

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 550.4.504,556.3

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА УСИНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ МАРГАНЦЕВЫХ РУД ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ

© 2018 г. О. А. Лиманцева<sup>1,\*</sup>, Б. Н. Рыженко<sup>1</sup>, Е. В. Черкасова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: wri-lab@geokhi.ru

Поступила в редакцию 29.09.2017 г.

После исправления 30.01.2018 г.

Выполнено термодинамическое компьютерное моделирование системы “породы месторождения Усинское–вода–газы атмосферы”. Физико-химические расчеты проводились на программном комплексе HCh (Ю.В. Шваров, МГУ). На базе детального анализа геолого-гидрогеологических условий создана гидрогеохимическая модель месторождения, позволившая просчитать варианты отработки месторождения открытым способом. Показано, что естественное разрушение природной рудной массы приводит к загрязнению поверхностных и подземных вод, находящихся в контакте с породами месторождения. Установлена обратная зависимость между концентрацией марганца в водной фазе и водообменом, имитированным в модели отношением реагирующих масс породы и воды.

**Ключевые слова:** месторождение марганцевых руд, загрязнение природных вод, термодинамическое моделирование, гидрогеохимическая система, прогноз

DOI: 10.1134/S0869780318040051

### ВВЕДЕНИЕ

Усинское месторождение марганцевых руд расположено в Кемеровской обл. в 60-ти км к северо-востоку от г. Междуреченск, в бассейне р. Усы и ее притоков рр. Белой Усы и Тумуяса. Месторождение открыто в 1939 г., разведка проводилась в 1940–1943 гг. и послевоенное время. Общие запасы руды – 100 млн т.

В 2005 г. ЗАО “ЧЕК-СУ” была выдана лицензия на добычу марганцевых руд на Усинском месторождении, предусматривающая разработку технико-экономического обоснования кондиций и пересчет запасов. В последующее время под влиянием общественного мнения (местных жителей) возник вопрос о ликвидации выданной лицензии по причине предполагаемой экологической опасности разработки Усинского месторождения. Противоречие между интересами разных групп граждан, проживающих в регионах разработки месторождений твердых полезных ископаемых, возникает довольно часто и фундаментальная наука, в силу объективности ее законов, может быть независимым и авторитетным арбитром в возникшем споре.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Усинское месторождение довольно разносторонне и тщательно изучено [5]. Месторождение наиболее крупное в пределах Кузнецкого Алатау и наиболее изученное как в отношении геологического строения, так и с позиции минералогии и геохимии рудного вещества. Марганцевые руды приурочены к отложениям нижнего кембрия, по возрасту соотносятся с устькундатской свитой Кузнецкого Алатау, а в стратиграфическом отношении соответствуют алданскому ярусу.

Месторождение приурочено к западному крылу крупной синклиальной структуры и залегает среди пород кембрийского возраста, представленных известняками, доломитизированными известняками и доломитами. Рудоносная толща представляет собой тесное переслаивание карбонатных и кремнисто-карбонатных пород, содержащих марганец в различной концентрации. Первичные карбонатные руды представлены пластообразными и линзообразными крутопадающими телами субмеридионального простирания, сложенными перемежающимися слоями различных по составу марганцевых руд и безрудных пород. В качестве прослоев присутствуют доломитизированные известняки, кремнистые и угле-

родисто-кремнистые сланцы, пепловые туфы, кремни, спонголиты.

В районе месторождения развита кора выветривания, нижняя граница которой весьма извилиста, резко опускается в блоках с повышенной трещиноватостью и вдоль зон дробления, а также сильно колеблется в зависимости от стойкости различных руд и пород к выветриванию. Мощность зоны достигает 135 м.

Руды представлены двумя генетическими типами: первичными карбонатными и окисленными. Переходный тип руд встречается в виде мало-мощной каймы вблизи выходов первичных руд на поверхность. Рудный горизонт состоит из пластов карбонатных и хлорит-карбонатных марганцевых руд. По составу руды родохрозитовые, известняково-родохрозитовые и хлорит-родохрозитовые. Оксидные руды зоны гипергенеза приурочены к крупным тектоническим разломам и сложены псиломелановыми, пиролюзитовыми и вернадитовыми разностями. Межрудные прослои представлены ритмично-слоистыми родохрозит-известняковыми песчаниками и алевролитами, брекчиями известняков с карбонатно-кремнистым цементом.

В отношении минерального состава, первичные руды состоят из родохрозита  $MnCO_3$ , железисто-марганцовистого доломита  $(Ca, Mg, Fe, Mn)CO_3$ , анкерита  $(Ca, Fe, Mn)CO_3$ , манганокальцита-кутнагорита  $(Ca, Mn)CO_3$  (до 20%), небольших примесей силикатных минералов марганца, хлорита (до 10%), кремнистых минералов, сульфидов железа и фосфорита. По количественному соотношению минералов выделяются родохрозитовые, хлорит-родохрозитовые, известняково-родохрозитовые, кутнагорит-родохрозитовые, анкерит-сидерит-родохрозитовые руды и марганцовистые известняки.

Окисленные руды состоят преимущественно из псиломелана  $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$  (до 60%), вернадита  $MnO_2 \cdot nH_2O$  (до 40%), пиролюзита  $MnO_2$  (4–6%), гидроокислов железа (до 16%) и кремнистых минералов (до 15%), хлорита (до 4%). Псиломелановые руды образуются при окислении родохрозитовых руд. Вернадитовые руды образуются при окислении манганокальциевых и кремнистых руд и марганцовистых известняков, представляют собой красновато-бурые рыхлые массы или плотные агрегаты, сцементированные кремнистыми минералами или гидрооксидами железа. Пиролюзитовые руды, отличающиеся мелкозернистым отчетливо кристаллическим строением, образовались путем переотложения марганца водными растворами из других типов руд. Спектральным анализом установлено содержание сопутствующих элементов в концентрациях, составляющих сотые-десятитысячные доли процентов: Ba, Zn, Co, Ni, Cu и др. [6].

Изучение распределения компонентов и связей между ними методами математической статистики показало наличие отрицательных корреляционных связей между марганцем, с одной стороны, и кремнеземом и кальцием — с другой, а также значимых положительных корреляционных связей между железом и фосфором.

Распределение марганца в первичных рудах близко к равномерному, вариационные кривые распределения имеют бимодальный характер, подтверждая нахождение этого элемента в двух минеральных фазах: родохрозите и марганцовистом кальците.

Подробная характеристика минералогии изложена в диссертации Е.Г. Ожогойной [6] и других работах сотрудников ВИМСа им. Н.М. Федоровского, которые разрабатывали технологию обогащения руд Усинского месторождения. Состав карбонатных и окисленных руд, их суммарных концентратов и хвостов представлены в табл. 1. Указанный химический состав пересчитан авторами на минеральный (табл. 2).

Генезис Усинского месторождения обсуждается в работе [5]. Основные закономерности распределения химических элементов позволили сделать вывод о формировании диагенетических карбонатов марганца в мелководном бассейне седиментации. Существует предположение и о вулканогенно-осадочном и гидротермально-осадочном происхождении руд этого месторождения. Изотопно-геохимические исследования позволяют предположить метасоматическое происхождение руд в результате привноса в исходно-осадочную карбонатную толщу марганецсодержащих углекислых флюидов.

#### ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С позиции гидрогеологического районирования изучаемая территория приурочена к району распространения бассейнов трещинных вод южной части Кузнецкого Алатау (западный склон) Алтае-Саянской гидрогеологической области. В геологической литературе южную часть Кузнецкого Алатау принято выделять в особую горную область — Горную Шорию [2]. В геоморфологическом отношении территория месторождения относится к резко расчлененному среднегорью с абсолютными отметками 900–2000 м (по Занину Г.В., Земцову А.А., Краснову И.И. и др. [3]). Непосредственно в районе исследования находится Саргаинский хребет с абсолютными отметками 730–800 м, крутизна его склонов составляет от 10 до 45 градусов.

Климат района резко континентальный с продолжительной холодной зимой, коротким жарким летом и большой изменчивостью метеороло-

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) карбонатной и окисленной руд, суммарных концентратов и хвостов, принятый для моделирования (по материалам [6])

Элементы и окислы	Карбонатная руда			Окисленная руда		
	Исходная руда	Суммарный концентрат	Суммарные хвосты	Исходная руда	Суммарный концентрат	Общие хвосты
Mn	19.230	26.960	9.660	24.370	35.20	11.880
P	0.152	0.154	0.150	0.235	0.220	0.256
Fe	4.920	3.530	6.640	8.260	10.890	5.080
MnO	24.830	34.770	12.780	1.080	1.070	1.090
MnO <sub>2</sub>	—	—	—	36.680	54.220	15.280
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.350	0.350	0.340	0.540	0.500	0.590
FeO	5.040	3.350	6.800	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.420	1.000	1.940	11.510	15.520	7.000
SiO <sub>2</sub>	17.440	12.830	23.260	25.540	13.060	40.100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.020	1.400	2.820	3.360	1.890	5.050
CaO	18.180	13.880	23.720	5.600	2.370	9.360
MgO	3.180	2.930	3.800	1.440	1.510	1.340
BaO	0.160	0.160	0.170	0.150	0.200	0.140
TiO <sub>2</sub>	0.170	0.110	0.260	0.170	0.140	0.180
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0.800	0.310	1.460	0.200	0.200	0.200
S	0.960	0.930	1.010	0.110	0.810	0.200
SO <sub>3</sub>	2.400	2.330	2.530	0.290	0.210	0.530
ППП	24.010	27.350	20.020	13.440	8.900	18.250
CO <sub>2</sub>	23.570	26.900	20.280	4.310	2.690	5.890
Сумма	100.000		100.000	100.000	100.610	100.110

Примечание: ППП – потери при прокаливании.

гических условий, прежде всего температуры воздуха в течение суток, месяца, года (средняя температура в январе –16, в июле +9). Отрицательные температуры с ноября по март. Среднегодовое количество осадков по разным источникам составляет от 500 до 600 мм/год. Причем осадков летом выпадает в 5–10 раз больше, чем зимой.

Гидрогеологические особенности территории определяются геоморфологическим строением и гипсометрическим положением речных бассейнов. Чем выше водосбор – тем больше поверхностный сток. Среднегодовой модуль стока в целом для Кузнецкого Алатау достигает 44,9 л/с·км<sup>2</sup>. Согласно карте модулей поверхностного стока (авторы Колдомасов Л.Н. и Турханович Е.М. [3]) на месторождении модуль составляет ~30 л/с·км<sup>2</sup>. Подземный сток в пределах гидрогеологического массива контролируется бассейном р. Усы.

Усинское месторождение в гидрогеологическом отношении находится в пределах Кузнецко-Алатауского гидрогеологического массива. В исследуемом районе выделяются два водоносных комплекса (ВК): ВК карстово-трещинных пород протерозоя и палеозоя и ВК рыхлых аллювиаль-

ных (на склонах – элювиально-делювиальных, коллювиальных и делювиально-коллювиальных) четвертичных отложений. Мощность последнего от первых метров до 10 и реже 15 м, его состав суглинисто-глинистый с большим включением щебня. Водообильность горизонта весьма низкая.

Особенность ВК карстово-трещинных пород протерозоя и палеозоя заключается в значительном колебании уровня подземных вод – до 30 м на водоразделах, спадающем до 2 м в областях дренирования. Неоднородность подземного стока обусловлена разной интенсивностью трещиноватости и закарстованности пород. Глубина залегания уровня подземных вод изменяется от первых метров в долинах рек до нескольких десятков метров на склонах и водоразделах. Удельные дебиты изменяются от 0,2 до 6,8 л/с при понижениях до 10 м. Расходы родников характеризуют породы как весьма водообильные, их дебиты составляют 5–10 л/с. Питание водоносного комплекса инфильтрационное. Разгрузка идет в местную гидрографическую сеть – р. Уса. Представленные характеристики свидетельствуют о весьма активном водообмене на рассматриваемом объекте.

**Таблица 2.** Минеральный состав (мас. %) карбонатной и окисленной руд, суммарных концентратов и хвостов, принятый для моделирования

Минералы	Карбонатная руда			Окисленная руда		
	Исходная руда	Суммарный концентрат	Суммарные хвосты	Исходная руда	Суммарный концентрат	Общие хвосты
MnCO <sub>3</sub>	28.63	45.14	10.26	1.37	1.46	4.24
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	2.36	7.15	–
MnO <sub>2</sub>	–	–	–	36.41	46.21	14.79
MnSiO <sub>3</sub>	12.01	10.52	10.84	–	–	–
Ангидрит	–	–	–	–	–	1.66
Апатит	0.80	0.80	0.77	1.34	1.17	1.51
Барит	0.24	0.24	0.25	0.24	0.30	0.23
Кальцит	27.26	19.73	35.11	1.59	–	11.61
Доломит	–	–	–	6.94	2.22	8.48
Клинохлор	3.85	3.03	4.28	–	–	–
Гиббсит	–	–	–	–	–	7.41
Гипс	3.79	4.67	4.69	0.72	0.10	–
Гематит	3.23	2.51	3.32	12.13	21.09	7.58
Магнезит	–	–	–	–	2.02	–
Микроклин	–	–	–	0.39	0.44	–
Мусковит	–	–	–	–	–	0.92
Парагонит	–	–	–	–	–	0.68
Пирит	1.80	1.65	1.90	–	–	–
Рибекит	5.66	2.24	10.52	–	–	–
Рутил	0.17	0.11	0.25	0.18	0.14	0.20
Сапонит-К	5.52	3.37	1.51	–	–	–
Сапонит-Са	–	2.20	5.14	–	–	–
Стильбит	7.07	3.82	11.17	23.98	12.42	–
Кварц	–	–	–	12.35	5.28	42.70

Гидрогеологические исследования показали значительную обводненность месторождения ниже отметок р. Усы. Макрокомпонентный состав речных поверхностных и подземных вод месторождения, циркулирующих в известняках, сланцах, рудном теле, отложениях пестроцветной толщи, достаточно сходен. Обычная минерализация этих вод 200–250 мг/л. В слабо трещиноватых породах минерализация вод возрастает до 350 мг/л. По гидрохимическому типу среди изученных вод можно выделить бикарбонатные, хлоридно-бикарбонатные и сульфатно-бикарбонатные. Аналитическими исследованиями установлены следующие вариации содержаний макрокомпонентов (мг/л): HCO<sub>3</sub> – 80–120, SO<sub>4</sub> – 0.2–5, Cl – 2–15, Ca – 35–75, Mg – 2–10, Na – 6–12, K – 0.6–1.5, SiO<sub>2</sub> – 5, pH – 7.38–7.48, БПК – 1–2.5. CO<sub>2</sub>(св.) находится в пределах 5 мг/л. Содержания микрокомпонентов в речной воде составляют менее, чем (мг/л): CN – 0.005, Al – 0.02, Fe – 0.05, Mn – 0.03, Cd – 0.005, Cu – 0.001, Mo – 0.025, As – 0.002,

Ni – 0.001, Hg – 0.00005, Pb – 0.001, Cr – 0.003, Zn – 0.01, F – 0.07, NO<sub>3</sub> – 0.01, NO<sub>2</sub> – 0.003, HPO<sub>4</sub> – 0.02.

Химический состав подземных вод (мг/л):

– на глубине 0.5 м pH 6.86, Na+K – 1.38, Ca – 14.0, Mg – 2.07, Cl – 1.42, SO<sub>4</sub> – 0.48, HCO<sub>3</sub> – 53.07, NO<sub>3</sub> – 0.62;

– на глубине 2.0 м pH 6.06, Na+K – 3.45, Mg – 2.92, Fe – 0.30, Cl – 6.63, HCO<sub>3</sub> – 13.42, CO<sub>2</sub>(св.) – 5.23.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время Усинское месторождение представляет интерес как рудный объект, разработка которого требует оценки воздействия на окружающую среду. Для этого, опираясь на накопленный опыт, можно и целесообразно применить методику термодинамического [8] и равно-

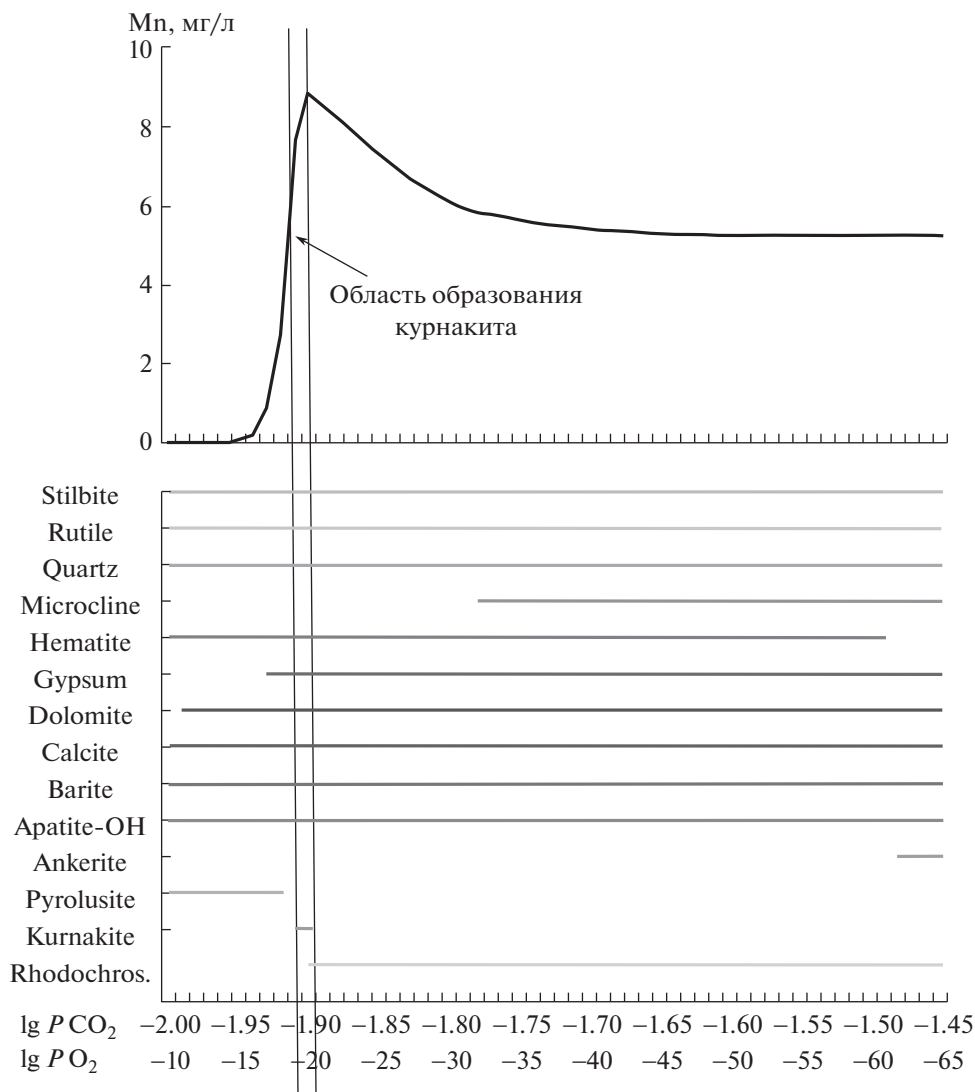


Рис. 1. Концентрация Mn(aq) и минеральная ассоциация в зоне окисления родохрозитовой руды.

весно-кинетического компьютерного моделирования.

Использование метода равновесного компьютерного моделирования (и его расширение до равновесно-кинетического) для количественной оценки протекания гидрогеохимических процессов опирается на закономерности фундаментальной гидрогеохимии [4], согласно которым формирование химического состава природных вод в земной коре определяется гидрогеологическими ситуациями, отражающими сложившиеся физико-химические характеристики изучаемого объекта:

- количественное отношение между массами взаимодействующих пород и вод (R/W),
- открытость (закрытость) гидрогеохимической системы по CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>,
- химический и минеральный состав пород, с которыми контактирует и взаимодействует вода,

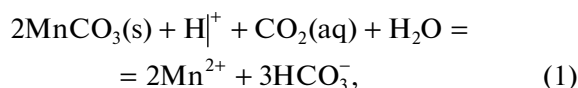
– температура-давление существования рассматриваемой системы “вода–порода–газы”.

Петрохимический тип породы влияет на состав водной фазы через скорость растворения минералов породы, особенно минералов-носителей летучих. Влияние гетерогенных и гомогенных процессов на баланс масс системы учитывается через их скорости.

Для экологической оценки ситуации наиболее значимый показатель всего процесса – концентрация марганца в водном растворе, выходящем из рудной толщи. Таким образом, конкретная задача сводилась к расчету состояния системы “вода–порода–газы (углекислота+кислород)” при заданной температуре и общем давлении 1 бар. В качестве переменных параметров рассматривались отношения R/W, парциальные давления углекислоты и кислорода (рис. 1), поскольку на устойчивость рудных минералов влияют и угле-

кислота, и кислород атмосферы. При моделировании использовались следующие значения энергии Гиббса минералов марганца (Дж/моль): курнакит ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) –  $-881069$ ; пиролюзит ( $\text{MnO}_2$ ) –  $-465138$ ; родохрозит ( $\text{MnCO}_3$ ) –  $-817274$ .

Простейшее описание процесса растворения карбоната  $\text{MnCO}_3(\text{s})$  можно представить как реакцию



$$K_1 = [\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{HCO}_3^-]^3 / [\text{CO}_2(\text{aq})] \cdot [\text{H}^+],$$

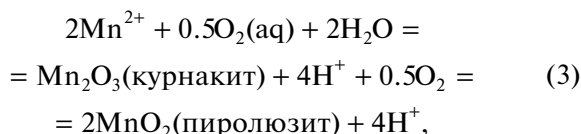
где в квадратных скобках – концентрации соответствующих водорастворенных частиц.

Как видно из уравнений (1), рост концентрации растворенной углекислоты и снижение pH благоприятствуют повышению концентраций  $\text{Mn}(\text{aq})$ .

Подставив в уравнения (1) выражение для  $[\text{HCO}_3^-] = K_{\text{yr}}[\text{CO}_2(\text{aq})]/[\text{H}^+]$ , где  $K_{\text{yr}}$  – константа ионизации угольной кислоты по первой ступени, получим возможность для вычисления концентрации  $[\text{Mn}^{2+}]$  над осадком карбоната марганца.

$$[\text{Mn}^{2+}] = K_1^{0.5} K_{\text{yr}}^{-1.5} [\text{H}^+]^2 [\text{CO}_2]^{-1}. \quad (2)$$

Процесс окисления  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  описывается уравнением



где оксид  $\text{Mn}^{3+}$  является промежуточным продуктом окисления марганца.

При лабораторных и натуральных экспериментах установлена фаза  $\beta\text{-MnOON}$  при  $6^\circ\text{C}$ .

Уравнения (1–3) дают представление о направленности процессов, но их совместное действие можно оценить количественно только компьютерным моделированием системы “породы месторождения–вода–углекислота”.

#### *Термодинамическая модель*

Усинское марганцевое месторождение можно рассматривать как систему “вода–порода–газ” физически и термодинамически открытую к кислороду и углекислому газу атмосферы. В ниже представленных результатах моделирования под термином “порода” выступает рудоносная толща, представленная перемежающимися марганцовистыми известняками и сланцами состава “исходная руда” (см. табл. 1, 2). Рудоносная толща промывается мало минерализованной водой, состав которой формируется при взаимодействии

дождевых и талых вод. При составлении списка потенциальных минеральных фаз было принято во внимание, что подрудная толща (породы венда) представлена доломитами, брекчией доломитов и кремней, сцементированных известняково-доломитовой массой, в толще встречаются битуминозные (черные) известняки и на флангах интрузивные породы (диориты, лабрадорские порфириты). Парциальные давления  $\text{O}_2(\text{r})$  и  $\text{CO}_2(\text{r})$ , задаваемые при моделировании, брались с учетом наличия в разрезе зоны выветривания.

Для выполнения моделирования геохимических процессов, протекающих на Усинском месторождении, была создана система, описывающая объект исследования 16-ю химическими элементами (Al–Ba–C–Ca–Cl–Fe–H–K–Mg–Mn–Na–O–P–S–Si–Ti), 60-ю потенциальными фазами (минералами и индивидуальными твердыми веществами) и 65-ю простыми и комплексными частицами в водном растворе. Были приняты во внимание следующие химические реакции: растворение газа (твердого вещества) – дегазация (осаждение твердого вещества), электролитическая диссоциация – ассоциация растворенных в водной фазе частиц, окисление – восстановление растворенных в водной фазе частиц элементов переменной валентности.

Температура существования Усинского месторождения принята как среднесуточная для летних месяцев ( $10^\circ\text{C}$ ), общее давление (атмосферное) – как соответствующее гипсометрической высоте месторождения. Химический и минеральный состав пород моделируемой системы был принят соответствующим доступному авторам химическому и минеральному составу рудной толщи (см. табл. 1 и 2). Величины свободных энергий Гиббса твердых и газообразных веществ и растворенных форм соответствующих химических элементов заимствованы из обновленной базы UNITHERM [1]. В отдельных случаях для установления констант неизученных ступеней ионизации комплексных частиц химических элементов использовали BR модель [7].

При контакте рудного тела с поверхностью происходит окисление родохрозитовой руды, описываемое уравнением (3). Протекание этого процесса в зависимости от летучести кислорода и углекислого газа представлено на рис. 1. Как видно, на левом краю графика (где парциальная летучесть кислорода близка к атмосферной, а парциальная летучесть углекислоты – к летучести в болотной воде) устойчива фаза  $\text{MnO}_2$ (пиролюзит), и концентрация растворенного марганца ничтожна (менее  $0.00004$  мг/л). Поэтому учет влияния кинетики на растворение минералов оксидных руд (условно псиломелан и пиролюзит) не представляет интереса.

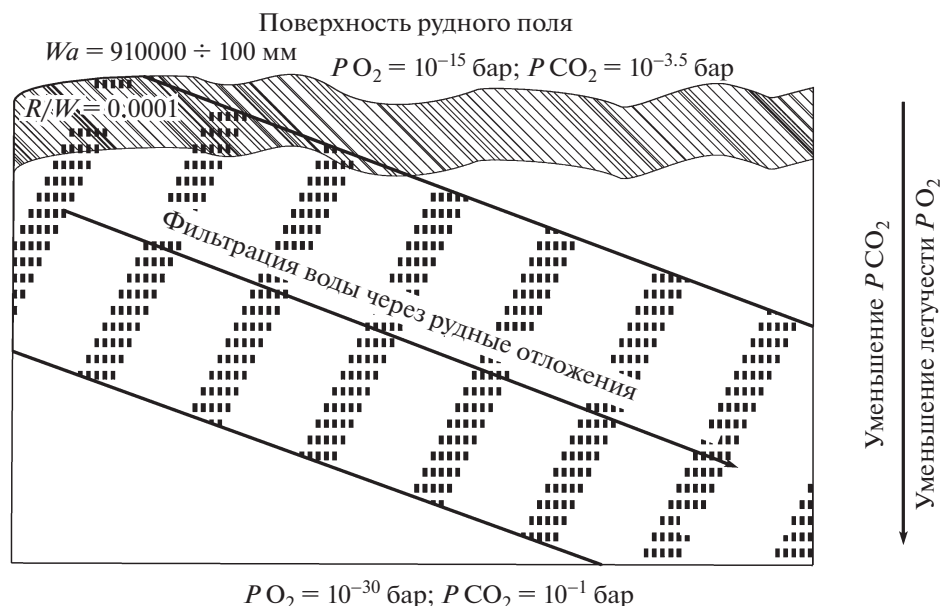


Рис. 2. Схема изменения основных параметров ( $R/W$ ,  $PO_2$ ,  $PCO_2$ ) системы “порода–вода–газ”, описывающих гидрогеохимические равновесия на месторождении Усинское.

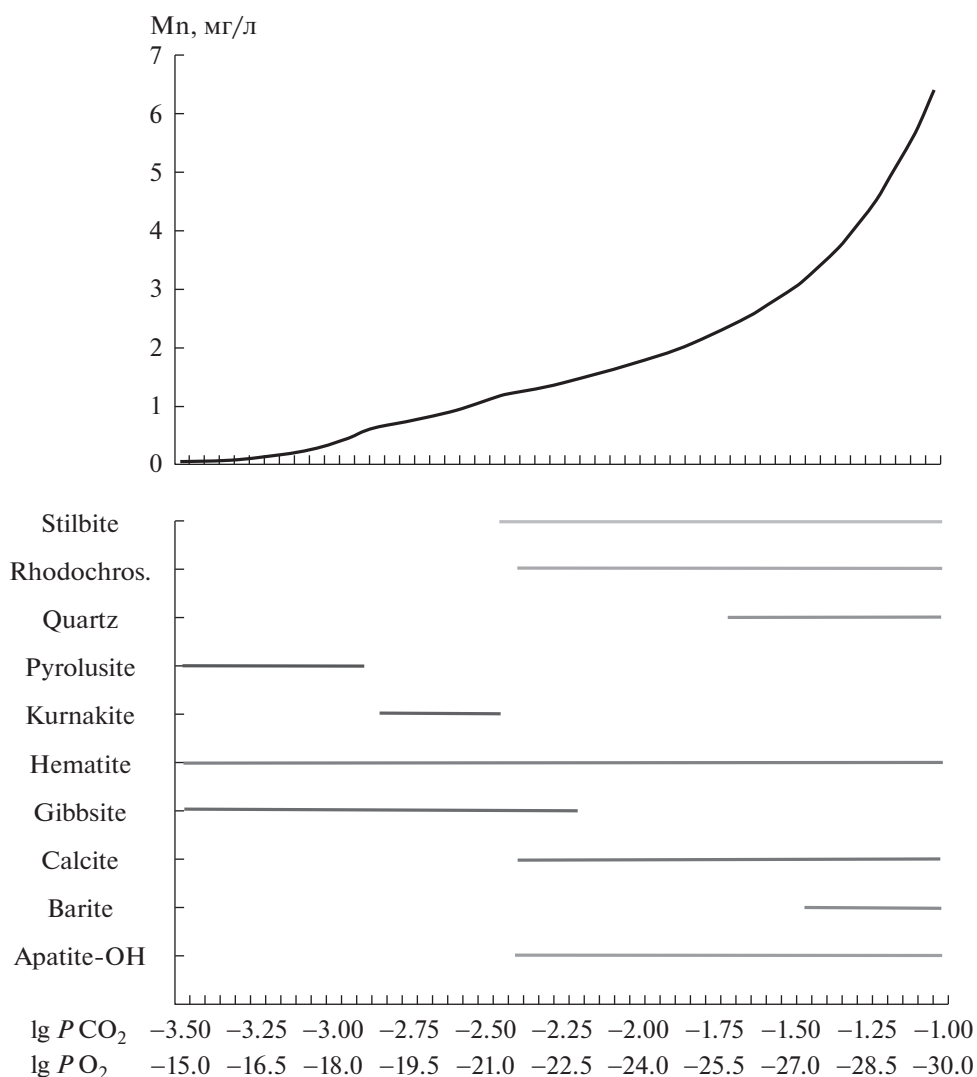
При снижении парциальной летучести кислорода до  $10^{-19}$  бар (за счет расхода кислорода, прореагировавшего с родохрозитом) и увеличении парциальной летучести углекислоты (за счет окисления органики и растворения родохрозита) до  $10^{-1.91}$  бар,  $MnO_2$  (пиролюзит) замещается  $Mn_2O_3$  (условно псиломелан) и  $Mn(aq)$  возрастает до 7.6 мг/л. При дальнейшем снижении парциальной летучести кислорода до  $10^{-20}$  бар и увеличении парциальной летучести углекислоты до  $10^{-1.9}$  бар в ассоциации марганцевых минералов достигается устойчивость  $MnCO_3$  (родохрозит), а концентрация  $Mn(aq)$  возрастает до 8.9 мг/л. Поля устойчивости минеральных фаз показаны в нижней части рис. 1. Дальнейшее снижение парциальной летучести кислорода и увеличение парциального давления углекислоты над осадком  $MnCO_3$  (родохрозит) происходит стабилизация  $Mn(aq)$  на уровне 5.2 мг/л.

Результаты, представленные на рис. 1, показывают, как действие кислорода приводит к образованию “оторочки” окисленных руд на контакте с родохрозитом:  $MnCO_3 + Mn_2O_3 + MnO_2$ . На графике эта “точка” пограничная между полем устойчивости пиролюзита (налево парциальное давление атмосферного кислорода больше, чем  $10^{-20}$  бар) и полем устойчивости родохрозита (направо, в болотной воде, парциальное давление углекислоты больше, чем  $10^{-1.9}$  бар). Такова ситуация на выходе рудной пачки в зону дробления, т.е. в зону доступа к атмосферному воздуху. При

этом равновесная концентрация марганца будет составлять 8.9 мг/л (см. рис. 1). Следовательно, “разрушающееся” месторождение загрязняет окружающую среду.

На практике гидрохимическое опробование не установило столь высоких концентраций марганца. На Усинском месторождении ситуацию “спасает” большая обводненность, большой приток маломинерализованной воды (в виде атмосферных осадков и поверхностного стока), который разбавляет образующийся раствор, содержащий марганец.

Состояние системы “руда–вода–газы” (родохрозитовая и окисленная руда и хвосты обогащения родохрозитовой руды) было определено равновесным компьютерным моделированием при изменении трех переменных ( $R/W$ , летучесть кислорода и летучесть углекислоты). Согласно схеме изменения переменных (рис. 2) по горизонтали в направлении слева направо возрастает отношение  $R/W$  от 0.0001 до 1 (снижение водообмена), по вертикали сверху вниз уменьшается летучесть кислорода (от атмосферной до  $10^{-30}$  бар), и возрастает летучесть углекислоты (от атмосферной до 0.1 бар). При пересчете отношения  $R/W$  в количестве осадков ( $Wa$ ) имеем диапазон от 910000 до 100 мм. Тогда с учетом реальных объемов атмосферных выпадений в районе месторождения получаем  $R/W = 0.167$ . Учет скорости растворения минералов породы косвенно учитывался по принципу долевого извлечения из породы про-



**Рис. 3.** Концентрация Mn(aq) и равновесная минеральная ассоциация родохрозитовой руды при просмотре из глубинной зоны к поверхности.

порционально степени протекания реакции растворения [4].

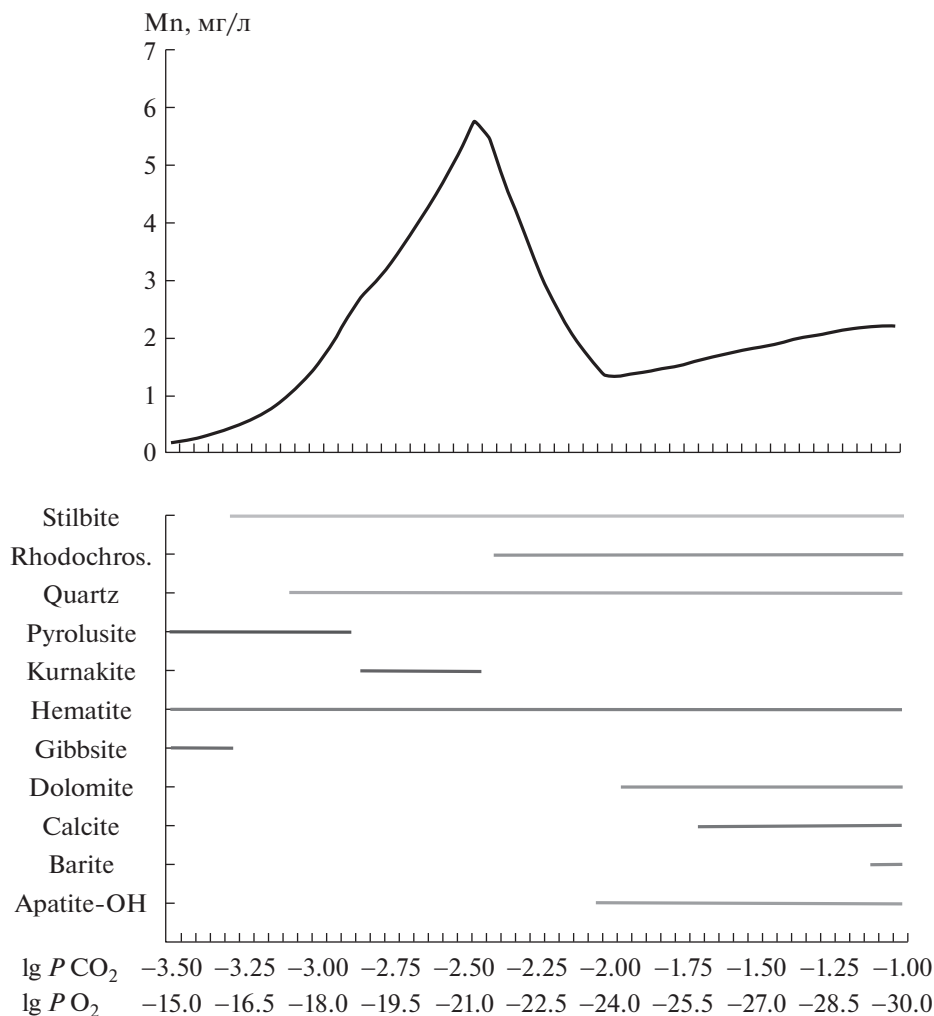
При возрастании R/W в приповерхностных ( $\lg P_{O_2} = -15$ ,  $\lg P_{CO_2} = -3.4$ ) или глубинных ( $\lg P_{O_2} = -30$ ,  $\lg P_{CO_2} = -1$ ) условиях равновесная минеральная ассоциация расширяется: к пиролюзиту, гематиту и гиббситу присоединяются апатит, карбонаты, силикаты и кварц, барит.

При удалении от поверхности (уменьшении парциального давления  $O_2$  и увеличении парциального давления  $CO_2$ ), вместо пиролюзита стабильными становятся курнакит и затем родохрозит в ассоциации с апатитом, карбонатами, кварцем и силикатами, баритом; равновесная концентрация Mn(aq) возрастает до  $n \times 10$  мг/л (рис. 3 и 4), что на порядок превышает концентрацию, установленную в воде р. Уса. Недосыщенность вод р. Усы относительно карбонатов

марганца можно объяснить (а) разбавлением флюида, выщелачивающего марганец из руды, и (б) недостаточным временем контакта водного раствора с карбонатами марганца. Коэффициенты корреляции в водной фазе между Mn и такими компонентами, как Ca, Mg, Si, Fe соответственно равны 0.99; 0.92; 0.89; 0.87.

Область резкого снижения концентрации марганца в водной фазе (от 5.7 до 1.3 мг/л) в зоне выветривания соответствует условию недосыщенности раствора относительно пиролюзита, курнакита и доломита. Коэффициенты корреляции в водной фазе между Mn и такими компонентами, как Ca, Mg, Si, Fe соответственно равны  $-0.14$ ;  $-0.13$ ; 0.52;  $-0.53$ . Очевидно, что в условиях коры выветривания процессы преобразования химического состава инфильтрующихся атмосферных осадков более сложные ввиду наложения на про-





**Рис. 4.** Концентрация  $Mn(aq)$  и равновесная минеральная ассоциация окисленной руды при просмотре из глубинной зоны к поверхности.

цесс углекислотного выщелачивания процесса окисления кислородом воздуха.

Наряду с родохрозитовой и окисленной рудой, источником, загрязняющим окружающую среду, могут быть и хвосты обогащения, содержащие родохрозит (см. табл. 1, 2). Для проверки этого предположения было выполнено равновесное моделирование системы “хвосты обогащения–вода–газы”. Количество дождевых осадков соответствовало модельному параметру  $R/W$  и изменялось от 910000 до 100 мм, без учета времени и скважности твердой фазы. Если же идти от обратного, то период времени соответствующий поступлению в моделируемую систему объема жидкой фазы (из расчета 600 мм/год) составил  $1516.67 \pm 0.167$  лет. Рудные хвосты, помещенные на незатопляемой поверхности, генерируют околонейтральный-слабощелочной раствор ( $pH$  6.58–8.26), содержащий концентрации  $Mn(aq)$  менее 0.3 мг/л (рис. 5).

Но рудные хвосты, помещенные на затопляемую болотистую почву, придут в равновесие с подкисленным водным раствором ( $pH$  5.12–6.64), содержащим  $Mn(aq)$  до нескольких мг/л (рис. 6). При этом  $pH$  ниже 5.6 приводит к резкому повышению марганца (до 22.6 мг/л) в жидкой фазе, недонасыщенной к пиrolузит.  $Eh$  модельного раствора 0.75–0.65 V, что соответствует окислительно-восстановительной обстановке приповерхностных торфяных разрезов.

## ВЫВОДЫ

1. Выполнено моделирование гидрогеохимических процессов на Усинском месторождении марганца, и установлены основные факторы, влияющие на поведение марганца в системе “породы месторождения–вода–газы атмосферы”.

2. Показано, что Усинское месторождение загрязняет окружающую среду вследствие естественного разрушения природной рудной массы.

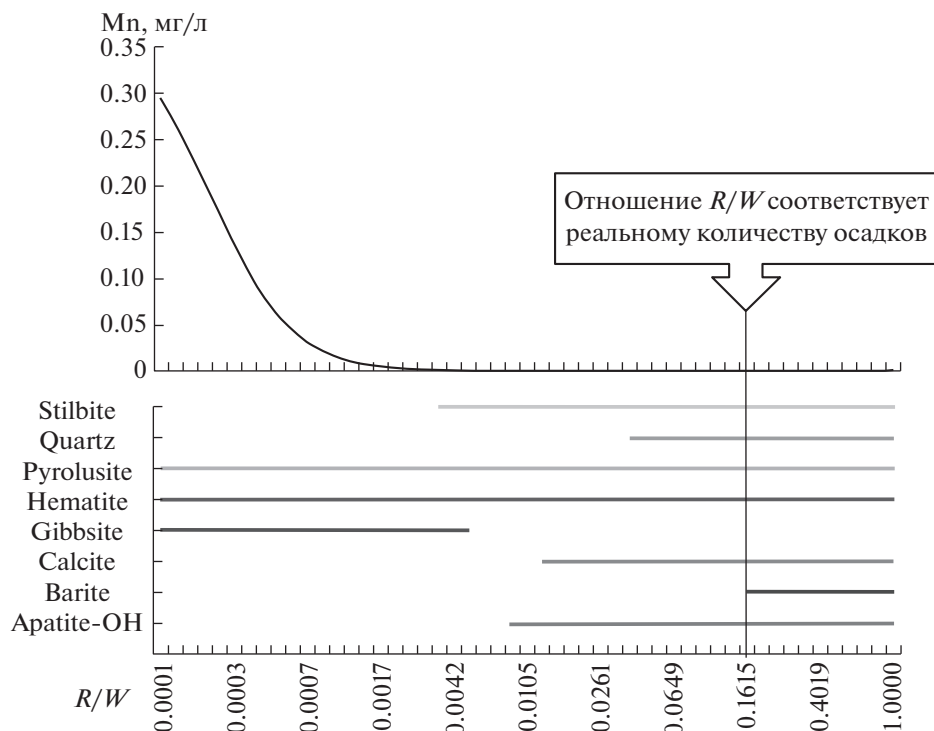


Рис. 5. Концентрация Mn(aq) и равновесная минеральная ассоциация хвостов обогащения руды, складываемых на сухой поверхности.

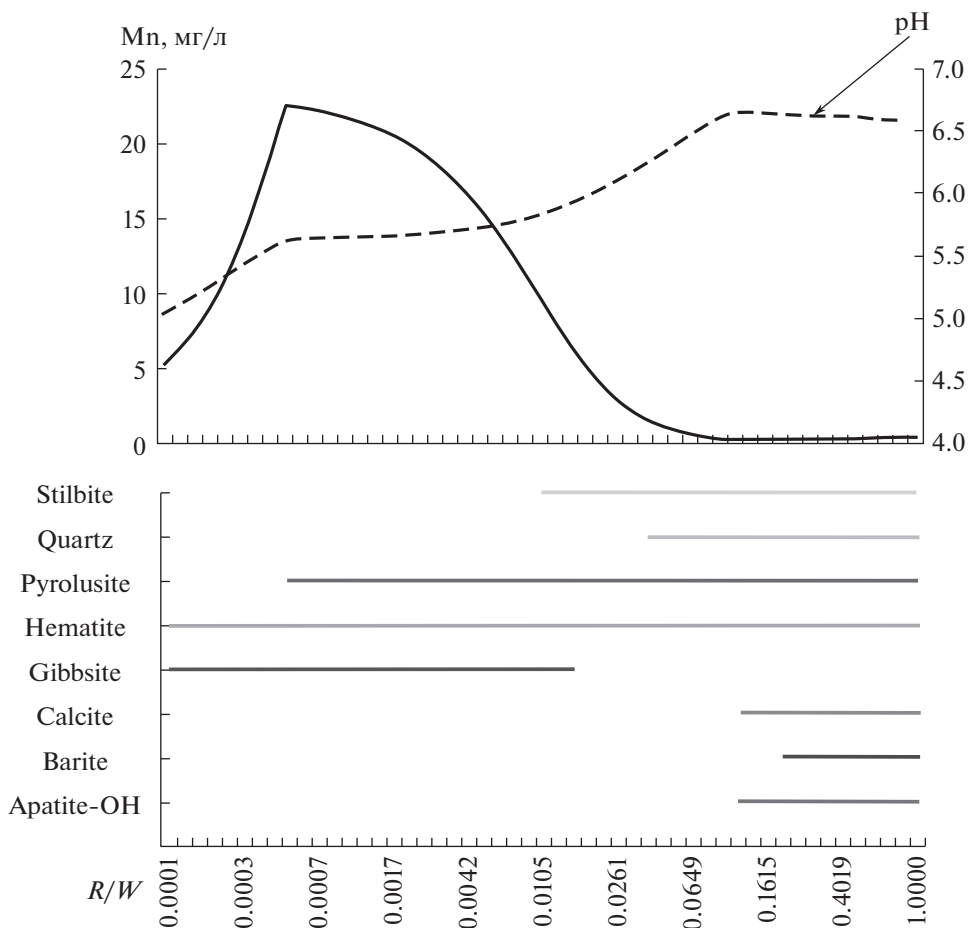


Рис. 6. Концентрация Mn(aq) и равновесная минеральная ассоциация хвостов обогащения руды, складываемых на влажной болотистой поверхности.

Концентрация загрязняющего вещества возрастает при снижении водообмена, имитированного в модели отношением реагирующих масс породы и воды (рост  $R/W$  от  $10^{-4}$  до 1).

3. При разработке Усинского месторождения для предотвращения загрязнения окружающей среды родохрозитовую руду и хвосты обогащения необходимо складировать вне контакта с болотными водами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992. 256 с.
2. Геология СССР. Западная Сибирь. Том XIV. М.: Недра, 1967. 664 с.
3. Гидрогеология СССР. Кемеровская область и Алтайский край. Том XVII. Западно-Сибирское гео-

логическое управление. Редакторы М.А. Кузнецова и О.В. Постникова. М.: Недра, 1972. 399 с.

4. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
5. Кулешов В.Н. Месторождения марганца. Сообщение. 1. Генетические модели марганцевого рудогенеза // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 5. С. 527–550.
6. Ожогина Е.Г. Технологическая минералогия труднообогатимых марганцевых руд России. Дисс. докт. геол.-мин. наук 25.00.05. ВИМС. 2002. 172 с.
7. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 191 с.
8. Рыженко Б.Н., Белова Т.П., Рябенко А.Е., Черкасова Е.В. Оценка кислотного дренажа на рудных месторождениях // Геоэкология. 2015. № 5. С. 415–424.

## SIMULATION OF HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES ON USINSKY MANGANEZE DEPOSIT FOR ESTIMATION OF ECOLOGICAL SITUATION DURING THE DEPOSIT MINING

O. A. Limantseva<sup>a,\*</sup>, B. N. Ryzhenko<sup>a</sup>, and E. V. Cherkasova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia

\*E-mail: wri-lab@geokhi.ru

The research subject is Usinskoe manganese deposit. The research goal is the study of hydrogeochemical processes at the deposit. The research is performed by computer simulation of the equilibrated water-rock-gases system for assessing the aqueous manganese toxicity and its negative effect on human health. The dissolved manganese oxidation and aqueous form enrichment will take place upon the deposit mining. By analysis of geological and hydrogeological situations on the Usinskoe deposit, the physics and chemistry simulation parameters are chosen. The simulation is done using the HCh Code developed by Yu.V. Shvarov, Lomonosov MSU. The following results are obtained: the aqueous manganese concentration in surroundings goes up when water exchange decreases. The current distraction of ore minerals at the Usinskoe deposit leads to the environment contamination. The slowing down water exchange results in an increase of the dissolved components. The deposit mining will stop the deposit distraction and the environment contamination.

**Key words:** manganese ore deposit, groundwater contamination, thermodynamic simulation, hydrogeochemical system, forecast

#### REFERENCES

1. Borisov, M.V., Shvarov, Yu.V. *Termodinamika geokhimicheskikh protsessov* [Thermodynamics of geochemical processes]. Moscow, Moscow State University Publ., 1992. 256 p. (in Russian)
2. *Geologiya SSSR. Zapadnaya Sibir* [Geology of the USSR. Western Siberia.] vol. XIV. Moscow, Nedra, 1967. 664 p. (in Russian)
3. *Gidrogeologiya SSSR*. [Hydrogeology of the USSR], vol. XVII. Kuznetsova M.A. and Postnikova O.V., Eds. Moscow, Nedra, 1972. 399 p. (in Russian)
4. Krainov, S.R., Ryzhenko, B.N., Shvets, V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, Applied and Environmental Aspects]. Moscow, CentrLitNefteGaz, 2012. 672 p. (in Russian)
5. Kuleshov, V.N. *Mestorozhdeniya margantsa. Soobshchenie. 1. Geneticheskie modeli margantsevoogo rudogenezha* [Manganese deposits: Communication 1. Genetic models of manganese ore formation]. *Lithology and Mineral Resources*, 2011, vol. 46, no. 5, pp. 473–493.
6. Ozhogina, E.G. *Tekhnologicheskaya mineralogiya trudnoobogatimyykh margantsevykh rud Rossii. Diss. dokt. geol.-min. nauk* [Technological mineralogy of refractory manganese ores of Russia. Dr.Sci. (Geol.-Min.) Diss.]. Moscow, VIMS Publ. 2002. 172 p. (in Russian)
7. Ryzhenko, B.N. *Termodinamika ravnovesii v gidrottermal'nykh rastvorakh* [Thermodynamics of equilibria in hydrothermal solutions]. Moscow, Nauka, 1981. 191 p. (in Russian)
8. Ryzhenko, B.N., Belova, T.P., Ryabenko, A.E., Cherkasova, E.V. *Otsenka kislotnogo drenazha na rudnykh mestorozhdeniyakh* [Evaluation of acid drainage in ore deposits]. *Geoekologia*, 2015, no. 5, pp. 415–424. (in Russian)