

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ПРИРОДНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 550.4:628.4.045:571.73

СВИРСКИЙ ОТВАЛ АРСЕНОПИРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

© 2016 г. Б. М. Шенькман

*Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия.
E-mail: bshenk@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 19.11.2014 г.

Геохимия сухого отвала отходов мышьякового производства и защитной зоны подземных вод изучена с использованием макро- и микроанализа водных и солянокислых вытяжек. Максимальное накопление водорастворимых форм микрокомплекса происходит в приповерхностном слое отвала огарков – в сульфатно-кислотной зоне. Здесь же алюмосиликаты подвергаются кислотному разрушению. Нисходящее движение сульфатно-железистого фронта в условиях понижающейся кислотности среды сопровождается гипсообразованием и гидролизом сульфатных солей с последующим формированием гидроксидов Fe, Al и Mn. При этом образуются техногенные геохимические сорбционные барьеры, обеспечивающие самоконсервацию источника загрязнения. В защитной зоне карбонатно-щелочной барьер практически завершает иммобилизационный процесс. За 70 лет существования отвала использована малая доля его иммобилизационного потенциала. Подавление активности сульфатно-кислотного процесса достижимо при помощи изоляции отвала от атмосферного увлажнения. Уязвимость водных объектов практически нулевая. Эвакуация отвала неактуальна, достаточно местной рекультивации.

Ключевые слова: *техногенная аномалия As, Cd, Be, Se, защитная зона, техногенные сорбционные барьеры, гипсообразование, самоконсервация аномалии, неустойчивость водных объектов.*

ВВЕДЕНИЕ

Свирский отвал входит в Черемховскую промышленную зону Иркутской области. Ближайшие к нему водные объекты – водохранилище Братской ГЭС, р. Черемшанка и подземные воды. Длительное существование отвала (1934–2013 гг.), его размещение на границе водоохранной зоны и небольшая мощность защитной зоны подземных вод вызвали обоснованную тревогу, что и послужило основанием для проведения в 1990–2002 гг. эколого-геохимических исследований. Изучение объекта ограничивалось главным образом литохимическим опробованием техногенных и естественных грунтов, которое сопровождалось полуквантитативным спектральным анализом. Было установлено, что помимо мышьяка – главного токсиканта – в отвале и подстилающих грунтах содержится около десяти химических элементов в количествах, многократно превышающих ПДК_в. На основе полученных данных был сделан вывод о полном исчерпании потенциала защитной зоны подземных вод. Это заключение не подтверждалось ни миграционной активностью химических элементов в отвале и грунтах защитной зоны, ни качественным состоянием подземных и поверхностных вод. Естественно, оно оказалось недостаточным для од-

нозначного выбора варианта изоляции источника загрязнения. Для восполнения информационного дефицита в 2007 г. проведено дополнительное изучение отвала огарков, грунтов защитной зоны, подземных и поверхностных вод. Повышенное внимание к объекту вызвано тем, что он считается одним из наиболее экологически опасных в Байкальском регионе, и поэтому вошел в Федеральную целевую программу “Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2013 годы)”.

МЕТОДИКА РАБОТ

Скважины для отбора проб грунта размещались с учетом получения объемной информации. Отвал и защитная зона под ним разбурены на полную мощность, образцы грунта отобраны с фиксированных глубин. В теле отвала пройдено 8 скважин и отобрано 10 образцов огарков. Из всех образцов без последующего дробления приготовлены водные и солянокислые (2%) вытяжки с отношением жидкой и твердой фаз 2:1. Время контакта фаз – 48 час при периодическом перемешивании. Аликвоты для микроанализа пропущены через мембранный фильтр 0.65 мкм. Защитная зона опробована 10 выработками (две

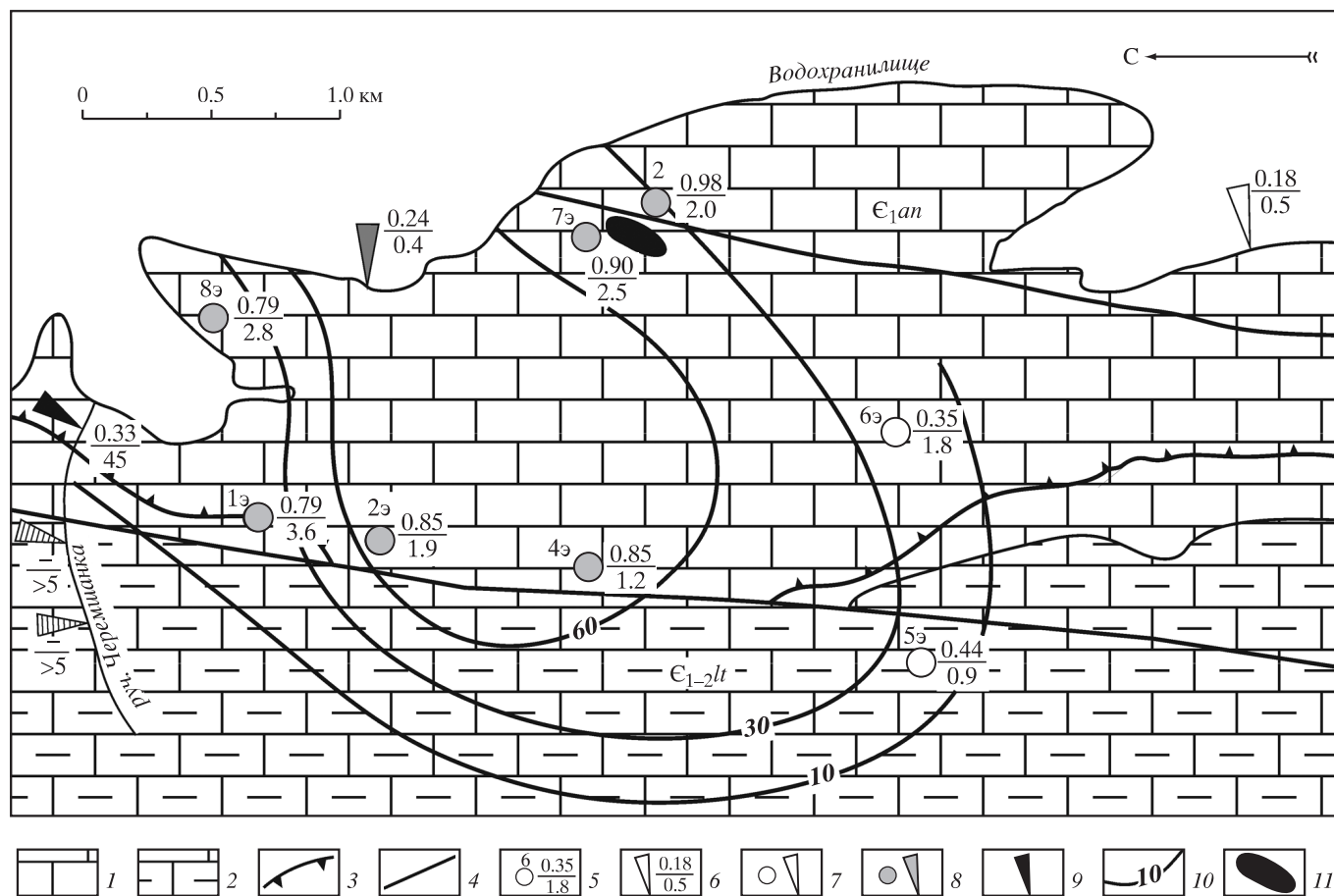


Рис. 1. Геолого-гидрогеологическая схема района размещения отвала огарков. Водовмещающие породы: 1 – доломиты ангарской свиты (Є_{1an}); 2 – доломитизированные известняки литвинцевской свиты (Є_{1-2lt}); 3 – граница распространения отложений надпойменной террасы (аQ₃²); 4 – тектонические нарушения; 5 – скважина: сверху – номер, цифры: в числителе – минерализация, г/л; в знаменателе – концентрация мышьяка, мкг/л; 6 – место отбора проб поверхностных вод, цифры: в числителе – минерализация, г/л, в знаменателе – концентрация мышьяка, мкг/л; химический состав воды: 7 – гидрокарбонатный, 8 – сульфатно-гидрокарбонатный, 9 – гидрокарбонатно-сульфатный; 10 – изолинии концентрации нитрат-иона, мг/л; 11 – отвал огарков.

из них – фоновые, расположенные вне отвала), отобрана 21 проба вблизи кровли и подошвы защитной зоны. Пробы воды из скважин взяты во время откачки из водоподъемной трубы с параллельным определением pH, Eh, T, O₂. Пробы из водных объектов и вытяжки проанализированы на макросостав (стандартные химические методы) и микросостав (44 элемента, метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)). Влажность, гранулометрический состав и коэффициент фильтрации грунтов защитной зоны определены на монолитных образцах.

ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СИТУАЦИЯ В РАЙОНЕ РАЗМЕЩЕНИЯ ОТВАЛА

Потенциальный источник загрязнения водных объектов размещается в поле распространения закарстованных доломитов ангарской свиты

нижнего кембрия (Є_{1an}). С запада доломиты по тектоническому контакту примыкают к доломитизированным известнякам литвинцевской свиты нижнего–среднего кембрия (Є_{1-2lt}). На востоке в непосредственной близости от отвала проходит второй разлом, субпараллельный первому (рис. 1). Породы ангарской свиты почти целиком перекрыты отложениями III надпойменной террасы. Верхний слой представлен делювиальным суглинком мощностью 5.0–9.5 м и прослоем супеси и глины 1.0–1.5 м в его основании. На цокольной поверхности доломитов залегает русловая фация, состоящая из песчаного и гравийно-галечникового слоев суммарной мощностью до 9.0–10.0 м.

До образования водохранилища обводнены были лишь породы коренной основы. После его заполнения в призме подпора в аллювиальном слое возник техногенный водоносный горизонт, и заметно увеличилась мощность трещинно-

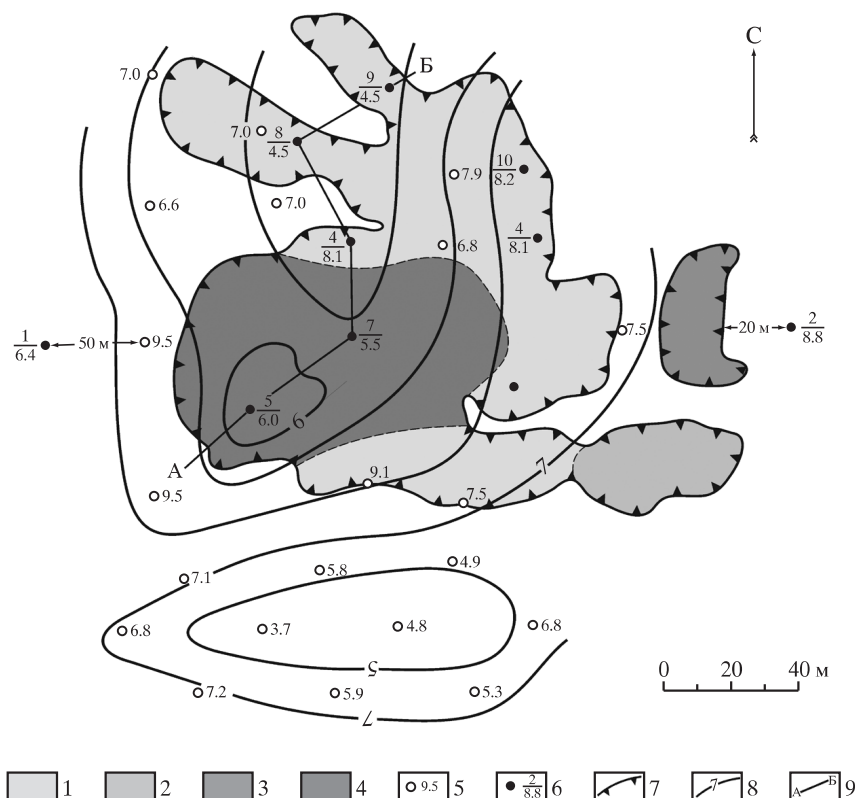


Рис. 2. Отвал огарков. Мощность слоя огарков, м: 1 – $1.5 \div 2$; 2 – $2 \div 3$; 3 – $3 \div 4$; 4 – $6 \div 7$; скважина: 5 – полностью вскрывшая защитную зону (33), цифра – ее мощность, м; 6 – то же, но с отбором проб техногенных и естественных грунтов на водные и солянокислые вытяжки, цифры: в числителе – номер скважины, в знаменателе – мощность 33, м; 7 – граница отвала по основанию откоса; 8 – изолинии мощности 33, м; 9 – линия геологического разреза.

карстовых вод. Оба горизонта гидравлически тесно связаны между собой и водохранилищем. Уровенный режим подземных вод в полосе подпора отличается повышенной динамичностью, особенно на участке отвала, находящемся всего в 500 м от уреза водохранилища: годовая амплитуда здесь не превышает 1.5–2.0 м. Ход уровней задается главным образом эксплуатационным режимом ГЭС и характеризуется одним спадом и одним подъемом.

Фильтрационное поле пород коренной основы отличается экстремальной неоднородностью. Между разломами степень закарстованности чрезвычайно высока, что и обусловило существование суперконтрастной фильтрационной аномалии, известной как “Свирская депрессия” [1]. В ее пределах дебит эксплуатационных скважин в г. Свирске достигает 10.0–25.0 л/с при понижении уровня не более чем на 0.1 м. При таких водопритоках коэффициент фильтрации составляет 5000–6000 м/сут. Вне рассматриваемого блока фильтрационные свойства резко снижаются. Особенно это характерно для полосы между восточным разломом и водохранилищем, где громадный оползневой блок почти не затронут карстовым

процессом. Так, множество скважин, сооруженных на территории завода “Востсибэлемент”, расположенного на оползневом блоке, даже после заполнения водохранилища имело удельный дебит, не превышающий 0.4 л/с.

До образования акватории до глубины примерно 60–80 м залегали воды гидрокарбонатного и сульфатно-гидрокарбонатного состава с минерализацией 0.3–0.8 г/л. С формированием призмы подпора эта часть гидрогеохимического разреза осталась почти неизменной. Микрокомпонентный состав до 2007 г. не изучался.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Реальная возможность загрязнения водных объектов определяется главным образом эмиссионной активностью отвала огарков, проницаемостью защитной зоны и геохимическими процессами, протекающими в обеих толщах. Различия, существующие между отвалом и защитной зоной, достаточно велики, поэтому целесообразно рассмотреть их отдельно.

Учитывая специфику отходов, главное внимание при изучении микросостава уделено мышья-

ку, и в меньшей степени элементам с очень низким ПДК_в – селену, кадмию и бериллию.

Отвал огарков. Отвал, занимающий площадь 1.4 га и характеризующийся довольно сложной конфигурацией, по мощности огарков распадается на две части (рис. 2). Центральный фрагмент отвала высотой до 7.0 м имеет овальное очертание. К нему примыкают тела, где слой огарков не превышает 2.0 м. На восточной окраине находятся два небольших участка с мощностью отходов до 3.0 м. У отвала пологие широкие откосы в сочетании с уплощенными вершинами. Огарки состоят преимущественно из разнотермической песчаной фракции. Объем отвала 43800 м³, вес – 131000 т. Важная особенность отвала – отсутствие подотвальных вод, и это несмотря на среднегодовое количество осадков, равное 406 мм. Отсутствие лехатов подтверждено буровыми работами: за период с 1990 по 2007 г. ни в одной из 35 скважин, вскрывших огарки на всю мощность, вода не встречена. Отсутствуют также какие-либо формы водопроявлений в основании откосов отвала. Важно подчеркнуть, что “сухой” отвал существует в условиях, как будто благоприятствующих образованию экстракта: умеренное увлажнение, уплощенная поверхность, потенциально хорошо фильтрующая среда и практически водоупорное основание.

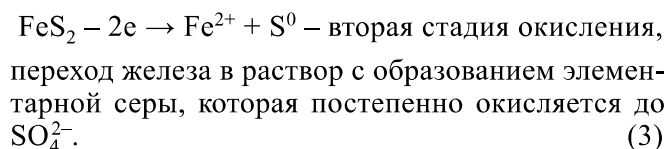
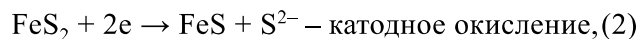
Специфичность загрязнения водных объектов в конечном счете определяется вещественным и минералогическим составом техногенных грунтов. Как правило, поступление токсических элементов из отвалов в подземные воды происходит через подотвальные воды. В сухих отвалах предполагается иной механизм, в котором главная роль, по-видимому, принадлежит гигроскопической и капиллярной влаге.

До обжига концентрат рудного арсенопирита (FeAsS) содержал 13% мышьяка, после обжига – 1.2%. Собственно в арсенопирите мышьяка 46%. Следовательно, концентрат почти на 70% состоял из вмещающей породы. Действительно, в отвале обнаружены (%): SiO₂ – 12.5; Al₂O₃ – 2.02; Fe₂O₃ – 56; Mn – 0.05; CaO – 5.12; MgO – 1.7; Na₂O – 0.15; K – 0.5; P₂O₅ – 0.21; S_{общ} – 6.8; S_{сульф} – 4.2. В минералогическом отношении огарки состоят из оксидов, гидрооксидов и сульфатов железа (до 67%), алюмосиликатов (до 20%), гипса (до 14%), реликтов и полуразрушенных зерен сульфидов.

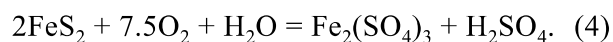
При обжиге происходит разложение мышьяковистого колчедана:



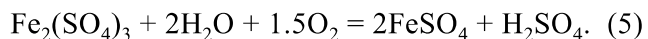
Следовательно, в отвале сульфиды представлены преимущественно пиритом. На воздухе и при периодическом смачивании минералогическая масса, обогащенная сульфидом железа, термодинамически неустойчива [3]. Происходит активная трансформация труднорастворимых сульфидов в хорошо растворимые сульфаты. Процесс перехода стадийный [2]:



Общее уравнение реакции:



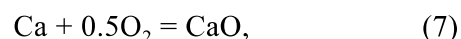
В свою очередь, сульфат железа является сильным окислителем [4]:



Все реакции идут при низких значениях pH. С повышением водородного показателя сульфат железа подвергается гидролизу:



Таким образом, переход сульфидной формы железа в гидроксидную на всех стадиях сопровождается образованием серной кислоты. Поскольку гидролиз реализуется при повышенных значениях pH, его протекание возможно только при нейтрализации избытка кислоты. Последнее достижимо в присутствии карбоната щелочно-земельных металлов, который появляется также в результате стадийного процесса:



Реакция (10) в отвале протекает достаточно энергично, о чем свидетельствует высокое содержание гипса в огарках. Что же касается кальция, то он появляется в результате кислотного разложения алюмосиликатов: оксида кальция в отвале предостаточно.

Гипсообразование занимает важное место в системе геохимических процессов, идущих в отвале, по двум основным причинам. Во-первых, оно тесно связано с формированием гидроксидов железа, и опосредованно – с возникновением техногенного сорбционного барьера для микротоксикантов. Во-вторых, гипс заполняет поровое пространство, ухудшая тем самым инфильтрацию

Таблица 1. Изменение состава модельного раствора в присутствии избыточного количества CaCO_3

До контакта с CaCO_3			После 25-суточного контакта с CaCO_3				Редукция SO_4^{2-} в растворе, г/л	Количество образовавшегося гипса, г/л
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, г/л	SO_4^{2-} , г/л	pH	pH	SO_4^{2-} , г/л	Ca^{2+} , г/л	HSO_3^- , мг/л		
100	72.7	2.95	4.65	32.7	1.06	19.5	40.0	48.4
50	36.4	3.06	5.22	19.4	0.63	19.5	17.0	20.6
25	18.2	3.33	6.20	7.35	0.65	19.5	10.8	13.1
12.5	9.1	3.45	6.43	1.81	0.65	31.7	7.29	8.82
6.25	4.6	3.67	6.56	2.12	0.74	30.0	2.48	3.00
3.12	2.3	4.68	6.73	1.54	0.55	34.2	0.76	0.92

Таблица 2. Сокращенный химический состав водной вытяжки

Скважина	3	4	5	6	7	7	7	8	9	10
Глубина, м	1.1	0.6	0.6	2.0	2.0	4.0	6.0	1.1	1.0	1.1
pH	2.53	2.52	1.93	2.52	3.57	6.95	7.12	2.76	2.33	3.09
Ca^{2+} , г/л	1.00	1.20	0.80	0.80	1.83	1.32	1.28	0.36	0.96	0.92
Mg, г/л	1.10	0.34	0.98	2.10	0.92	0.98	0.66	0.98	0.80	0.48
$\text{Fe}_{\text{общ}}$, г/л	0.28	0.19	1.61	12.0	0.005	0.014	0.001	10.0	1.15	0.04
SO_4^{2-} , г/л	5.20	2.72	8.51	27.5	3.65	4.23	5.76	14.5	7.34	3.82
Минерализация, г/л	7.60	4.45	11.9	42.4	6.40	6.54	7.70	25.8	10.2	5.22

атмосферных осадков и препятствуя сквозному смачиванию отвала. В этой связи полезно установить характер связи между концентрацией сернокислого железа в жидкой фазе и количеством образовавшегося гипса в присутствии избытка твердой фазы CaCO_3 . С этой целью был приготовлен ненасыщенный раствор химически чистого $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 100.0 г/л [5]. Двойным последовательным разбавлением дистиллятом первичного раствора получено 6 проб. После замера pH и определения SO_4^{2-} в головном растворе произведена засыпка порошка CaCO_3 . При периодическом перемешивании по истечении 25 суток выполнены замер pH и определение во всех пробах Ca^{2+} , SO_4^{2-} и HCO_3^- . Результаты анализа модельного раствора помещены в табл. 1.

Прежде всего обращает на себя внимание низкое исходное значение pH, постепенно увеличивающееся по мере разбавления всего на 0.7 единицы. И только при разбавлении в 32 раза произошел скачок на единицу. После засыпки CaCO_3 началось быстрое и обильное накопление гидроксида железа. Таким образом, с повышением pH гипсообразование сопровождалось гидролизом и стимулировало его, способствуя тем самым образованию сорбционного техногенного геохимического барьера. Интенсивность этих процессов

тем выше, чем больше концентрация сульфат-иона. Проверить этот вывод на сухом отвале огарков можно, используя метод водных вытяжек.

Макросостав вытяжек из огарков приведен в табл. 2. Вытяжки по величине минерализации в основном тяготеют к нижнему интервалу модельного раствора, но минерализация 26.0–42.0 г/л сопряжена все же с глубинами 1–2 м. В этом диапазоне глубин pH не выходит за пределы 2–3 единиц. Исходя из этого факта, можно утверждать, что и в отвале максимальное гипсообразование происходит до глубины 1–2 м. С увеличением мощности отвала происходит высокоградиентное увеличение водородного показателя без заметного изменения минерализации. Наибольшие различия наблюдаются в химическом составе. При высокой минерализации состав вытяжки сульфатный щелочно-земельно-железистый. При снижении минерализации до 10.0–12.0 г/л в катионной группе состава начинают преобладать кальций и магний. С ростом глубины залегания огарков и увеличения pH до нейтрального значения состав вытяжки становится сульфатным щелочно-земельным и появляется гидрокарбонат-ион, хотя и менее классификационного минимума. Зональность химического состава в полной мере проявляется лишь в центральной части отвала. В краевой области, где

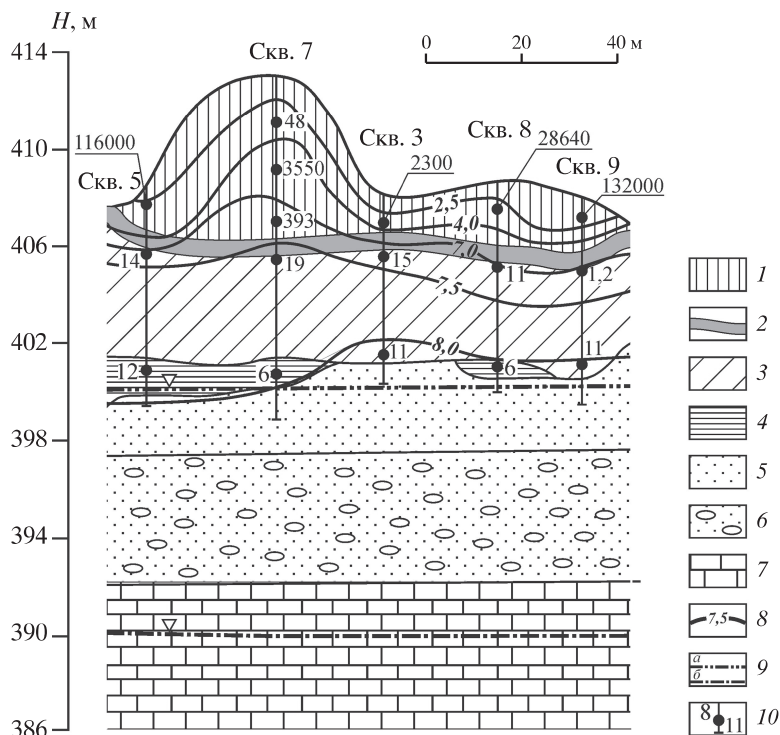


Рис. 3. Геолого-гидрогеологический разрез на участке размещения отвала огарков: 1 – отвал огарков; 2 – погребенный почвенный слой; 3 – суглинок; 4 – глина; 5 – песок; 6 – гравий и галька; 7 – доломиты; 8 – изолинии величины водородного показателя водной вытяжки; 9 – уровень подземных вод: а – максимальный после образования водохранилища, б – до образования водохранилища; 10 – скважина: вверху – номер; залитая окружность – место отбора образца грунта; цифра – содержание мышьяка в водной вытяжке, мкг/л.

мощность огарков не превышает 2.0 м, существуют только 1–2 зоны. Общее положение зон хорошо подчеркивается рН-изолиниями (рис. 3).

Наиболее интенсивно процесс окисления сульфидов происходит в приповерхностном слое отвала, постепенно затухая на глубине 1.5–2.0 м. Одновременно здесь же сильному кислотному разложению подвергаются алюмосиликаты. Появление в растворе Ca, Mg и Al сопровождается увеличением рН до 3 и более единиц, что приводит к гидролизу сернокислого железа и к садке его гидроксида. Известно, что небольшое повышение рН провоцирует интенсивный гидролиз. По данным [6], гидролиз начинается с величины $\text{pH} \geq 3$. При этом его увеличение на единицу уменьшает активность ферро-ионов в 1000 раз, что создает чрезвычайно благоприятные условия для осаждения гидроксидов и сорбции на них микроэлементов. Таким образом, на рубеже 1.5–2.0 м формируется техногенный геохимический барьер сорбционно-го типа. Поскольку образование гидроксидов Fe, Al и Mn протекает последовательно при повышении рН, вероятнее всего, барьер имеет трехслойное строение. В этой связи становится понятным выпадение в интервале 2.0–6.0 м из доминантной группы элементов Al, утратившего подвижность

в околонеutralной среде, и перемещение Fe на последнее место (табл. 3).

На образованном техногенном сорбционном барьере происходит осаждение рудных химических элементов, особенно халькофильных, поступивших ранее в раствор в сульфатно-кислотной зоне. Для подтверждения геохимических преобразований в 2-метровой толще отвала рассмотрим результаты микроанализа вытяжек. В водной вытяжке по величине концентрации можно выделить 3 группы. Ураганными концентрациями, кратными ПДК_В, обладают Fe, Al, As, Cd, на долю которых приходится 96% общего содержания. Еще пять элементов (Mn, Zn, Cu, Be, Se) имеют концентрацию, равную $n-n \times 10$ ПДК_В. Концентрация остальных элементов не превышает 1–2 ПДК_В, снижаясь зачастую до предела обнаружения (ПО).

Средняя величина суммарной концентрации химических элементов превышает 16000 ПДК_В. Частные значения отличаются большой неоднородностью: отношение макс./мин. равно 15.5, что объясняется в основном положением точки опробования относительно границы, разделяющей сульфатно-кислотную и гидроксидную зоны.

Таблица 3. Суммарная концентрация микрокомпонентов, кратная ПДК_В в вытяжках и водных объектах

Объект		Интервал опробования, м	Вытяжка	Среднее значение		Содержание, ПДК _в			Основной элементный состав	Доля основных элементов в общем составе, %
				рН	SO ₄ ²⁻ , г/л	макс.	мин.	среднее		
Суглинки защитной зоны под отвалом фон	<2.0	H ₂ O	2.52	8.56	57700	3730	16422	Fe, As, Al, Cd	96.0	
		HCl	1.37	9.02	100860	18080	41920	As, Fe, Al, Cd	99.2	
	2.0–6.0	H ₂ O	6.87	4.55	409	296	319	As, Mn, Fe	98.5	
		HCl	5.84	3.44	10520	4970	7910	As, Fe, Al, Mn, Cd	99.8	
	<2.0	H ₂ O	7.39	3.42	3930	26	1057	Cd, Mn, Se	99.4	
		HCl	6.28	2.73	18218	157	4627	Cd, Mn, As, Be, Se	99.7	
	2.0–5.8	H ₂ O	7.90	1.03	39	4.7	15.6	Se, Al, As, Mn	91.7	
		HCl	5.93	1.01	548	6.4	94.5	Al, Fe, As, Cd	91.5	
	1.5–7.8	H ₂ O	8.15	0.25	21	5.9	12.2	Al, Fe, As	88.0	
		HCl	6.31	0.08	52	4.6	27.5	As, Al, Fe, Se	98.1	
	Подземные воды			7.34	0.157	5.76	1.30	2.05	Al, Fe, As, Cd	92.4
	Водохранилище			7.65	0.024	2.18	1.29	1.73	Al, Se, Fe, As	90.9
р. Черемшанка			7.58	0.14			13.5	As, Al, Fe, Se	89.7	

Таблица 4. Поэлементная концентрация в вытяжках из огарков

Вытяжка	Глубина, м	Среднее содержание элементов, ПДК _В							
		As	Fe	Al	Cd	Mn	Cu	Be	Se
Водная Солянокислая HCl/H ₂ O	<2.0	5115	7400	2740	720	170	80	68	48
		22400	14640	3500	830	270	87	83	76
		4.38	1.98	1.28	1.15	1.59	1.09	1.22	1.58
Водная Солянокислая HCl/H ₂ O	2.0–6.0	218	21	4	13	70	0.3	0.8	2.6
		6300	670	344	230	280	1.3	13	7
		28.9	31.9	86.0	17.7	4.0	4.33	16.2	2.69

В водной вытяжке в базовой группе доминирует Fe, что согласуется с минеральным составом огарков. Подчиненное значение As также вполне обоснованно. В солянокислой вытяжке средняя суммарная концентрация увеличилась в 2.55 раза, но величина отношения макс./мин. сократилась до 5.6. Различие между вытяжками обусловлено понижением pH солянокислой вытяжки до 1.37, что привело к растворению гидроксида железа, разрушению сорбционного барьера и переходу в раствор накопившихся на нем элементов доминантной группы. Чтобы убедиться в этом, достаточно обратиться к табл. 4.

В наибольшей степени возросла концентрация As, которая стала преобладающей. опережение Fe вполне закономерно, поскольку оно, в отличие

от мышьяка, накопительной функцией не обладает. Таким образом, в рассматриваемом интервале огарков существует мощный техногенный сорбционный барьер большой емкости, на котором осаждается практически весь ансамбль микроэлементов. Это подтверждается появлением в солянокислой вытяжке значимых количеств химических элементов, присутствующих в водной вытяжке лишь номинально (B, P, Ti, La, V, Cr, Y, Sb, Ce, Nd, Pb, Bi, V, Th). Расширение спектра отнюдь не изменило позицию доминантной группы, ее доля даже возросла до 99%.

Сорбционная активность химических элементов далеко не одинакова, что легко прослеживается по величине отношения HCl/H₂O, которое в группе из 8 элементов изменяется от 4.38 до 1.09.

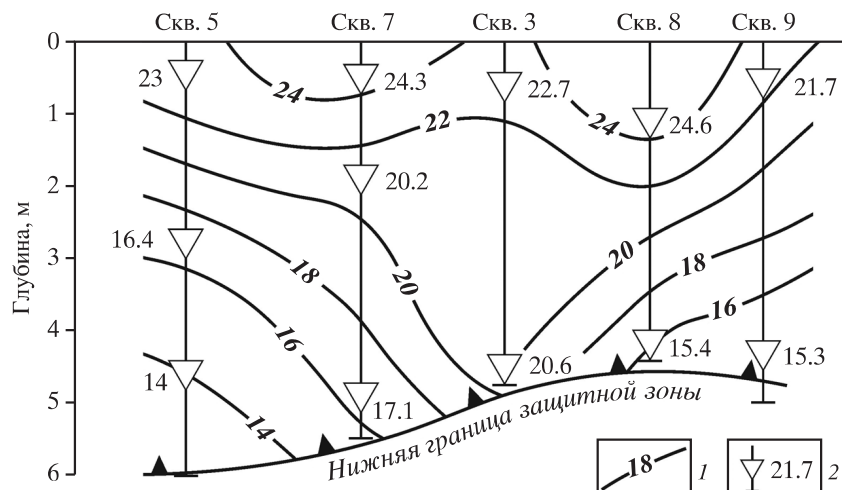


Рис. 4. Профиль естественной влажности грунтов защитной зоны подземных вод: 1 – изогипсы естественной влажности, %; 2 – место отбора пробы, цифра – естественная влажность, %.

Наибольшей активностью обладает As, что позволяет сделать заключение об относительной избирательности сорбционного барьера. Разумеется, возможно и возражение, заключающееся в том, что резкое увеличение количества мышьяка в солянокислой вытяжке связано с растворением сульфидов. Тогда бы следовало ожидать увеличения концентрации SO_4^{2-} . Но этого не произошло: в обеих вытяжках средние содержания сульфат-иона практически оказались равными: 10.0 и 10.6 г/л. Более того, в случае растворения сульфидов не произошло бы такого сильного отставания Fe от As. Таким образом, уже в интервале до 2.0 м происходит масштабное осаждение мышьяка.

По мере углубления в огарки в водной вытяжке резко снижается концентрация всех элементов микросостава. Средняя величина суммарной концентрации уменьшается в 51.5 раз, pH возрос почти до 7 единиц; произошло изменение доминантной группы и ее сокращение без уменьшения доли в вале (98%). Столь существенные изменения произошли в результате дальнейшего развития сорбционного процесса на Al-Fe-гидроксидном барьере. Это подтверждается почти полным исчезновением Fe и Al из водной вытяжки и существенным понижением концентрации других элементов. Одновременно происходит скачкообразный рост концентрации всех перечисленных элементов солянокислой вытяжки. При этом величина отношения $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ превысила таковую в интервале до 2.0 м весьма существенно: для As – в 6.6 раз; Fe – 16.1; Al – 67.2; Cd – 15.4; Be – 13.3 (см. табл. 4). Поинтервальное сопоставление вытяжек позволяет сделать вывод о громадной сорбционной потенции отвала огарков. Эффектив-

ность сорбционного барьера настолько высока, что к кровле защитной зоны микросостав техногенного потока оказывается сильно истощенным: изначальный потенциал уменьшился на 98%.

Защитная зона. Подземные воды под отвалом огарков защищены от проникновения остаточного техногенного потока слоем суглинков мощностью до 9.5 м (см. рис. 2). Суглинки состоят из глинистой (23%) и пылевой (72%) фракций, имеют твердую консистенцию и коэффициент фильтрации менее 0.001 м/сут. Естественная влажность грунтов в целом невысокая и снижается с глубиной от 24.6 до 12.8%. Наиболее увлажнен пограничный слой с огарками, представленный богато гумусированной погребенной почвой. Минимальная влажность на границе с русловой фацией отложений III надпойменной террасы может свидетельствовать о том, что подошва суглинистого слоя постоянно находится выше уровня подземных вод. Иными словами, при нормальном подпорном уровне водохранилища защитная зона не подтапливается даже в тех местах, где суглинки непосредственно залегают на песках (скв. 3; 9). Подобное распределение влажности свойственно лишь суглинкам, залегающим непосредственно под отвалом. Вне отвала влажность увеличивается с глубиной или остается постоянной. Разнонаправленность изменения влажности можно проследить, сопоставив фоновые и разведочные скважины. В скв. 7 (рис. 4) влажность с глубиной уменьшается с 24.3 до 17.1%, а в скв. 1 (фоновой) увеличивается с 20.4 до 23.7%. В скв. 9 снижение с 21.7 до 15.3%, тогда как в скв. 2 (фоновой) в кровле и подошве пласта суглинков влажность оказалась равной 19.8%.

Таблица 5. Микрокомпонентный комплекс в вытяжках из грунта защитной зоны подземных вод

Вытяжка	Глубина, м	Среднее содержание элементов, ПДК _В							
		As	Fe	Al	Cd	Mn	Cu	Be	Se
Водная	<2.0	1.15	1.0	0.23	466	342	0.6	0.8	9.33
Солянокислая		26.7	0.56	11.9	4833	1105	3.66	8.53	9.64
НСI/H ₂ O		23.2	0.56	51.7	10.4	3.23	6.10	10.7	1.03
Водная	2.0–5.8	1.95	1.29	5.37	0.72	0.96	0.12	0.11	6.0
Солянокислая		23.6	0.56	33.8	9.47	29.5	0.03	0.04	5.79
НСI/H ₂ O		12.1	0.43	6.29	13.2	30.7	4.0	0.36	0.96

Распределение влажности под отвалом, не зависящее от мощности огарков, и вне него означает, что условия увлажнения защитной зоны различны. Свободные от огарков суглинки обладают макропористостью и удовлетворительной для данного типа грунта водопроницаемостью, о чем свидетельствуют монотонная бурая окраска и достаточно свободное проникновение азота в предельной степени окисления в основной водоносный горизонт (см. рис. 1). В подотвальном фрагменте защитной зоны сформировалась восстановительная обстановка: суглинки частично приобрели зеленоватую окраску. И если за пределами отвала окислительно-восстановительный потенциал подземных вод не выходит за рамки $+365 \div +384$ мВ, то в 20 м от него вода в песчаном слое имеет $E_h = +238$ мВ. Восстановительная обстановка и снижение влажности с глубиной означают ухудшение фильтрационных свойств защитной зоны под отвалом. Причины этому – слабая проницаемость огарков и гипсообразование в суглинках, особенно в верхнем 2-метровом слое. В водной вытяжке, состав которой сугубо сульфатный кальциевый, среднее содержание SO_4^{2-} равно 3.42 г/л (см. табл. 3), что сопоставимо с вытяжкой из огарков интервала 2.0–6.0 м. Карбонатный компонент в суглинках замещался гипсом с увеличением объема, что и привело к уменьшению проницаемости. Гипсообразование с глубиной замедляется, но не прекращается: содержание SO_4^{2-} в вытяжках из интервала 2.0–5.8 м не менее 1.0 г/л, тогда как для фоновой области всего 0.25 г/л.

В защитной зоне продолжается глубокая деградация водорастворимого микрокомпонентного комплекса, который до глубины 2.0 м уменьшился по сравнению с пограничным слоем огарков в 11.4 раза, а в интервале 2.0–5.8 м – в 63 раза (см. табл. 3). Иммобилизационный процесс в защитной зоне весьма энергичен, особенно для мышьяка, кадмия, марганца, но почти не затрагивает селен. С увеличением pH до 8 и более почти ис-

чезают As, Al, Cd, Cu, Be. Подвижным остается лишь селен (табл. 5).

Уход из жидкой фазы подтверждается относительно высокой концентрацией химических элементов в солянокислой вытяжке: отношение HCl/H₂O достигает 30–50. В защитной зоне переход водорастворимого микрокомплекса в закрепленное состояние связан с карбонатным геохимическим барьером естественного происхождения и техногенным сорбционным, преимущественно на гидроксиде марганца.

Достаточно указать на высокое значение pH водной вытяжки (7.4–7.9), а также солянокислой (5.9–6.3), чтобы убедиться в значимости щелочного резерва, признаки истощения которого отсутствуют. Именно по этой причине в интервале 2.0–5.8 м количество водорастворимых As, Cd, Mn уменьшается соответственно до 2, 0.7 и 1 ПДК_В. Повышенной остается лишь концентрация Al (высокое pH) и Se – 5.4 и 6.0 ПДК_В соответственно.

Таким образом, совокупное влияние мощности техногенных и естественных грунтов, техногенных и природных геохимических барьеров, а также редукция фильтрационных свойств, обусловленных гипсообразованием, привели к тому, что в процессе нисходящего движения водорастворимого микрокомплекса происходит его масштабная иммобилизация: средняя суммарная концентрация водорастворимой части снижается с 16422 до 15.6 ПДК_В, т.е. приближается к фоновому уровню (12.2 ПДК_В) (см. табл. 3). При этом важно подчеркнуть, что содержание “главного токсиканта” – As – уменьшилось с 5115 до 2 ПДК_В.

Что же касается поверхностных водных объектов, то их отклик на эмиссионную активность отвала не превышает фоновый уровень (табл. 6). Присутствие в водохранилище и подземных водах приоритетных токсикантов (As, Cd, Be, Se) отнюдь не означает, что источником является исключитель-

Таблица 6. Микросостав водных объектов

Объект	Среднее содержание элементов, ПДК _в							
	As	Fe	Al	Cd	Mn	Cu	Be	Se
Подземные воды	0.4	0.46	1.16	0.21	0.04	0.003	0.04	<ПО
Водохранилище	0.1	0.20	0.75	0.04	0.06	0.003	0.04	0.50
Р. Черемшанка	9.2	1.47	1.79	0.13	0.22	0.01	0.06	0.62

но и непосредственно отвал. Во-первых, в Свирске имеются и другие источники загрязнения (заводы “Востсибэлемент”, “Автоспецоборудование”, ремонтно-механический). Во-вторых, основная часть загрязняющих веществ в водохранилище имеет транзитное происхождение. Кстати, отметим, что количество As в воде Ангары по всей ее ширине, начиная с Иркутска и до 3 км ниже выпуска стоков “Востсибэлемента”, увеличивается временами до 3.4–5.7 мкг/л. И только в р. Черемшанке количество As достигает 9.2 ПДК_в. Аномалия, обнаруженная на устьевом участке, заслуживает особого внимания в силу следующих причин.

По данным снегохимической и почвохимической съемок [6], установлено широкое распространение загрязнения мышьяком с максимумом на площадке размещения отвала огарков. В окаймляющей отвал 200–300-метровой полосе концентрация As в гумусовом слое мощностью 6 см достигает 220 мг/кг. Но уже на глубине 20–30 см и на удалении 200–300 м наблюдается снижение до 20 мкг/кг. Во всех случаях водорастворимая часть As не превышает 0.002%. Высокий горизонтальный градиент снижения концентрации свидетельствует об узколокальном проявлении гидрогенного рассеяния. В жидкой фазе снега содержание As достигает 6 мкг/л. Авторы исследования считают, что рассеяние мышьяка по Свирску и ближайшим окрестностям связано с ветровой дефляцией. Этому процессу препятствует поверхностная корка отвала, состоящая из сцементированных гидроксидом железа огарков. Более того, гидрогенное рассеяние и дефляция не могут быть причиной загрязнения мышьяком р. Черемшанки: она находится в 1.6 км от отвала и с подветренной стороны господствующих северо-западных ветров.

Ситуацию можно прояснить, если обратиться к истории изучения отвала. Пионерное исследование, выполненное в 1990 г., принадлежало институту “Гинцветмет”. В рекомендациях отмечалось, что огарки не представляют экологической опасности и могут быть использованы для отсыпки и ремонта автомобильных и железных дорог, равно как и иных земляных работ. Не исключено, что рекомендация была инициирована заказчиком — заводом

“Востсибэлемент”, имеющим хорошо развитую транспортную инфраструктуру. Так или иначе, но с начала 1990-х гг., а возможно, и намного ранее, началась довольно активная разработка отвала, и именно в той его части, где содержание As максимальное. Достаточно взгляда на конфигурацию отвала (см. рис. 2), чтобы убедиться, что вывозке подвергся лишь 2-метровый слой. Рукотворное рассеяние огарков при отсутствии пылеподавления на дорогах привело к площадному загрязнению почвенного и снежного покровов. Снегоуборка, приуроченная главным образом к транспортным коридорам, складировалась в отработанном каменном карьере на правобережном устьевом участке р. Черемшанки, что и привело к ее загрязнению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в условиях атмосферного увлажнения и свободного доступа воздуха в отвале огарков протекает интенсивная трансформация нерастворимых сульфидов в хорошо растворимые сульфаты. Этому процессу благоприятствует гранулометрический состав отвальной массы и высокотемпературная обработка концентрата. Насыщенность пиритом настолько высока, что при его окислении образуются сульфатные железистые растворы с минерализацией до 50 г/л и величиной водородного показателя, равной двум единицам. В этих условиях алюмосиликатная часть отвальной массы подвергается кислотному разложению с переходом в раствор щелочно-земельных металлов. Постепенное повышение pH по мере углубления в отвал стимулирует гидролиз сернокислого железа с последующим образованием гидроксидов железа, алюминия и марганца. В результате в толще огарков образуется стратифицированный техногенный геохимический сорбционный барьер, на котором происходит эффективное осаждение микрокомплекса. Параллельно этому процессу идет образование гипса, существенно снижающего водопроницаемость огарков.

Изъятие просочившейся влаги на образование гидроксидов и гипса и общее ухудшение прони-

цаемости отвала не только сильно тормозит нисходящее продвижение фронта водорастворимого микрокомплекса. Существенно то, что носителем вместо гравитационной становится гигроскопичная и капиллярная влага. Недостаток гравитационной влаги привел к полному осушению отвала и отсутствию подотвальных вод.

Медленное продвижение фронта водорастворимого микрокомплекса и эффективная иммобилизационная функция сорбционных геохимических барьеров большой емкости обеспечили самоконсервацию источника загрязнения почти в полном объеме. Участие естественного геохимического барьера защитной зоны (щелочно-карбонатного), емкость которого использована незначительно, завершило процесс самоконсервации: содержание водорастворимого мышьяка в подошве защитной зоны и подземных водах находится на уровне естественного фона.

Таким образом, отвал огарков в условиях длительного (78 лет) неизолированного хранения непосредственно не нанес окружающей среде сколько-нибудь существенного ущерба. С признанием этого факта сразу же возникают альтернативные решения, связанные с судьбой отвала. Существуют два варианта локализации отвала. Первый из них – изоляция без эвакуации. В этом случае отвалу придается компактная форма с минимальной поверхностью, которая гидроизолируется, биорекультивируется и ограждается от несанкционированного доступа. Преимущества варианта очевидны: низкие удельные затраты, экологическая безупречность, действенный административный и общественный контроль.

Разработчики проекта проигнорировали результаты исследований и предпочли эвакуационный вариант. В действительности же эвакуация отвала отнюдь не оздоровит экологическую обстановку в Свирске, так как определяется она не отвалом, а огарками, рассеянными по городу и его окрестностям. По приближенной оценке, из места постоянного хранения их вывезено 150 тыс. т. Огарки доставлены на отработанный участок “Северный-5” Черемховского угольного разреза, расположенный в 22 км от Свирска, чем создан новый источник загрязнения. При этом его экологическая опасность возросла: перемешивание и взрывление огарков ускоряет процесс окисления сульфидов, разрушая техногенные геохимические барьеры. Следует указать на еще одно немаловажное обстоятельство: надежность охраны огарков на новом месте. Вряд ли она окажется эффективной в отработанном карьере. Наконец, не следует сбрасывать со счетов реальную воз-

можность загрязнения подземных вод основного эксплуатационного горизонта, поскольку место захоронения размещается в области его питания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астраханцев В.И., Пальшин Г.Б. О стоке Ангары на участке Пашки – Братск // Тр. II сов. по подзем. водам и инженер. геологии Восточной Сибири. Вып. 1. Иркутск, 1959. С. 114–125.
2. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высш. школа, 1988. 328 с.
3. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 667 с.
4. Листова Л.П., Бондаренко Г.П. Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. М.: Наука, 1969. 179 с.
5. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б.П. Никольского. М.–Л.: Химия, 1965. 1005 с.
6. Экогеохимия городов Восточной Сибири / И.С. Ломоносов [и др.]. Якутск: ИМЗ СО РАН, 1993. 108 с.

REFERENCES

1. Astrakhansev, V.I., and Pal'shin, G.B. About the Angara runoff on a plot Pashki–Bratsk. *Trudy II soveshchaniya po podzemnym vodam i inzhenernoi geologii Vostochnoi Sibiri* [Proc. of the Workshop on Groundwater and Engineering Geology of the Eastern Siberia], issue 1. Irkutsk, 1959, pp. 114–125 (in Russian).
2. Glazovskaya, M.A. *Geokhimiya prirodnykh i tekhnogennykh landshaftov SSSR* [Geochemistry of natural and technogenic landscapes of the USSR]. Moscow, Vyssh. shkola Publ., 1988. 328 p. (in Russian).
3. Krainov, S.R., Ryzhenko, B.N., and Shvets, V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, Nauka Publ., 2004. 667 p. (in Russian).
4. Listova, L.P. and Bondarenko, G.P. *Rastvorenie sulfidov svintsy, tsinka i medi v oksiditel'nykh usloviyakh* [Dissolution of lead, zinc and copper sulfides under oxidizing conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1969. 179 p. (in Russian).
5. *Spravochnik khimika. Tom 3. Khimicheskoe ravновесие i kinetika, svoystva rastvorov, elektrodnye protsessy* [Chemist's reference. Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics, properties of solutions, and electrode processes]. Nikol'skii, B.P., Ed. Moscow–Leningrad, Khimiya Publ., 1965. 1005 p. (in Russian).
6. *Ekogeokhimiya gorodov Vostochnoi Sibiri* [Ecogeochemistry of the Eastern Siberia towns]. Lomonosov et al., Yakutsk, Inst. merzlotovedeniya SO RAN Publ., 1993. 108 p. (in Russian).

SVIRSKY DAMP OF ARSENOPYRITE CONCENTRATE AND ITS IMPACT ON WATER BODIES

B. M. Shenkman

*Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch, Russian Academy
of Sciences, ul. Lermontova 128, Irkutsk, 664033 Russia.*

E-mail: bshenk@crust.irk.ru

Svirsky waste dump of arsenic production (the Irkutsk region), operating since 1934, is situated on the left bank of Bratsk water reservoir. Its area and volume are 1.4 ha and 43800 m³, respectively. The dump contains 1.2% arsenopyrite and shows a high arsenic contamination. In general, the mineral composition of dump comprises 67% iron hydroxide and sulfate, up to 22% aluminosilicates, and 14% gypsum. The dump basement is composed of deluvial loam of up to 9.5 m thick, overlying flooded gravel-sandy and gravel deposits (up to 10 m thick). The bedrock is represented by watered karstified limestone.

Lithochemical studies carried out in the early 1990s showed the deep penetration of microtoxics to the groundwater protection zone. This fact suggests the complete exhaustion of the protective function of loamy layer, especially with respect to arsenic. However, the data obtained previously seemed insufficient to substantiate the waste disposal method. In 2007, additional dump studies were performed, surface- and groundwater having been studied for the first time.

Eighteen boreholes cut down the full thickness of dump and groundwater protection layer. Moisture, particle-size distribution, and filtration coefficient of protection zone soils were studied on monoliths. The soil was sampled at certain depth intervals, and the aqueous and hydrochloric acid extracts were analyzed. Macro- and microcomposition of surface- and groundwater samples was studied.

The pH in aqueous extracts was found to increase with the dump depth from 1.5 to 7. The total and micro-component composition show the same trend. Up to a depth of 1–2 m, ferrous sulfate waters predominate, and all trace microcomponents involving mainly Fe, Mn, Al, As, Ca, and Mg have the maximum concentrations in that zone. As pH increases, the content of all microcomponents (especially Fe, Mn, and Al) decreases rapidly, which indicates their hydrolysis resulting in the formation of Fe, Mn, and Al hydroxides. These compounds form a three-layer adsorption technogenic barrier, where all microcomponents except selenium are deposited. Contamination is completely removed in a 1-m-deep upper protection layer with pH 8 at the carbonate-alkaline barrier. The dump exerts no effect on groundwater and Bratsk reservoir, because the concentration of all elements including As does not exceed the natural background.

Reproduction of the water-soluble toxicant forms can be prevented by dump isolation from the atmospheric moisture. Taking into account the existence of two geochemical barriers favoring the dump self-conservation, the dump reclamation method without waste removal is preferable.

Keywords: *As, Cd, Be, Se technogenic anomalies; protection zone; technogenic adsorption barriers; gypsum formation; self-preservation of anomalies; invulnerability of water bodies.*