

УДК 550.424

Радомская В.И., Павлова Л.М. (Институт геологии и природопользования ДВО РАН)

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ПОДВИЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕХНОГЕННЫХ ГРУНТАХ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ТОКУРСКОЙ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

*На основе комплексного анализа вещественного состава техногенных грунтов хвостохранилища Токурской золотоизвлекательной фабрики и экспериментальных данных дана прогнозная оценка их возможного влияния на окружающую среду. Методом параллельного экстрагирования выделены формы непрочносвязанных соединений элементов, которые включают водорастворимые, обменные, комплексные и специфически сорбированные. По степени потенциальной возможности перехода элементов в сопредельные среды на основании количественных содержаний их непрочносвязанных соединений лидируют Ca, As, Mn, Co, Hg. **Ключевые слова:** хвостохранилище, техногенное загрязнение, миграция, параллельное экстрагирование.*

Radomskaya V.I., Pavlova L.M. (Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences)
ELEMENTS MOBILITY DEGREE EVALUATION IN TECHNOGENIC SOILS OF THE TAILING DUMP OF TOKURSKAYA GOLD RECOVERY FACTORY BASED ON THE MODEL EXPERIMENTS

*Based on a complex analysis of the material composition of the technogenic soils of the tailing dump of Tokurskaya gold recovery factory and experimental data, their potential environmental impact is predictively estimated. Within the combining extraction method the forms of loosely-bonded elements including water-soluble, exchangeable, complex and specifically sorbed compounds have been selected. In order of elements' transition potentiality to a contiguous media based on loosely-bonded elements profile Ca, As, Mn, Co, and Hg are leading. **Keywords:** tailing dump, technogenic pollution, migration, combining extraction.*

Токурское золоторудное месторождение открыто в 1939 г. и отрабатывалось с 1941 по 1996 гг. Селемджинским прииском объединения «Амурзолото», а с 1996 г. лицензию на право отработки месторождения приобрела старательская артель «Ника». За период с 1955 по 1996 гг. рудником добыто 25 т золота при среднем его содержании в руде 17,6 г/т, но затем качество рудных запасов ухудшилось, добыча золота стала нерентабельной. В ноябре 2002 г. лицензия на Токурское месторождение была получена ООО «Токурский Руд-

ник», принадлежащей Petropavlovsk Plc. В начале 2003 г. месторождение Токур было законсервировано, нижние горизонты месторождения были затоплены. За годы эксплуатации рудное поле месторождения было вскрыто горными выработками до глубин 300 м от поверхности, а скважинами на его западном фланге — до глубин 700 м и по простиранию — на 5 км. Протяженность только подземных горных выработок превышает 130 км [13].

На золотоизвлекательной фабрике (ЗИФ) руды обогащались гравитационно-флотационным методом, амальгамации подвергался гравитационный концентрат с расходом ртути на 1 тонну до 6–7 г. Только за период с 1969 по 1974 г. расход ртути по руднику составил 3070 кг [3]. Амальгаму отпаривали в ретортной печи. Из-за несовершенства улавливающих приборов наблюдался унос ртути в хвосты фабрики и загрязнение ею почв и грунтовых вод. Все отходы ЗИФ по пульповодам сбрасывались в хвостохранилище.

Хвостохранилище Токурской ЗИФ расположено в правобережной части долины (в пойме) р. Мал. Караурак (левый приток р. Селемджа) и представлено старой и новой площадками, размеры которых составляют соответственно 800х200 м и 770х350 м. Новая площадка, сброс пульпы в которую начат в середине 1980-х годов, расположена в 200 м южнее нижней ограждающей дамбы старой площадки хвостохранилища. Хвостохранилище с севера и востока ограничено дамбой. Проницаемость слагающих дамбу осадков достаточно высокая, о чем свидетельствует просачивание вод вместе с глинистой составляющей сквозь тело дамбы.

Вначале дамба была сложена из перемытых валунно-галечных отложений, но по мере заполнения хвостохранилища наращивалась отходами ЗИФ. Дамба в периоды дождей интенсивно эродируется потоками воды, и отходы хвостохранилища, из которых сложена дамба, транспортируются непосредственно в р. Мал. Караурак.

Легкая проницаемость оградительной дамбы, формирование в теле дамбы водопроводящих каналов и размывов, наряду с переполнением хвостохранилища, несколько раз приводили к прорыву дамбы, выходу стоков и их распространению вниз по долине реки (рис. 1). В результате одного из прорывов были затоплены как пойменный древостой, так и леса на высокой пойме р. Мал. Караурак с образованием илисто-глинистого слоя мощностью до 0,5–1 м и полным отмиранием древостоя. Кроме того, выход стоков за пределы хвостохранилища приводит к загрязнению природных вод как взвешенными веществами, так и высокотоксичными элементами. К настоящему времени со сточными водами отходы ЗИФ распространились вниз по течению реки вплоть до русла руч. Баранджа.



Рис. 1. Разлив сточных осадков хвостохранилища в результате прорыва ограждающей дамбы

Таким образом, хвостохранилище является серьезным источником угрозы регионального загрязнения. Целью данной работы явилась оценка потенциального воздействия долговременно складированных и опасных отходов на окружающую среду. В этом аспекте важное значение приобретает оценка геохимической подвижности элементов, т.е. их способность переходить из твердой фазы в жидкую, мигрировать в компоненты природных ландшафтов. В связи с чем, первым этапом работы явилось экспериментальное определение методом параллельного экстрагирования степени подвижности элементов в техногенных грунтах хвостохранилища Токурской ЗИФ.

Материалы и методы

Отбор проб на территории обследования производили в летне-осенний периоды 2014 и 2015 гг. Точки отбора (рис. 2) размещены следующим образом: т. 1, 2 (почвы) расположены выше зоны рудника и хвостохранилища и приняты за условно фоновые; т. 3, 4, 5, 6, 7 (грунты) — расположены непосредственно на старой и новой площадках хвостохранилища. Отбор почв, грунтов производился из верхнего слоя 0–10 см точечным способом методом конверта с площади 10×10 м. Из 5 точечных проб составляли объединенную пробу весом примерно 1 кг. В точках 4 и 5 отбор грунтов проводился послойно по глубине методом шурфа. Минеральный состав грунтов хвостохранилища проведен с помощью бинокулярного микроскопа МБС-10 (ИГиП ДВО РАН, аналитик Воропаева Е.Н.).

Исходными для лабораторных экспериментов служили образцы техногенного грунта, отобранные непосредственно со старой (проба 4) и новой (проба 7) площадок хвостохранилища из верхнего слоя. В качестве предварительной подготовки этих проб осуществляли только их высушивание до постоянной массы. Для выяснения форм нахождения ряда элементов в грунтах

хвостохранилища проводили параллельное экстрагирование следующими растворами: снеготалой водой, 1 М аммонийноацетатным буфером (NH_4Ac) с рН 4,8; 1 % ЭДТА в 1 М NH_4Ac ; 1 М HCl . С помощью этого метода можно выделить группу непрочно связанных соединений, которые при определенных условиях могут мигрировать в другие сопредельные среды, природные воды.

Водорастворимые формы элементов получали с помощью водной вытяжки: 10 г навески техногенных грунтов ЗИФ заливали 50 мл снеготалой воды; экстрагировали 18 часов при периодическом взбалтывании. Раствор отделялся центрифугированием при 7000 об/мин в течение 15 мин.

Извлечение обменных форм элементов проводили 1 М NH_4Ac с рН 4,8 при соотношении проба:раствор 1:5,



Рис. 2. Карта-схема района хвостохранилища Токурской ЗИФ: ●2 — точки отбора проб

время экстракции 18 часов при периодическом перемешивании.

Раствором 1 % ЭДТА в аммонийноацетатном буфере с pH 4,8 (соотношение грунты: раствор 1:5, время экстракции 18 часов) помимо обменных форм предположительно переводили в раствор металлы в форме непрочно удерживаемых органоминеральных комплексов. По разнице между содержанием металлов в вытяжке 1 % ЭДТА в 1 М NH₄Ac и в вытяжке 1 М NH₄Ac было рассчитано содержание элементов в составе органоминеральных комплексов. Экстракцию 1 М HCl проводили в течение 1 часа при постоянном перемешивании на встряхивателе при соотношении твердое вещество: раствор = 1:10. Содержание элементов в 1 М солянокислой вытяжке характеризует потенциальный запас подвижных соединений элементов в грунтах. Кислоторастворимые соединения предположительно представлены обменными и специфически сорбированными соединениями элементов. Содержание последних находили по разнице между их количествами, извлекаемыми вытяжками 1 М HCl и 1 М NH₄Ac [4]. Для характеристики степени подвижности тяжелых металлов в техногенных грунтах рассчитывали долю подвижных соединений металлов от их общего содержания.

Содержание элементов в пробах определяли масс-спектральным (X-7, Thermo Elemental, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) с индуктивно связанной плазмой методами анализа (в Аналитическом сертификационном испытательном центре ИПТМ РАН, г. Черноголовка). При расчетах, когда концентрации веществ были меньше предела обнаружения, использовали значения, равные половине предела обнаружения.

Результаты и их обсуждение

Общая геологическая характеристика месторождения

Поскольку исходный состав перерабатываемых руд наряду с применяемой технологической схемой процесса обогащения определяют поведение элементов в хвостохранилищах и граничащих системах природной среды (поверхностные и грунтовые воды, почвы и растительность) необходимо привести геолого-геохимическую характеристику месторождения.

Месторождение Токур расположено в восточной части Монголо-Охотского складчатого пояса (рис. 3). Геологическое строение месторождения и минеральный состав руд достаточно детально описаны ранее [12–13], что позволяет в данной работе ограничиться лишь основными сведениями.

Месторождение расположено в Селемджино-Кербинской золотоносной зоне и приурочено к южному крылу Челогорской антиклинали широтного простирания (вблизи ее куполовидного свода), сложенной слабометаморфизованными песчано-глинистыми и кремнистыми отложениями пермско-каменноугольного возраста. Шарнир антиклинали воздымается с запада на восток. Южное крыло моноклинально падает на юг под углами 30–40°, а северное осложнено продольными и поперечными складками.

Структура интенсивно нарушена продольными и поперечными разломами северо-западного простирания, обновленными в пострудный период. Продольные разломы (рудовмещающие) наклонены в сторону падения пластов, часто совпадая с ними, а поперечные залегают близвертикально и безрудны. В пределах южного крыла антиклинали выделяются толщи токурской и экимчанской свит. Нижняя толща токурской (PZ₂₋₃tk¹) свиты (мощностью 330 м) образована филлитизированными аргиллитами с редкими прослоями тонкозернистых песчаников. Верхняя (PZ₂₋₃tk²) толща (380–600 м) представлена мелкозернистыми полимиктовыми песчаниками с пачками кливажированных алевропелитовых пород и

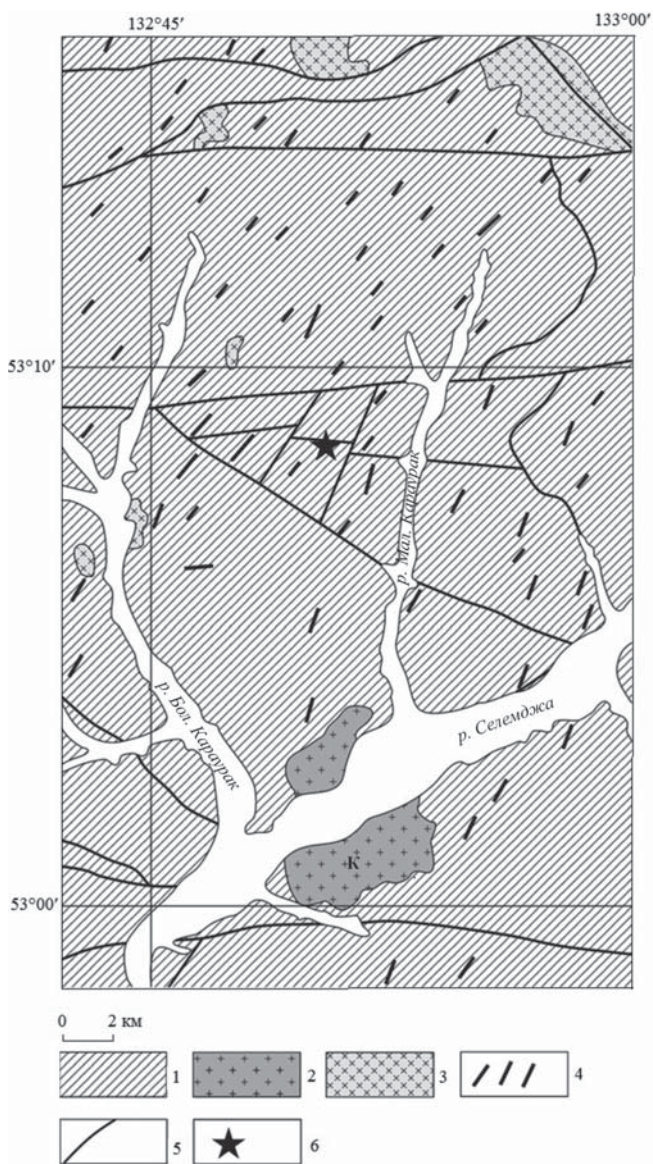


Рис. 3. Положение месторождения Токур в структуре восточной части Монголо-Охотского орогенного пояса [10]: 1 — складчатые, преимущественно терригенные образования Монголо-Охотского орогенного пояса; 2 — раннемеловые субвулканические трахириодациты; 3 — ранне-поздне-меловые гранодиориты, граниты; 4 — дайки раннемеловых диоритовых порфиров и ранне-поздне-меловых гранит-порфиров; 5 — разломы; 6 — месторождение Токур

метакремней. На отложениях токурской свиты залегают породы (320–500 м) нижней толщи экимчанской свиты (PZ₂₋₃ek¹), сложенные массивными и полосчатыми (флиш) алевропелитовыми разностями с горизонтами (20–50 м) седиментационных брекчий и мелкозернистых песчаников. Венчает разрез верхняя толща (PZ₂₋₃ek²) экимчанской свиты (до 260 м), образованная монотонными, мелко- и среднезернистыми полимиктовыми песчаниками с горизонтом метакремней (до 70 м) в верхней части.

Рудные тела образовались в результате цементации и метасоматического замещения рудным кварцем материала дробления продольных близсогласных тектонических зон. Это оруденелые тектониты брекчиевой и полосчатой текстуры. Обломки и линзы вмещающих пород цементируются сливным серым (1-я генерация) либо шестоватым (2-я генерация) кварцем, с которым генетически связана основная масса золота. Из жильных минералов, кроме кварца, в рудах присутствуют адуляр, серицит, хлорит и кальцит. Рудные минералы, составляющие 1–3 % объема руды, представлены пиритом и арсенопиритом, реже встречается сфалерит, галенит, халькопирит, шеелит, пирротин и блеклые руды, очень редок касситерит. Часть золота в виде сростков и эмульсионной вкрапленности заключена в пирите, арсенопирите и галените. С глубиной первичные руды минералогически, геохимически, по мощности и по содержанию золота изменяются мало.

Физико-географическая характеристика района

Месторождение Токур расположено в физико-географическом районе Горный Север. Рельеф — горносопочный с наличием большого количества глубоких долин и высоких сопкообразных возвышенностей с абсолютными отметками 700–1500 м. Ближайшей горной системой является Селемджинский хребет.

Климат этого района резко континентальный с муссонными чертами распределения годовых осадков. Самый жаркий месяц лета — июль, средняя температура достигает +15–20 °С, с абсолютным максимумом до +35 °С, самый холодный месяц — январь, температура может опускаться до –56 °С, а 35-градусные морозы длятся более месяца. Среднегодовое количество осадков достигает 700 мм; наибольшее их количество (до 90 %) выпадает в летний период; зимы малоснежные с глубиной снежного покрова до 54 см.

В гидрографическом отношении район приурочен к бассейну р. Селемджа с ее притоками. Район характеризуется наличием многолетней мерзлоты, которая в этих местах достигает 70–80 м и более. Мерзлота имеет сплошное распространение, незначительные по

Таблица 1
Гранулометрический состав материала хвостохранилища Токурской ЗИФ

Фракция, мм	Содержание, %					
	т. 4		т. 5			
	мощность слоя, см					
	0–10	10–80	0–10	140–150	150–180	220–230
+1	1,99	1,38	2,66	0,64	0,08	1,04
+0,5–1	1,41	0,73	1,61	1,68	0,21	0,15
+0,25–0,5	22,99	15,46	6,44	6,97	12,54	9,13
+0,14–0,25	41,29	39,43	26,02	20,11	42,99	48,36
+0,071–0,14	22,34	30,7	31,58	40,19	35,22	32,59
+0,04–0,071	7,18	9,64	17,5	21,36	5,73	7,14
–0,04	2,80	2,66	14,19	9,05	3,23	1,59

площади талики встречаются в долинах крупных рек и на плоских водоразделах. Летом мерзлая толща грунтов на относительно сухих поверхностях южных склонов оттаивает на глубину 2–3 м, а на слабо прогреваемых и заболоченных участках — на 0,6–1,2 м.

В слое сезонного протаивания формируются пластово-поровые воды, водоупором для которых являются вечномерзлые породы. На участках, где сток не обеспечен, горизонт грунтовых вод достигает дневной поверхности. На относительно сухих участках после выпадения дождей, а также в конце летнего сезона грунты с глубины 0,2–0,6 м также находятся в водонасыщенном состоянии.

Гидрогеологические условия района в целом характеризует наличие надмерзлотных вод, которые приурочены к слою сезонного протаивания. Водовмещающими породами являются рыхлые образования аллювиального и делювиального генезиса. Мощность водоносных слоев невелика и зависит в основном от мощности рыхлых отложений. Все водоносные надмерзлотные горизонты, за исключением аллювиальных толщ, в зимний период перемерзают. Зональными почвами на исследуемом участке являются горные буротаежные иллювиально-гумусовые, интразональными — аллювиальные дерновые, которые формируются в поймах водотоков. Буротаежные иллювиально-гумусовые почвы (табл. 1) по сложению маломощные, содержат во всех горизонтах большое количество щебня и по механическому составу относятся к хрящевато-каменистым суглинкам с очень небольшим содержанием илистой фракции. Основной причиной каменистости почв следует считать медленное выветривание горных пород. Аллювиальные дерновые почвы (табл. 2) в прирусловой пойме долины р. Малый Караурак характеризуются островным распространением, так как рельеф речной долины был нарушен антропогенной деятельностью при отработке россыпных месторождений золота.

Краткая характеристика грунтов хвостохранилища Токурской ЗИФ

Хвостохранилище Токурской ЗИФ, являясь частью техногенной экосистемы Токурского месторождения, сейчас представляет собой лишенное гумусированного

слоя поверхностное образование с редкой встречаемостью подраста тополя, полыни.

За период с 1965 по 1996 гг. на фабрике переработано и сброшено в хвостохранилище 2548 тыс. т. эфелей. Так как материал хвостохранилища сформирован породами и рудами из разных горизонтов и участков, его вещественный и минералогический состав неоднородный и сложный. По гранулометрическим данным материал грунтов представляет собой фракции мелкого и тонкого состава (табл. 1).

Отличительной чертой морфологии отвалов хвостохранилища Токурской ЗИФ является их слабая уплотненность вследствие технологии их образования.

Таблица 2
Минеральный состав грунтов хвостохранилища Токурской ЗИФ

Минералы	Точки отбора							
	3	4 (0–10)	4 (10–80)	7	5 (0–10)	5 (140–150)	5 (150–180)	5 (220–230)
Магнетит	зн	зн	зн	зн	зн	ед.зн	—	ед.зн
Ильменит	зн	зн	ед.зн	—	—	—	—	ед.зн
Гранат	зн	ед.зн	ед.зн	—	—	—	ед.зн	—
Лимонит	0,6	1,4	0,6	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4
Гематит	—	зн	ед.зн	—	—	—	ед.зн	—
Мартит	—	—	—	—	—	—	ед.зн	ед.зн
Амфибол	зн	0,2	зн	зн	зн	зн	зн	зн
Пироксен	зн	—	—	—	—	—	—	—
Пирит	зн	0,2	зн	ед.зн	ед.зн	ед.зн	зн	зн
Арсенопирит	зн	зн	зн	—	—	—	ед.зн	зн
Сфалерит (марматит)	зн	ед.зн	—	—	—	—	—	—
Ставролит	ед.зн	—	—	—	—	—	—	—
Эпидот	ед.зн	зн	зн	ед.зн	зн	ед.зн	зн	зн
Турмалин	—	ед.зн	ед.зн	—	—	—	—	—
Циркон	зн	зн	зн	ед.зн	ед.зн	зн	зн	зн
Апатит	зн	зн	зн	зн	зн	зн	зн	зн
Лейкоксен	ед.зн	зн	зн	ед.зн	зн	зн	ед.зн	—
Анатаз	ед.зн	ед.зн	ед.зн	—	—	ед.зн	ед.зн	ед.зн
Рутил	ед.зн	ед.зн	ед.зн	—	ед.зн	—	ед.зн	ед.зн
Корунд	ед.зн	зн	ед.зн	ед.зн	зн	зн	зн	ед.зн
Малахит	ед.зн	—	—	—	—	—	—	—
Кальцит	7,9	9,8	10,6	8,3	7,1	7,7	9,1	4,4
Кварц	11	31,6	13,8	7,9	13,4	22,7	18	17,1
Полевой шпат	14,9	20,8	16,6	7,9	6,1	3,8	9,2	8,6
Слюда	ед.зн	зн	ед.зн	зн	зн	ед.зн	зн	зн
Свинец	—	—	1 зн	—	—	—	—	—
Осколки пород	58,5	29	48,9	55,8	40,8	41,9	54,1	55,7
Гидроокислы Fe рыхлые	зн	зн	зн	зн	зн	зн	зн	—
«Конгломерат»	—	—	—	—	0,3	зн	—	—
Au самородное	6 зн	—	10 зн	—	1 зн	—	1 зн	—
Глина	—	—	—	зн	—	—	—	—
Скрап металлический	—	—	ед.зн	—	—	—	ед.зн	—
Шлак	—	—	ед.зн	—	—	—	—	—
Шлам	7,1	7	9,5	19,9	32,1	23,7	9,2	13,8

Практически полностью отсутствуют органические и минеральные коллоиды, что делает эти грунты более водопроницаемыми и способствует их быстрому размыванию. По гранулометрическому составу преобладают фракции размером +0,25–0,071, на долю которых приходится от 57,6 до 80,95 %, при среднем 68,5 %. Следует отметить, что с глубиной доля этой фракции возрастает. А минимальное содержание приходится на фракции +1–0,5 мм, доля которых варьируется от 0,29 до 4,27 %. С глубиной содержание данных фракций имеет тенденцию к уменьшению, что вероятно обусловлено механической деградацией крупных частиц в условиях резко континентального климата с чертами муссонности.

Таким образом, в процессе длительного накопления отходов в хвостохранилище происходила дифференциация вещества по размерам частиц — с глубиной накапливаются наиболее тонкодисперсные частицы и продукты выветривания.

В минералогическом составе отвалов Токурского хвостохранилища преобладают осколки пород, представляющие собой сростки минералов кварца, полевого шпата, амфибола, слюды, карбоната в различных соотношениях. В отвалах содержание кварца составляет 8–32 %, полевых шпатов — до 21 %, кальцита — 4–11 % (табл. 2), часто кварц, полевые шпаты, кальцит в пленках гидроокислов железа.

Содержание шлама достигает 32 %. Шлам представляет собой глинисто-пылевидный материал темно-бурого цвета, отмученный в воде, в составе которого преобладает кварц, полевой шпат, амфиболы, кальцит, слюда, рыхлые гидроокислы железа. Рудные минералы имеют незначительное распространение.

Химический состав отвальных пород не имеет больших вариаций в содержаниях элементов. Наибольший разброс в содержаниях обнаружен для Hg (табл. 3), отношение максимальной концентрации к минимальной равно 97.

Таблица 3

Химический состав отвалов Токурской ЗИФ и почв фоновой территории (концентрации оксидов (от Na₂O до SiO₂) выражены в %, микроэлементов – в мг/кг; n – количество проб; – нет значений)

Компонент	Отвалы (n=12)					Почвы (фон) (n=5)					Коэффициент аномальности	Верхняя континентальная кора [11]	Среднее содержание в почвах мира [1]	ПДК [2]
	среднее	медиана	минимум	максимум	макс/мин	среднее	медиана	минимум	максимум	макс/мин				
Na ₂ O	2,33±0,08	2,36	2,17	2,46	1,1	1,30±0,40	1,33	0,76	1,79	2,4	1,8	3,9	0,85	—
MgO	1,44±0,27	1,52	0,99	1,83	1,8	1,16±0,68	0,89	0,44	2,12	4,8	1,2	2,2	1,04	—
Al ₂ O ₃	12,27±1,20	12,60	9,25	13,52	1,5	11,45±3,22	12,3	6,86	14,57	2,1	1,1	15,2	13,47	—
P ₂ O ₅	0,12±0,01	0,12	0,10	0,14	1,4	0,23±0,09	0,24	0,11	0,34	3,1	0,5	0,20	0,18	—
K ₂ O	3,27±0,28	3,36	2,58	3,54	1,4	2,17±0,89	2,15	1,28	3,28	2,6	1,5	3,4	1,64	—
CaO	1,75±0,45	1,72	1,10	2,53	2,3	1,48±1,86	0,76	0,27	4,76	17,6	1,2	4,2	1,92	—
TiO ₂	0,53±0,07	0,52	0,39	0,62	1,6	0,92±0,30	0,90	0,51	1,35	2,6	0,6	0,5	0,77	—
MnO	0,08±0,01	0,08	0,05	0,09	1,8	0,14±0,10	0,21	0,03	0,23	7,7	0,5	0,077	0,011	0,19
Fe ₂ O ₃	4,16±0,67	4,31	3,03	5,12	1,7	4,75±1,84	4,16	3,08	6,77	2,2	0,9	4,5	5,43	—
SiO ₂	68,60±1,69	68,57	66,69	71,27	1,1	53,5±14,29	55,1	30,0	68,52	2,3	1,3	66,0	70,6	—
Cr	40,78±18,64	35,53	25,61	91,30	3,6	40,34±8,97	40,6	29,6	50,41	1,7	1	35	200	—
Co	7,18±0,84	7,30	5,48	8,45	1,5	9,11±6,45	9,72	2,31	15,53	6,7	0,8	10	8	—
Ni	15,34±3,14	15,40	9,25	21,88	2,4	15,39±7,28	15,6	7,87	22,89	2,9	1	20	40	—
Cu	24,22±13,17	18,00	9,68	49,44	5,1	27,83±5,29	26,8	23,3	36,83	1,6	0,9	25	20	132
Zn	62,25±12,08	59,31	43,64	91,24	2,1	73,9±39,37	72,7	22,0	122,04	5,5	0,8	71	50	—
As	1508±740	1293	803	3281	4,1	23,8±10,56	23,8	8,98	38,75	4,3	63,3	1,5	5	2
Hg	0,52±0,33	0,59	0,01	0,97	97	0,05±0,01	0,05	0,04	0,06	1,5	9,8	—	0,01	2,1

Примечание: «—» – нет данных

Средний состав отвалов Токурской ЗИФ в сравнении с верхней континентальной корой характеризуется относительным дефицитом многих элементов (Na, Mg, Al, P, Ca, Co, Ni,). Наблюдаются существенно высокие содержания As, его коэффициент концентрации (рассчитанный как отношение среднего содержания микроэлементов в техногенных отвалах к условному кларку элемента в верхней континентальной коре по С. Тейлору и С. Макленнану) составляет 1005,4. Содержания остальных элементов варьируют, при этом в одних образцах отмечается некоторый дефицит этих элементов, в других — избыток.

Согласно данным по валовому содержанию элементов концентрация As в отвалах Токурской ЗИФ превышает и санитарно-гигиенические нормативы, и фоновые показатели. Превышения ПДК по As составляют 400–1640 раз. Повышенная концентрация мышьяка в почвах на фоновых площадках (4,5–19,4 ПДК) свидетельствует, скорее всего, о природных металлогенических особенностях территории.

Были рассчитаны коэффициенты аномальности, отражающие увеличение среднего содержания элемента в отвалах в сравнении с фоном. Согласно данным табл. 3 уровень аномальности для As, Hg выше, чем для остальных изучаемых элементов (табл. 3).

Определение водорастворимых форм нахождения элементов

Определение валового содержания элементов является важной частью анализа объектов окружающей

среды. Физико-химическая подвижность, а, следовательно, и токсичность элементов в природных объектах в значительной степени зависят от их химической формы и типа связи с матрицей субстрата. Запас химических элементов в почве, грунтах, способных переходить в другие среды и являться источником загрязнения почвы, вод, растительности характеризует группа их непрочносвязанных соединений, которая включает водорастворимые, обменные, комплексные и специфически сорбированные формы [5]. Степень подвижности форм уменьшается в ряду: водорастворимые > обменные > комплексные > специфически сорбированные [7–8].

Для прогноза возможного направления протекания гидрогеохимических процессов, формирующих состав подземных, поверхностных водных объектов, дренажных вод отвалов, была сделана оценка геохимической подвижности элементов. Предварительную оценку суммарного содержания подвижных форм элементов в отвалах горных пород можно сделать с помощью экстрагирования.

В водных вытяжках, полученных экстракцией снеговой водой, определен широкий спектр элементов, относящихся как к макро-, так и к микросоставу (табл. 4).

Согласно литературным данным [9], наиболее медленными являются реакции растворения минерального вещества в околонеutralной среде, скорость которых колеблется от порядка $n \times 10^{-3}$ моль/м²·с

(хорошо растворимые минералы-соли) до порядка $n \times 10^{-2}$ моль/м²·с (плохо растворимые минералы, окислы и силикаты, фосфаты, сульфиды в восстановительной среде и др.). Кроме того, элементы из минералов переходят в раствор не одновременно: темпы растворения зависят от положения элемента в структуре минерала. Быстрее всего переходят в раствор катионы междуслоевого пространства, затем — изоморфно замещающие ионы и ионы, занимающие периферическую зону частиц. Слабее всего мобилизуются ионы, занимающие октаэдрические и тетраэдрические фрагменты структуры минерала. В водную вытяжку переходят: ионы из легкорастворимых соединений, ионы из труднорастворимых соединений в соответствии с произведением их растворимости, а также растворимые в воде комплексные соединения металлов с органическими и неорганическими лигандами.

Сравнение значений ПДК элементов и их содержаний в водных вытяжках дает возможность прогнозировать специфику наиболее вредного воздействия отвалов Токурской ЗИФ на окружающую среду.

В водных вытяжках уровень ПДКвр [6] превышен для Al, Mn, Fe, Zn, As, Cu, Hg. Максимальные концентрации As, Hg превышают ПДК в 20–30 раз. Превышения ПДК для водоемов выявлены для Al, Fe, Mn в растворах по всей выборке.

Наибольшую долю (% от общего содержания в породе) водорастворимых форм образует Ca — 1,1–1,5 %. Максимальное количество водорастворимой

формы мышьяка и ртути достигает 0,5 % от валового содержания.

Таким образом, можно заключить, что водные растворы (дождевые и талые воды), взаимодействующие с грунтами хвостохранилища, будут содержать опасные концентрации таких металлов, как As, Hg, Cu, Mn, которые превышают нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.

Извлечение обменных форм элементов 1 М ацетатно-аммонийным буфером

Фракция, выделяемая с помощью ацетата аммония, моделирует действие слабокислых растворов (кислый дренаж). Раствор 1 М NH₄Ac с pH 4,8 предположительно извлекает из отвалов, помимо водорастворимых, обменные формы металлов, которые являются наиболее подвижными и представлены легкогидролизуемыми соединениями. Они переходят из отвалов в раствор путем ионного обмена, а также гидролиза под действием ионов водорода и образования растворимых ацетатных или аммонийных комплексных соединений. Применение слабокислого буферного раствора может приводить к частичному растворению карбонатов и к переводу в раствор металлов, связанных с карбонатами.

В ацетатноаммонийные вытяжки перешло большее количество элементов, чем в водные, содержания которых могут быть опасными для водотоков. Обращают на себя внимание высокие содержания микроэлементов As, Ni, Cu, Co, Zn, Hg в ацетатноаммонийных вытяжках (табл. 5).

Из всех элементов только для Na, Al, Si, K, Ti обнаружено невысокое количество обменных форм в долевом отношении. У остальных элементов доли ацетатаммонийных форм высокие, что свидетельствует о большой вероятности их перехода в раствор при воздействии кислых дренажных растворов. Кислые дренажные растворы могут образовываться при окислении сульфидных минералов, содержащихся в отходах фабрики. Согласно данным элементного анализа, содержание серы в отвалах 0,2–0,3 %. Пирит (FeS₂) является основным источником окисляющейся серы. Сульфидная сера грунтов окисляется до серной кислоты по реакции:

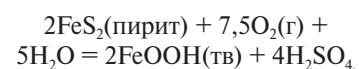


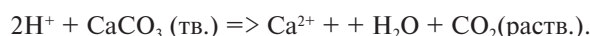
Таблица 4
Содержание элементов в водных вытяжках

Элемент	Содержание в водной вытяжке, мкг/л						ПДКвр, мкг/л [6]	% от валового содержания в породе (по среднему)	
	хвостохранилище							хвостохранилище	
	старая площадка			новая площадка				старая площадка	новая площадка
	мин	макс	средн.	мин	макс	средн.			
Na	1267	7973	3585	1407	9933	2148	120000	0,11	0,061
Mg	4633	8561	6854	4131	6123	5222	40000	0,39	0,35
Al	97,3	198,8	139,1	101	191	146	40	0,0012	0,0015
Si	1015	2847	1799	1228	2531	1813		0,0032	0,0034
P	11,0	29	21	<10	39,4	24,1		0,022	0,023
K	986	3399	1235	1250	4080	1634	50000	0,022	0,030
Ca	23969	37468	30089	18506	23948	21257	180000	1,53	1,1
Ti	< 1	2,5	1,17	< 1	1,5	0,83	60	0,00022	0,00017
Cr	<0,5	2,8	1,1	<0,5	<0,5	<0,5	70	0,015	<0,0098
Mn	24,8	185,1	91,0	22,7	31	26,2	10	0,066	0,028
Fe	110,2	918,3	448,9	15,2	170	60,8	100	0,007	0,0028
Co	<0,2	3,6	1,27	<0,2	<0,2	<0,2	10	0,077	<0,019
Ni	1,5	7,0	4,7	1,3	3,1	2,0	10	0,12	0,083
Cu	3,0	18,1	10,7	4,0	14,9	10,0	1	0,24	0,34
Zn	2,7	17,5	8,9	1,3	7,6	4,5	10	0,076	0,056
As	495	1011	758	488	1392	913	50	0,24	0,45
Hg	0,01	0,31	0,23	0,01	0,39	0,32	Отсутствие	0,41	0,55

Таблица 5
Среднее содержание подвижных форм элементов

Элемент	Обменные формы				Органоминеральные комплексы (% от валового содержания)	Специфически сорбированные формы (% от валового содержания)	Доля подвижных соединений элементов от их общего содержания в грунтах, %			
	Содержание в растворе, мкг/л		% от валового содержания							
	Точки отбора экстракционного материала									
	4	7	4	7	4	7	4	7	4	7
Na	2841	2389	0,084	0,068	28,85	31,77	0,12	0,11	29	32
Mg	51091	55589	2,32	2,94	2,75	5,67	12,65	17,28	18	26
Al	2861	2814	0,021	0,022	0,035	0,043	0,31	0,36	0,4	0,4
Si	3567	3385	0,0056	0,0053	0,012	0,019	0,063	0,076	0,1	0,1
P	<198	<198	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	76,6	71,2	77	71
K	5115	5289	0,091	0,097	0,024	0,050	0,12	0,17	0,3	0,4
Ca	1143951	1302801	46,5	50,1	9,59	13,7	42,4	35,1	100	100
Ti	<14	<14	<0,002	<0,002	0,0057	0,0078	0,069	0,058	0,1	0,1
Cr	19,5	21,6	0,26	0,32	0,79	1,79	5,72	4,97	7	7
Mn	33206	38823	24,4	31,97	16,29	18,34	35,92	29,99	77	80
Fe	22267	40225	0,35	0,84	9,02	12,94	19,23	20,88	29	35
Co	295	484	17,51	32,27	21,09	17,12	24,94	14,32	64	64
Ni	328	368	7,49	12,69	7,99	9,09	15,36	14,62	31	37
Cu	417	362	8,46	10,32	13,71	12,72	24,32	22,34	47	46
Zn	906	1075	7,19	10,1	5,93	8,74	13,97	17,60	27	37
As	3997	3358	1,047	1,44	34,15	39,24	56,56	48,58	92	90
Hg	0,45	<0,2	1,16	<0,5	не опр	не опр	12,09	12,61	14	13

Однако наличие в отвалах ЗИФ кальцита, содержание которого, согласно данным минералогического анализа, достигает 10,6 %, способствует нейтрализации кислотных растворов до щелочных значений pH. Кальцит взаимодействует с кислотой согласно следующей схеме:



Нейтрализация кислотных растворов приводит к тому, что уровень содержания элементов в дренажных растворах хвостохранилища в природных условиях будет существенно ниже, чем по экспериментальным данным.

Органоминеральные формы элементов

Количество растворимых органических форм металлов (комплексные соединения) рассчитывали путем вычитания из показателей по содержанию форм, извлекаемых буфером с комплексом показатели содержания форм, извлекаемых чистым ацетатоммонийным буфером.

Содержание исследуемых элементов в комплексных формах в большинстве случаев незначительно больше, чем в обменных (табл. 5). По содержанию комплексных форм элементы в отвалах Токурской ЗИФ образуют ряд (% от валового содержания): As > Na > Co > Mn > Cu > Ca > Fe > Ni > Zn > Mg.

Самое большое содержание в данной фракции характерно для As, что свидетельствует о высокой по-

тенциальной миграционной способности этого элемента. Доля комплексных форм As достигает 1/3 от общего содержания металла в отвалах. Согласно литературным данным наибольшее количество растворимых соединений мышьяка обнаруживается в затопленных почвах с Eh = 25–100 мВ, богатых органическим веществом [14], т.е. органические молекулы повышают биологическую доступность мышьяка.

Относительное содержание комплексных форм остальных металлов значительно меньше. Так, доля Zn и Ni в исследуемых отвалах составляет 6–9 % от общего содержания. Это объясняется слабой комплексообразующей способностью этих элементов с органическим веществом [15]. Кроме того, незначительное количество металлов в форме комплексных соединений обусловлено низким содержанием органического вещества в отвалах хвостохранилища, которое не превышает 1 %.

Специфически сорбированные формы элементов

Значительная часть специфически сорбированных соединений элементов представлена металлами, относительно непрочно удерживаемыми оксидами и гидроксидами железа, алюминия, марганца и карбонатами [5]. Данную форму можно рассматривать как промежуточную, переходную от подвижных форм к прочносвязанным соединениям. Следует отметить, что среди подвижных соединений элементов специфически сорбированные формы преобладают. Доля их для As превышает 50 % от валового содержания.

Для характеристики подвижности тяжелых элементов в отвалах Токурской ЗИФ нами была рассчитана доля подвижных соединений элементов от их общего содержания, так как непрочносвязанные соединения представляют наиболее важную с экологической точки зрения группу элементов, которые мигрируют и поступают в другие сопредельные среды, природные воды. По опасности перехода элементов в сопредельные среды на основании содержания их непрочносвязанных соединений лидируют Са, As, Mn, Со (табл. 5). Поставщиком кальция в раствор является кальцит, содержание которого согласно данным минералогического анализа достигает 11 %. Воздействие слабодиссоциированных растворов приводит к частичному растворению кальцита и переводу в раствор кальция.

Для Mn, As в составе непрочносвязанных соединений металлов доминируют специфически сорбированные, доля их составляет 43–62 %. Экологически опасные последствия загрязнения сопредельных сред Со могут быть связаны как с его обменными, так и комплексными формами, доля которых среди непрочносвязанных соединений составляет 40–59 %.

Кроме перечисленных элементов, особое внимание следует уделить ртути, доля подвижных форм которой превышает 13–14 %, и не исключено, что ртуть может поступать в водозаборы из техногенных отвалов вместе с грунтовыми водами.

Заключение

Таким образом, отвалы ЗИФ, образовавшиеся при отработке Токурского месторождения представляют опасность для окружающей среды при взаимодействии сезонных осадков с веществом отвалов. Из-за несоблюдения технических условий по хвостохранилищу (отсутствие специально оборудованных ограждающих боковых и нижней дамб) при очередном паводке большие количества токсикантов могут попасть в реку. Поступление дренажных потоков в р. Малый Караурак может привести к негативным изменениям состава реки — формированию водных аномалий, вредных для биоты и рыб. Впоследствии в донных осадках возможно осаждение растворенных форм элементов с образованием их легкорастворимых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов, А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — 234 с.

2. *ГН 2.1.7.2041–06.* Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве // Режим доступа: <http://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293850/4293850511.htm>. Дата обращения 06.03.2018.
3. *Коваль, А.Т.* Техногенное загрязнение металлической ртутью районов золотодобычи Амурской области и Хабаровского края / А.Т. Коваль, Ю.Ф. Сидоров, В.А. Нагорный, В.И. Остапчук // Добыча золота. Проблемы и перспективы. Докл. науч.-практ. семинара 25–27 ноября 1997. — Хабаровск, 1997. — С. 347–352.
4. *Манджиева, С.С.* Фракционно-групповой состав соединений цинка и свинца как показатель экологического состояния почв / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, С.Е. Головатый, Н.Н. Мирошниченко, Н.К. Лукашенко, А.И. Фатеев // Почвоведение. — 2014. — № 5. — С. 632–640.
5. *Минкина, Т.М.* Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко, В.С. Крыщенко, С.С. Манджиева // Почвоведение. — 2008. — № 7. — С. 810–818.
6. *Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения*, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (утв. приказом Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20) // Режим доступа: <http://С:/Documents%20and%20Settings/spiderman/Мои%20документы/ПДК%20рыб.htm>. Дата обращения 28.01.2018.
7. *Радомская, В.И.* Распределение и миграция элементов-токсикантов в системе почва-растение на Албынском золоторудном месторождении (Амурская область) / В.И. Радомская, С.М. Радомский, Е.Н. Кулик, Л.М. Павлова // География и природные ресурсы. — 2016. — № 3. — С. 62–69.
8. *Радомская, В.И.* Особенности миграции редкоземельных элементов в природных и техногенных экологических системах на примере Албынского золоторудного месторождения Приамурья / В.И. Радомская, С.М. Радомский, Л.М. Павлова, Е.Н. Кулик // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. — 2017. — № 1. — С. 15–27.
9. *Рыженко, Б.Н.* Моделирование состава шахтных (отвальных) вод на месторождениях Балхачского золоторудного района / Б.Н. Рыженко, А.Е. Рябенко // Геохимия. — 2013. — № 11. — С. 1021–1032.
10. *Сорокин, А.А.* Возраст адуляра из жил золоторудного месторождения Токур (Монголо-Охотский орогенный пояс, Россия): результаты датирования ⁴⁰Ar/³⁹Ar-методом / А.А. Сорокин, Н.С. Остапенко, В.А. Пономарчук, А.В. Травин // Геология рудных месторождений. — 2011. — Т. 53. — № 3. — С. 297–304.
11. *Тейлор, С.Р.* Континентальная кора: ее состав и эволюция: Пер. с англ. / С.Р. Тейлор, С.М. Мак-Леннан. — М.: Мир, 1988. — 384 с.
12. *Эйриш, Л.В.* Золоторудное месторождение Токур (Дальний Восток, Россия) / Л.В. Эйриш, Н.С. Остапенко, В.Г. Моисеенко // Геология рудных месторождений. — 2002. — Т. 44. — № 1. — С. 50–52.
13. *Эйриш, Л.В.* Металлогения золота Приамурья / Л.В. Эйриш. — Владивосток: Дальнаука, 2002. — 194 с.
14. *Hess, R.E.* Dissolution of arsenic from waterlogged and aerated soil / R.E. Hess, R.W. Blanchard // Soil Sei. Soc. Am. J. — 1977. — V. 41. — P. 861–865.
15. *Piccolo, A.* Infrared spectra of Cu²⁺, Pb²⁺ and Ca²⁺ complexes of soil humic substances / A. Piccolo, F.J. Stevenson // Geoderma. — 1982. — V. 27. — № 3. — P. 195–208.

© Радомская В.И., Павлова Л.М., 2019

Радомская Валентина Ивановна // radomskaya@ascnet.ru
Павлова Людмила Михайловна // pav@ascnet.ru