–2,88	5,20–8,50	0,58–3,54
W	0,23–4,66	0,20–3,03	3,00–1544	0,16–11,4	0,038–0,39	0,27–2,58	0,10–2,45
Pb	0,89–672	0,38–1,00	0,18–2,10	0,28–26,0	0,43–19,0	0,27–0,75	1,89–65,0
Th	0,023–50,0	0,02–0,12	0,0063–0,11	0,025–943	0,01–0,50	0,01–0,09	0,04–190
U	1,59–117	0,17–0,44	1,50–1863	0,28–321	0,30–29,0	11,4–31,4	0,34–968
ΣREE	2,20–1072	1,51–9,06	0,153–0,706	0,84–3587	0,40–3,27	0,25–4,85	0,10–2,45

- Бугдая – Mn>Al>Zn>Cu>Fe>Cd>La>Sr>Co>Li>U>Ni>Mo>Rb>Th>Ba>Pb>Sc>Be>Cr.

Наибольшие превышения свойственны компонентам, активно мигрирующим в кислых водах в виде простых катионных, сульфатных и фторидных комплексов [2, 3, 12]. Слабокислые техногенные воды месторождения Белуха характеризуются заметно меньшим

превышением концентраций компонентов относительно вод выщелачивания (рис. 2, а), порядок их распределения соответствует распределению в кислых водах – Cu>Cd>Zn>Be>Cs>Al. Наиболее минерализованные, кислые с максимальными содержаниями микрокомпонентов сульфатного анионного состава воды зафиксированы в дренаже хвостов обогатительных фабрик (Букука, Бом-Горхон, Белуха) и в карьере (Букука).

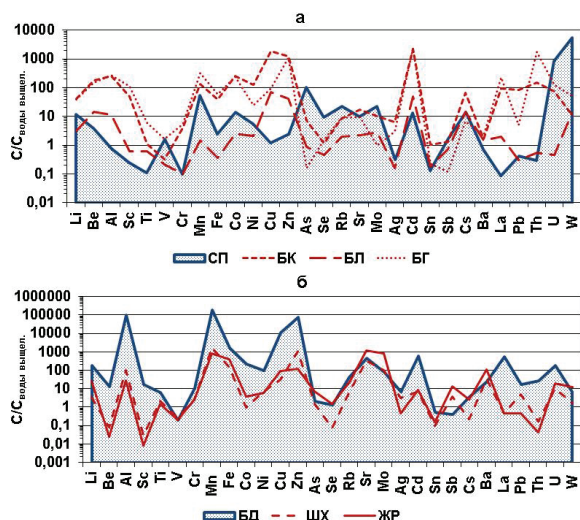


Рис. 2. Средние значения концентраций микрокомпонентов в водах, нормированные относительно среднего химического состава вод выщелачивания [11]: а) вольфрамовые месторождения – СП – Спокойнинское, БК – Букука, БЛ – Белуха, БГ – Бом-Горхон; б) молибденовые месторождения – БД – Бугдая, ШХ – Шахтама, ЖР – Жирекен

Fig. 2. Average concentrations of microcomponents in water, normalized relative to the average chemical composition of the leaching water [11]: а) tungsten deposits – СП – Spokoyninskoe, БК – Bukuka, БЛ – Belukha, БГ – Bom-Gorkhon; б) molybdenum deposits – БД – Bugdaya, ШХ – Shakhtama, ЖР – Zhireken

Иное распределение компонентов, нормализованных относительно среднего состава вод выщелачивания, отмечается в водах техногенных объектов на Спокойнинском месторождении (рис. 2, а). Расположение их в ряд по мере убывания имеет вид: $W > U > As > Mn > Rb > Mo > Cs > Co > Li$. В околонейтральных – слабощелочных средах, развитых здесь, в наибольшей степени накапливаются мигрирующие в виде анионов вольфрам и мышьяк [1, 12], а также уран, основной формой нахождения которого в этих условиях являются карбонатные комплексы уранила [12, 13]. Максимальные концентрации металлов зафиксированы в водах на дне действующего карьера и пруда хвостохранилища.

Несмотря на сопутствующее сульфидное оруденение, техногенным водам Жирекенского и Шахтаминского рудников свойственны преимущественно околонейтральная и слабощелочная реакции (табл. 1). В этих условиях миграция многих металлов затруднена вследствие наступления насыщения относительно их гидроксидов. Превышение концентраций компонентов над средним составом вод выщелачивания (рис. 2, б) заметно уступает кислым водам Бугдаи. Распределение их в рядах в порядке убывания имеет вид: Шахтама – $Mn > Zn > Sr > Fe > Al > Mo > Ba > Cu > U$; Жирекен – $Sr > Mn > Mo > Fe > Zn > Ba > Cu > Al > Li > Rb > U > Sb > W$. Миграция металлов осуществляется преимущественно в виде карбонатных и гидроксильных комплексов, реже – в простой катионной форме, молибден и вольфрам существуют в виде анионов –

WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} [3]. Максимальные концентрации металлов встречены в прудах шламохранилищ на Жирекене и Шахтаме и дренаже породных отвалов на Жирекене.

Особенности формирования химического состава вод и их геохимическая типизация

Источниками в водах месторождений ионов SO_4^{2-} и металлов служат сульфидные минералы руд, активно окисляющиеся в присутствии кислорода с образованием хорошо растворимых сульфатов. Продукты реакций окисления сульфидов, и прежде всего H_2SO_4 , оказывают сильное растворяющее действие на руды и вмещающие горные породы, ведущими процессами разложения которых, в этих условиях, являются окисление и сернокислотное разложение. Существенным фактором, ускоряющим действие вышеперечисленных процессов, является дробление рудных минералов в процессе горно-добычных работ, что ведет к значительному увеличению поверхности их соприкосновения с кислородом воздуха и водой.

При окислении сульфидов в водах зоны гипергенеза месторождений возрастает концентрация ионов H^+ , следствием чего является понижение величины рН до минимальных значений. Присутствие карбонатных минералов оказывает нейтрализующее воздействие на возрастающую кислотность вод, фактическая величина рН которых определяется соотношением между количеством сульфидных и карбонатных минералов [14, 15]. Это объясняет повышенную кислотность рудничных дренажей на Букуке, Бом-Горхоне и Бугдае, а также нейтральную и щелочную реакцию вод, формирующихся на Шахтаме и Жирекене.

В числе процессов, переводящих компоненты в раствор, в пределах малосульфидного Спокойнинского месторождения на первое место выходят растворение и углекислотное выщелачивание.

Главными источниками химических элементов вод служат горные породы, от типа которых зависит также степень их водопроницаемости и формирование рельефа, определяющих, в свою очередь, интенсивность подземного и поверхностного стока. Большое влияние на формирование состава вод оказывает промышленная отработка месторождений, в процессе которой резко изменяются условия миграции и происходит загрязнение всех элементов ландшафта. Сочетание названных факторов формирует водообмен, контролирующий время взаимодействия воды с горными породами [11, 16] и, по сути, определяющий особенности состава исследованных вод.

Наиболее важными характеристиками вод, контролирующими основные миграционные свойства компонентов, являются их окислительно-восстановительный (Еh) и щелочно-кислотный (рН) показатели, по соотношению которых можно выделить три типа техногенных вод [12], сформировавшихся в пределах исследованных месторождений (рис. 3):

- I – кислые ($\text{pH} < 5,0$) с высокими значениями Eh (> 350 мВ);
- II – околонейтральные и слабокислые ($\text{pH} 5,0–7,0$) с повышенными значениями Eh (200–350 мВ);
- III – околонейтральные, слабощелочные и щелочные ($\text{pH} > 7,0$) с низкими положительными и отрицательными значениями Eh (< 250 мВ).

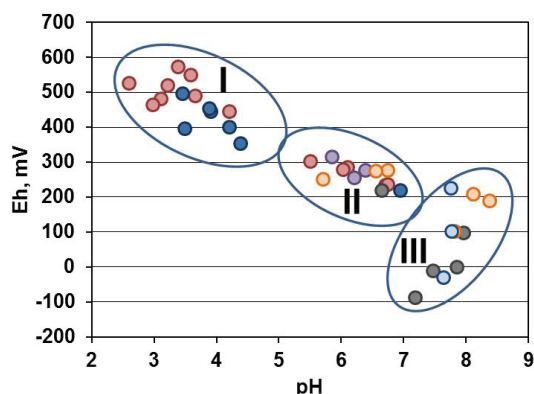


Рис. 3. Eh-pH диаграмма и три типа (I, II и III) техногенно-трансформированных вод, формирующихся в районах месторождений: 1 – Букука, 2 – Белуха, 3 – Спокойнинское, 4 – Шахтама, 5 – Жирекен, 6 – Бугдая

Fig. 3. Eh-pH diagram and three types (I, II and III) of technogenic-transformed waters formed in the areas of deposits: 1 – Bukuka, 2 – Belukha, 3 – Spokoyninskoe, 4 – Shakhtama, 5 – Zhireken, 6 – Bugdaya

Воды первого типа, характеризующиеся максимальной минерализацией и концентрациями большинства металлов и фтора, развиты в пределах Букукинского, Бом-Горхонского (нет на диаграмме ввиду отсутствия данных о значениях Eh по техническим причинам) и Бугдаинского месторождений. Основная форма существования металлов в этих условиях простая ионная (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и т. д.), вторые по значимости – сульфатные и гидросульфатные комплексы, реже – фторидные. Ведущими катионами являются H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , главный анион – SO_4^{2-} [1–3]. Еще одна особенность этих вод – обогащенность их фтором (табл. 1). В кислых водах он связан в алюмофторидные комплексы [17], что способствует усилению его миграции и накоплению содержания до значимых при определении ионно-солевого состава воды.

Воды второго типа (рис. 3) образуются при разбавлении кислых рудничных дренажей нейтральными фоновыми водами на Букуке и Белухе, а также в результате нейтрализации кислотности карбонатами рудных жил на Шахтаминском и окисления сульфидов на Спокойнинском месторождениях. Они характеризуются сульфатно-гидрокарбонатным и гидрокарбонатным анионным составом, главные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Миллиграммовых количеств достигают концентрации цинка, железа, марганца, стронция и алюминия. В слабокислых околонейтральных водах зафиксированы

максимальные для Букукинского и Белухинского месторождений концентрации молибдена и вольфрама, а также урана, цинка, молибдена, кадмия – в водах Спокойнинского карьера. Понижение кислотности растворов способствует большему разнообразию форм миграции компонентов. В слабокислых и особенно околонейтральных средах начинается смена ведущих форм – снижается роль простых ионных и сульфатных, появляются гидрокарбонатные, карбонатные и гидроксильные формы [1–3].

Воды третьего типа развиты в районе вольфрамового Спокойнинского, а также молибденовых Жирекенского и Шахтаминского месторождений (рис. 3). Этим водам свойственны наиболее низкие значения Eh (табл. 1). Ведущий анион в водах Спокойнинского месторождения HCO_3^- , на Жирекене и Шахте – SO_4^{2-} , главные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ . Максимальных значений достигают концентрации аниогенных компонентов – W, Mo, U и As, а также компонентов, активно мигрирующих в околонейтральных и щелочных средах в виде карбонатных и гидроксильных комплексов.

Для оценки экологического состояния исследованных техногенных вод проведено сравнение средних значений компонентов, характеризующихся максимально-аномальными содержаниями, с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) химических веществ в воде хозяйственно-питьевого назначения [18]. Полученные результаты (рис. 4) свидетельствуют об их значительном превышении над ПДК: в десятки, сотни и тысячи раз для Cd, Al, F, Fe, Mn, Zn, Pb и Cu – в кислых сульфатных водах первого типа, до десяти раз для Cd, Al, F и Zn – в слабокислых гидрокарбонатно-сульфатных водах второго типа, до десяти и более раз для Cd, F, Fe, Mn, As, U, Mo и W, – в слабощелочных и щелочных гидрокарбонатных водах третьего типа. Это свидетельствует о чрезвычайно высокой степени загрязнения исследованных вод.

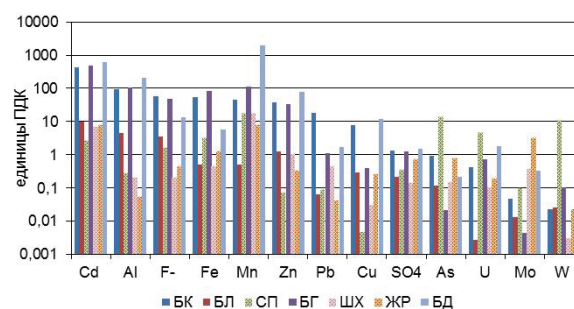


Рис. 4. Средние значения концентраций компонентов, максимально превышающих ПДК, в техногенных водах месторождений: БК – Букука, БЛ – Белуха, СП – Спокойнинское, БГ – Бом-Горхон, ШХ – Шахтама, ЖР – Жирекен, БД – Бугдая

Fig. 4. Average concentrations of the components, maximum exceeding MPC (the maximum permissible concentration) in the water of deposits: БК – Bukuka, БЛ – Belukha, СП – Spokoyninskoe, БГ – Bom-Gorkhon, ШХ – Shakhtama, ЖР – Zhireken, БД – Bugdaya

Геохимические барьеры и возможности их использования для очищения дренажных стоков

Одним из перспективных методов предотвращения распространения токсичных элементов дренажными стоками и загрязнения природных ландшафтов в районах складирования отходов горной добычи и переработки руды является применение геохимических барьеров, под которыми понимают переходные зоны, где происходит смена одной геохимической обстановки на другую, в результате чего на относительно коротких расстояниях резко изменяется интенсивность миграции химических элементов, осаждающихся при этом в твёрдую фазу [5]. По преобладающему типу миграции выделены три класса геохимических барьеров: физико-химические, биогеохимические и механические.

Физико-химические барьеры возникают в местах изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других условий. Основные их виды, в наибольшей

степени способствующие очищению загрязнённых вод, – окислительный (кислородный), восстановительный (сероводородный и глеевый), щелочной (гидролитический и карбонатный) и сорбционный (гидроксидный и глинистый) [12]. В процессе гидрогеохимического опробования территорий месторождений нами неоднократно фиксировались участки действия геохимических барьеров окислительного, щелочного, сорбционного и испарительного типов (рис. 5).

Окислительный (кислородный) барьер возникает при резком повышении значений E_h , связанном с увеличением концентраций кислорода, и сопровождается процессами окисления компонентов вод, которые из хорошо растворимых восстановленных форм преобразуются в малорастворимые окисленные формы, что, в конечном итоге, приводит к концентрированию их в виде осадка гидроксидов, также являющихся эффективными сорбентами. Наибольшее значение имеют гидроксиды

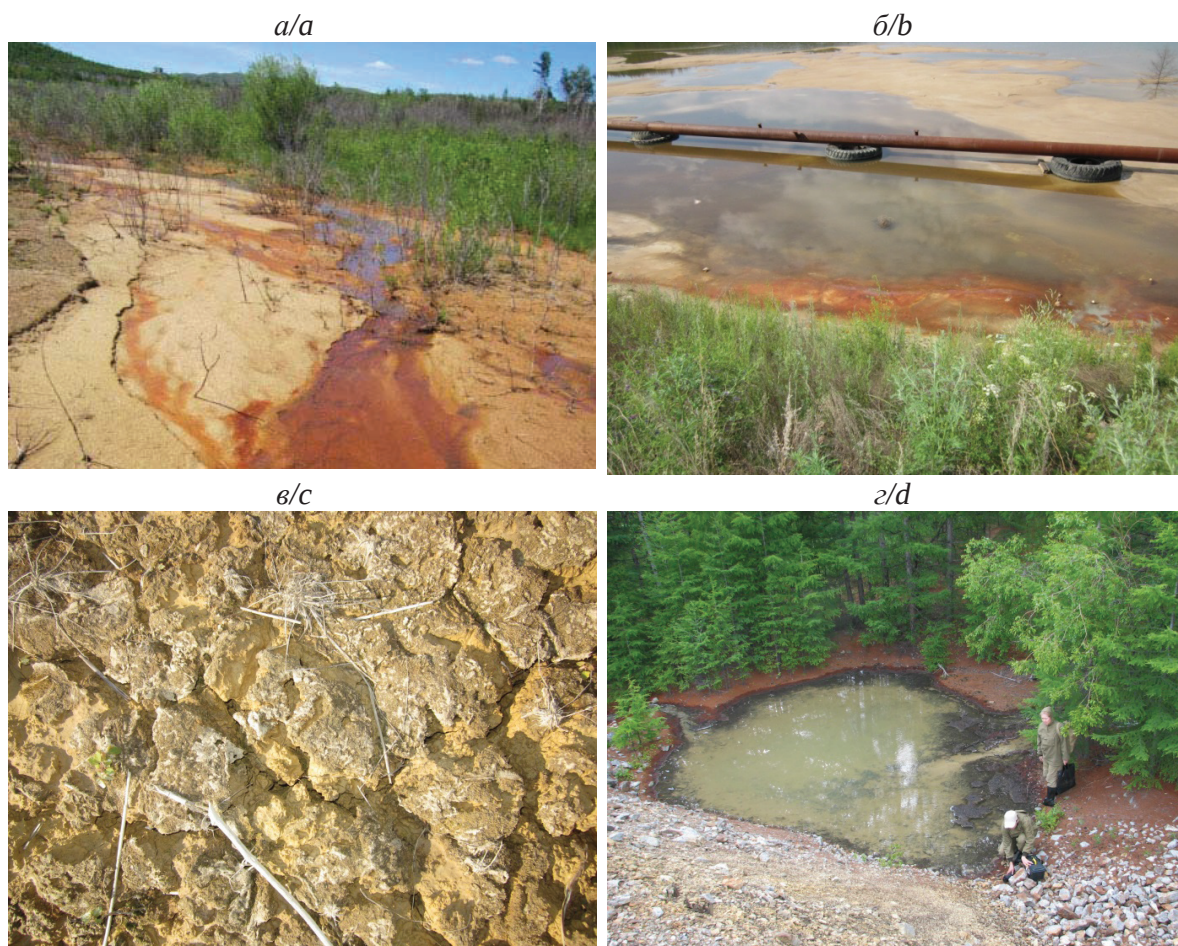


Рис. 5. Участки действия геохимических барьеров: окислительного – выход в песках хвостохранилища Спокойнинского месторождения (а) и пруд хвостохранилища Жирекенского ГОКа (б); испарительного – отложения в песках хвостохранилища Шахтаминского месторождения (в); гидродинамического и сорбционного глинистого – штольневый сток под отвалами Букукинского рудника (г)

Fig. 5. Areas of geochemical barriers action: oxidative barrier – drain in the sands of the tailing of the Spokoyinskoye deposit (a) and the tailing pond of Zhireken GOK (b); evaporative barrier – sediments in the sands of the tailing dump of the Shakhtama deposit (c); hydrodynamic and sorption barriers – drain under the dumps of Bukuka mine (d)

железа, марганца и алюминия, сорбирующие в щелочных средах катионы, в кислых – отрицательно заряженные ионы. Пространственное наложение кислородного и сорбционного гидроксидного барьеров позволяет классифицировать их как единый комплексный геохимический барьер. Участки действия таких барьеров в условиях нейтральных и щелочных сред зафиксированы нами в дренаже вод хвостохранилища Спокойнинского месторождения (в точке выхода – pH 7,6; Eh – 87), а также в месте разгрузки вод под дамбой хвостохранилища Жирекенского ГОКа (pH – 8,03; Eh – 29) (рис. 5, а, б). Соосаждаемые в данных условиях компоненты представлены в основном простыми катионными формами и гидроксокомплексами [12]: Cu^{2+} , CuOH^+ , Zn^{2+} , ZnOH^+ , Pb^{2+} , PbOH^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , CdOH^+ и др.

Комплексные геохимические барьеры подобного типа получили широкое распространение в техногенной зоне сульфидных месторождений Букука, Белуха и Бугдая. Участки их действия фиксируются по красно-бурым отложениям в долинах ручьев, дренирующих пески хвостов обогатительных фабрик и породные отвалы. Но в этом случае действие сорбционного гидроксидного барьера осуществляется преимущественно в кислых и слабокислых средах, что способствует соосаждению аниогенных элементов – W, Mo, As, Sb, V, Se, Nb, Cr и других [4, 12].

На участках резкого повышения или понижения pH вод формируются соответственно барьеры щелочного и кислого типов, осаждающие в первом случае катиогенные, во втором – аниогенные элементы. Участками формирования щелочного геохимического барьера являются, как правило, зоны смешения кислых дренажных стоков с нейтральными фоновыми водами, визуальное определяемые наличием донных отложений, зачастую имеющих бурую железистую окраску. Такая окраска может свидетельствовать о разгрузке в этом месте бескислородных (либо с низкими концентрациями кислорода) подземных вод и совместном действии кислородного и щелочного барьеров, формирование которых сопровождается наложением сорбционного гидроксидного барьера.

В районе Букукинского месторождения зона формирования щелочного гидролитического барьера определена в месте слияния падей Калениха и Сосновый Лог [4]. По руслу ручья на этом участке в результате смешения кислых вод с нейтральными фоновыми образуются обильные железистые отложения, отмечается существенный рост pH – с 4,0 до 7,2. Одновременно с этим происходит смена анионного состава вод с сульфатного на сульфатно-гидрокарбонатный, заметно понижается минерализация – с 0,6 до 0,4 г/л, на порядок ниже становятся концентрации тяжелых металлов.

Преимущественно отрицательный заряд глинистых минералов в зоне гипергенеза определяет осаждение на сорбционном глинистом барьере,

прежде всего, катиогенных элементов (Li, Sr, Ba), а также катиогенных комплексообразователей (Be, Zn, Cu, Pb, Cd и др.). Изучение равновесий в системе вода–порода техногенных вод вольфрамовых месторождений [4] показало почти повсеместное насыщение их относительно глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит, бейделлит, иллит), наиболее благоприятные условия для образования и накопления которых создаются на участках с пониженными скоростями течения водных потоков (гидродинамический барьер). В таких местах сорбционный глинистый барьер характеризуется максимальной емкостью (рис. 5, г).

Особенностью испарительного геохимического барьера (рис. 5, в) является его зависимость от интенсивности выпадения осадков – периоды засух характеризуются накоплением компонентов на барьере, в случае выпадения дождей они, растворяясь, вновь поступают в раствор. Набор концентрируемых на испарительном барьере компонентов зависит от состава поступающих к нему вод.

Геохимические барьеры редко встречаются в чистом виде, поскольку их формирование сопровождается проявлением различных геохимических процессов. Неудивительно в связи с этим распространение в пределах исследованных вольфрамовых и молибденовых месторождений комплексных геохимических барьеров, характеризующихся одновременным воздействием на осаждение определенных групп компонентов в зависимости от его вида. Изученные комплексные геохимические барьеры сформированы в результате наложения кислородного и сорбционного, кислородного, щелочного и сорбционного, а также гидродинамического и сорбционного барьеров.

Для полного очищения вод, как правило, воздействия таких стихийно образовавшихся барьеров бывает недостаточно, и поэтому прибегают к возведению искусственных геохимических барьеров, в качестве материалов для создания которых используют природные образования – горные породы, почвы, глинистые грунты и т. п., а также разнообразные техногенные отходы и смеси. Одним из таких примеров может служить успешное испытание в качестве наполнителя для «permeable reactive barrier» смеси торфа и нуль-валентного железа с известняком, проведенное корейскими и канадскими учеными [19].

Основой физико-химических методов, применяемых для очистки кислых рудничных вод, является повышение их щелочно-кислотного показателя pH на щелочном барьере, в качестве которого используют карбонатные породы [6, 7, 12]. Взаимодействие кислых сульфатных вод с карбонатами ведет к образованию труднорастворимых гидроксидов и при дальнейшем увеличении pH – карбонатов катиогенных элементов и элементов-комплексообразователей. Увеличение в водах концентраций OH^- и CO_3^{2-} с ростом pH способствует совместному действию щелочного гидролитического и щелочно-

го карбонатного барьеров. Новообразованный кальцит, гидроокислы железа и марганца активно сорбируют из воды тяжелые металлы, обуславливая тем самым значительное понижение их концентраций. Использование геохимических барьеров такого типа можно рекомендовать для очистки техногенных вод в случае возобновления эксплуатации Букукинского и Белухинского, а также начала эксплуатации Бугдаинского месторождений.

Нуждаются в такой доочистке и водные стоки на отработываемом в настоящее время Бом-Горхонском месторождении. Свидетельством тому служат физико-химические параметры вод, фильтрующихся из-под нижней дамбы хвостохранилища Бом-Горхонского рудника в реку Зун-Тигня. Формула их ионно-солевого состава имеет вид:

$$M3,21 \frac{SO_4 76 F24}{Ca96 Mg2 Na1} pH 3,04.$$

Концентрации тяжелых металлов составляют (г/л): Al – 0,24; Mn – 0,053; Fe – 0,10; Cu – 0,002; Zn – 0,15; Sr – 0,002; Cd – 0,002; Ce – 0,002; Th – 0,10.

Хорошие результаты по очистке всех видов сточных вод достигают использованием водно-болотных экосистем, известных также как «ризосферные» и «фито-очистные» системы [20, 21] и являющихся, по сути, разновидностью биогеохимических барьеров. Такие системы широко развиты в биосфере и представляют собой накопление химических элементов растительными и животными организмами.

Примером эффективного естественного биогеохимического барьера может служить заболоченное и заросшее густой растительностью русло реки Сан-Джорджо в районе Иглесиенте (Италия), воды которой загрязняются дренажными стоками из-под отвалов сульфидного Pb-Zn месторождения [22].

В последние годы в мире это направление является очень перспективным, поскольку основано на использовании естественных процессов, происходящих внутри водоемов, при условии низкой стоимости и минимальных требований к обслуживанию. В английском языке технология очистки стоков с использованием водно-болотных экосистем известна как «constructed wetlands», «treatment wetlands», «wetland biofilter systems» или «reed bed systems». В прошлом по всему миру данная система применялась только для очистки муниципальных и бытовых сточных вод. В настоящее время многие страны стали внедрять ее для борьбы с шахтными дренажами, представляющими собой одну из самых серьезных проблем окружающей среды. Только в США на сегодняшний день насчитывается несколько сотен систем «constructed wetlands» с потоком более 380 м³/сутки каждая, используемых для очистки кислых шахтных вод [20].

Различают аэробные и анаэробные водно-болотные экосистемы [23]. В первом случае это неглубокие с поверхностным стоком болотные угодья, используемые для очистки слабокислых и нейтраль-

ных бескислородных шахтных вод с высокими содержаниями железа или марганца, окисляющихся и осаждающихся в виде гидроксидов на кислородном барьере аэробных болот. Недостатками этого метода являются ограниченное число извлекаемых компонентов и понижение pH вод.

Очищающее действие анаэробных водно-болотных экосистем, в случае поступления кислых сульфатных стоков, связано с бактериальным восстановлением сульфатов, конечный продукт которого – сероводород – реагирует с ионами металлов, осаждая их в виде нерастворимых сульфидов (восстановительный сероводородный барьер). При сооружении искусственных анаэробных водно-болотных экосистем для более эффективного очищения кислых вод и повышения их pH под биоразлагаемый органический субстрат помещают слой известняка, добываясь тем самым совместного действия сероводородного и щелочного барьеров. Эффективность очистки вод существенно возрастает в случае комбинирования аэробных и анаэробных водно-болотных экосистем. Все типы искусственных водно-болотных экосистем очень эффективны при удалении органических веществ и минеральных взвесей.

Аэробные и анаэробные водно-болотные экосистемы можно порекомендовать для очистки как кислых, так и слабощелочных и щелочных рудничных вод, формирующихся в пределах исследованных молибденовых и вольфрамовых месторождений.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали существенные различия физико-химических характеристик техногенных вод, формирующихся в пределах нарушенных площадей молибденовых и вольфрамовых месторождений, связанные с особенностями состава их руд и вмещающих пород.

В районах Букукинского, Белухинского, Бом-Горхонского и Бугдаинского месторождений распространены кислые сульфатные воды с повышенной минерализацией и аномально высокими концентрациями тяжелых металлов, особенно Cd, Zn, Th, Mn и Al.

В пределах Спокойнинского, Шахтаминского и Жирекенского месторождений преимущественным развитием пользуются слабощелочные и щелочные воды гидрокарбонатного анионного состава с высокими содержаниями W, Mo, U и As.

Сравнение средних значений компонентов, характеризующихся максимально-аномальными содержаниями, с их ПДК в воде хозяйственно-питьевого назначения показало чрезвычайно высокий уровень загрязнения вод, что указывает на необходимость, в случае возобновления эксплуатации месторождений, проведения специальных мероприятий по их очистке.

Рассмотрены геохимические барьеры кислородного, щелочного и сорбционного типов, пользующиеся широким распространением в районах

исследований, даны рекомендации по использованию для очистки загрязненных вод комплексных физико-химических барьеров, а также аэробных и анаэробных водно-болотных экосистем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чечель Л.П. Основные формы водной миграции металлов в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье) // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. – 2009. – № 2. – Вып. 14. – С. 231–236.
2. Чечель Л.П. Неорганические формы миграции Fe, Mn, Ni, Co, Cd и Al в водах зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений (Юго-Восточное Забайкалье) // Вода: химия и экология. – 2013. – № 1. – С. 108–114.
3. Замана Л.В., Чечель Л.П. Гидрогеохимия зоны техногенеза молибденовых месторождений Восточного Забайкалья // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии: Материалы Всероссийской конференции. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 409–413.
4. Чечель Л.П. Геохимические барьеры как фактор самоочищения дренажных вод отработанных вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды IV Всероссийский симпозиум и X Всероссийские чтения памяти академика А.Е. Ферсмана. – Чита: Поиск, 2012. – С. 111–115.
5. Перельман А.И. Геохимия. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
6. Naidu R., Birke V. Permeable reactive barrier – sustainable groundwater remediation. – London: CRC Press, 2014. – 115 p.
7. Pathirage U., Indraratna B. Assessment of optimum width and longevity of a permeable reactive barrier installed in an acid sulfate soil terrain // Canadian Geotechnical Journal. – 2015. – № 52 (7). – P. 999–1004.
8. Иванова Г.Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. – М.: Наука, 1972. – 149 с.
9. Месторождения Забайкалья / под ред. акад. Н.П. Лаврова (в 2 кн.). – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т. 1. – Кн. 1. – 192 с.
10. The Diavik Waste Rock Project: Persistence of contaminants from blasting agents in waste rock effluent / B.L. Bailey, L.J.D. Smith, D.W. Blowes, C.J. Ptacek L. Smith, D.C. Sego // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 36. – P. 256–270.
11. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
12. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швецов В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / под ред. академика Н.П. Лаврова. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
13. A Site-Wide Perspective on Uranium Geochemistry at the Hanford Site / J. Zachara, S. Kelly, C. Brown, C. Liu, J. Christensen,

Работа выполнена в рамках проекта IX.137.1. 2. «Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидрогеохимических системах».

- J. McKinley, J.A. Davis, J. Serne, E. Dresel, W.A. Um. – Richland (WA): US Department of Energy Publications, 2007. – 224 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.2172/920206>.
14. Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage // Environmental Geology. – 1999. – № 2. – P. 103–112.
15. Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu-Mo deposit / N. Abrosimova, A. Edelev, S. Bortnikova, O. Gaskova, A. Loshkareva // Journal of Geochemical Exploration. – 2015. – V. 157. – P. 1–14.
16. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // Geochemistry International. – 2008. – № 46 (13) – P. 1285–1398.
17. Замана Л.В., Букаты М.Б. Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 396. – № 2. – С. 235–238.
18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315–03. – М.: Минздрав РФ, 2003. – 154 с.
19. Jeen S.W., Bain J.G., Blowes D.W. Evaluation of mixtures of peat, zero-valent iron and alkalinity amendments for treatment of acid rock drainage // Applied Geochemistry. – 2014. – № 43. – P. 66–79.
20. Использование ризосферы для очистки сточных вод / В.Н. Диас, Е.А. Криксунов, Я.В. Панков, Е.Н. Перелыгина, С.А. Бизин // Лесотехнический журнал. – 2015. – Т. 5. – № 3 (19). – С. 10–21.
21. Фито-системы для очистки сточных вод: современное решение экологических проблем / Н.М. Щеголькова, В.Н. Диас, Е.А. Криксунов, К.Ю. Рыбка // Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. – 2015. – № 2. – С. 50–59.
22. The role of natural biogeochemical barriers in limiting metal loading to a stream affected by mine drainage / G. Giudici, C. Pusccheddu, D. Medas, C. Meneghini, A. Gianoncelli, V. Rimondi, F. Podda, R. Cidu, P. Lattanzi, R.B. Wanty, B.A. Kimball // Applied Geochemistry. – 2017. – V. 76. – P. 124–135.
23. Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment / J. Skousen, C.E. Zipper, A. Rose, P.F. Ziemkiewicz, R. Nairn, L.M. McDonald, R.L. Kleinmann // Mine Water Environ. – 2017. – № 36. – P. 133–153. DOI: 10.1007/s10230-016-0417-1.

Поступила 25.04.2017 г.

Информация об авторах

Чечель Л.П., научный сотрудник лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии Института природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 550.424.4

ECOLOGICAL AND HYDROCHEMICAL CONSEQUENCES OF MINING TUNGSTEN AND MOLYBDENUM DEPOSITS OF THE EASTERN TRANSBAIKALIA

Larisa P. Chechel,
lpchechel@mail.ru

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences,
16^a, Nedorezov street, Chita, 672014, Russia.

The relevance of the topic is conditioned by the need to ensure environmental safety of mining production in connection with the pollution of surface and groundwater.

The main aim of the research is to study chemical composition of waters in technogenic reservoirs in the area of tungsten and molybdenum deposits; to detect the components groups characterized by abnormal content in waters; to consider the processes of technogenic waters purification on geochemical barriers and possibilities of their application in practice.

The methods used in the study. Chemical-analytical studies were carried out by conventional methods: turbidimetry (SO_4^{2-}), potentiometry (HCO_3^- , Cl^- , F^-), colorimetry (Si , P , NO_3^- , NH_4^+); cations and metals were determined by atomic absorption on the SOLAAR M6 spectrophotometer and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) on the ELEMENT 2 device.

The results. The author has studied the peculiarities of chemical composition of water formed within the areas of molybdenum and tungsten deposits in Eastern Transbaikalia. Significant differences in their physico-chemical characteristics are shown. The most mineralized acidic, sulphate water with maximum content of heavy metals were recorded in the waters of tailings from processing plants, in drainage water of waste rock dumps and in ponds-sumps. The author allocated the groups of elements of greatest danger for aquatic ecosystems: Cd, Cu, Zn, Th, Mn, Al – in acidic waters, W, U, As, Mn – in alkaline waters. Oxygen, alkaline and sorption types of permeable reactive barriers were investigated in the areas of deposits. The possibility of using the complex geochemical barriers, as well as aerobic and anaerobic wetlands for treating contaminated water was discussed.

Key words:

Field mining, water pollution, heavy metals, permeable reactive barriers, water treatment.

The research was carried out within the project IX.137.1. 2. «Geochemistry of rare and rare earth elements in natural and geotechnogenic landscapes and hydrogeochemical systems».

REFERENCES

1. Chechel L.P. The main forms of water migration of metals in the hypergenesis zone of tungsten deposits of Agin ore cluster (East Transbaikalia). *Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle*, 2009, no. 2, vol. 4, pp. 231–236. In Rus.
2. Chechel L.P. Inorganic forms of migration of Fe, Mn, Ni, Co, Cd and Al in waters of hypergenesis zone of tungsten deposits (South-Eastern Transbaikalia). *Voda: khimiya i ekologiya*, 2013, no. 1, pp.108–114. In Rus.
3. Zamana L.V., Chechel L.P. *Gidrogeokhimiya zony tekhnogeneza molibdenovykh mestorozhdeniy Vostochnogo Zabaykalya* [Hydrogeochemistry of the zone of technogenesis molybdenum deposits, Eastern Transbaikalia]. *Sovremennyye problemy gidrogeologii, inzhenernoy geologii i gidrogeokologii Evrazii. Materialy Vserossiyskoy konferentsii* [Modern problems of hydrogeology, engineering geology and hydrogeocology in Eurasia. Materials of all-Russian conference]. Tomsk, 2015. pp. 409–413.
4. Chechel L.P. *Geokhimicheskie baryery kak faktor samoочищения дренажных вод отработанных вольфрамистых месторождений Восточного Забайкалья* [Geochemical barriers as a factor of self-purification of drainage waters waste of tungsten deposits of East Transbaikalia]. *Mineralogiya i geokhimiya landshafta gornorudnykh territoriy. Sovremennoe mineraloobrazovanie. Trudy IV Vserossiyskiy simpozium i X Vserossiyskie chteniya pamyati akademika A.E. Fersmana* [Mineralogy and Geochemistry of landscape of the mining areas. Modern mineral formation. Proceedings of the IV all-Russian Symposium and the X all-Russian readings in memory of academician A.E. Fersman]. Chita, Poisk Publ., 2012. pp. 111–115.
5. Perelman A.I. *Geokhimiya* [Geochemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989. 528 p.
6. Naidu R., Birke V. *Permeable reactive barrier – sustainable groundwater remediation*. London, CRC Press, 2014. 115 p.
7. Pathirage U., Indraratna B. Assessment of optimum width and longevity of a permeable reactive barrier installed in an acid sulfate soil terrain. *Canadian Geotechnical Journal*, 2015, no. 52 (7), pp. 999–1004.
8. Ivanova G.F. *Geokhimicheskiye usloviya obrazovaniya volframitovykh mestorozhdeniy* [Geochemical conditions of formation of wolframite deposits]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 149 p.
9. *Mestorozhdeniya Zabaykalya* [Deposits of Transbaikalia]. Ed. by N.P. Laverov. Moscow, Geoinformmark Publ., 1995. Vol. 1, B. 1, 192 p.
10. Bailey B.L., Smith L.J.D., Blowes D.W., Ptacek C.J., Smith L., Sego D.C. The Diavik Waste Rock Project: Persistence of contaminants from blasting agents in waste rock effluent. *Applied Geochemistry*, 2013, no. 36, pp. 256–270.
11. Shvartsev S.L. *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone]. Moscow, Nedra Publ., 1998. 366 p.
12. Kravynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of underground waters. Theoretical, applied and ecological aspects]. Ed. by N.P. Laverov. Moscow, Nauka Publ., 2004. 677 p.
13. Zachara J., Kelly S., Brown C., Liu C., Christensen J., McKinley J., Davis J.A., Serne J., Dresel E., Um W.A. *A Site-Wide Perspective on Uranium Geochemistry at the Hanford Site*. Richland (WA), US Department of Energy Publications, 2007. 224 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.2172/920206>.
14. Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 1999, no. 2, pp. 103–112.

15. Abrosimova N., Edelev A., Bortnikova S., Gaskova O., Loshkareva A. Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu-Mo deposit. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, vol. 157, pp. 1–14.
16. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, no. 46 (13), pp. 1285–1398.
17. Zamana L.V., Bukaty M.B. Formy migratsii ftora v kislykh drenaznykh vodakh volframovykh mestorozhdeniy Vostochnogo Zabaykalia [Forms of fluorine migration in acidic drainage waters of tungsten deposits of the Eastern Transbaikalia]. *Doklady Earth Sciences*, 2004, vol. 396, no. 2, pp. 235–238.
18. *Predelno dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov khozyaystvenno-pityevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya: Gigiyenicheskiye normativy. GN 2.1.5.1315-03* [The maximum permissible concentrations (MPC) of chemical substances in water of water objects of drinking and cultural-domestic water use: Hygienic standards]. Moscow, Minzdrav RF, 2003. 154 p.
19. Jeon S.W., Bain J.G., Blowes D.W. Evaluation of mixtures of peat, zero-valent iron and alkalinity amendments for treatment of acid rock drainage. *Applied Geochemistry*, 2014, no. 43, pp. 66–79.
20. Dias V.N., Kriksunov E.A., Pankov Ya.V., Perelygina E.N., Bizin S.A. Use of rhizosphere for wastewater treatment. *Lesotekhnicheskiiy zhurnal*, 2015, vol. 5, no. 3 (19), pp. 10–21. In Rus.
21. Shchegolkova N.M., Dias V.N., Kriksunov E.A., Rybka K.Yu. Fitosistemy dlya ochistki stochnykh vod: sovremennoye resheniye ekologicheskikh problem [Phyto-treatment systems for wastewater treatment: modern solution of environmental problems]. *Naluchshiye dostupnye tekhnologii vodosnabzheniya i vodootvedeniya*, 2015, no. 2, pp. 50–59.
22. Giudici G., Pusceddu C., Medas D., Meneghini C., Gianoncelli A., Rimondi V., Podda F., Cidu R., Lattanzi P., Wanty R.B., Kimball B.A. The role of natural biogeochemical barriers in limiting metal loading to a stream affected by mine drainage. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 76, pp. 124–135.
23. Skousen J., Zipper C.E., Rose A., Ziemkiewicz P.F., Nairn R., McDonald L.M., Kleinmann R.L. Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water Environ*, 2017, no. 36, pp. 133–153. DOI: 10.1007/s10230-016-0417-1.

Received: 25 April 2017.

Information about the authors

Larisa P. Chechel, researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences.