

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БОЛОТНЫХ ВОД В ЗОНЕ ОТРАБОТКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ветошкина А.В.¹, Вах Е.А.¹, Ревенко М.А.^{1,2}, Кузьмина Т.В.¹

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159,
Владивосток, 690022, Россия. E-mail: vetoshkina.alena@mail.ru

² Дальневосточный Федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922, Россия

Исследование показало значительные изменения химического состава болотных вод в зоне отработки медно-никелевого месторождения Шануч, вызванные интенсивным окислением сульфидных минералов (пирротин, пирит, виоларит, пентландит, халькопирит) и последующим образованием кислой среды, способствующей повышению мобильности тяжелых металлов (Ni, Co, Fe, Cu, Zn и др.). Анализ выявил существенное увеличение концентраций указанных элементов в болотных водах, превышающее нормы в тысячи раз, что ставит под угрозу сохранность местной экосистемы и создает риски деградации биоразнообразия. Полученные данные подчеркивают важность дальнейших исследований и внедрения мероприятий по охране окружающей среды, направленных на минимизацию отрицательных воздействий горнодобывающей промышленности.

HYDROCHEMICAL PECULIARITIES OF SWAMP WATER FORMATION IN THE ZONE OF COPPER-NICKEL DEPOSIT MINING

Vetoshkina A.V.¹, Vakh E.A.¹, Revenko M.A.^{1,2}, Kuzmina T.V.¹

¹ Far Eastern Geological Institute of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, 159,
100-letiya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022 Russia. vetoshkina.alena@mail.ru

² Far Eastern Federal University, Russian Island, Ajax, 10, Vladivostok, 690922, Russia

The study showed significant changes in the chemical composition of bog waters in the mining area of the Shanuch copper-nickel deposit caused by intensive oxidation of sulfide minerals (pyrrhotite, pyrite, violarite, pentlandite, chalcopyrite) and subsequent formation of an acidic environment that promotes the mobility of heavy metals (Ni, Co, Fe, Cu, Zn, etc.). The analysis revealed a significant increase in the concentrations of these elements in marsh waters, exceeding the norms by thousands of times, which jeopardizes the preservation of the local ecosystem and creates risks of biodiversity degradation. The obtained data emphasize the importance of further research and implementation of environmental protection measures aimed at minimizing the negative impacts of the mining industry.

Введение

Болотные экосистемы играют ключевую роль в поддержании водного баланса и циркуляции химических элементов в природе. Они служат местом образования органического вещества, накапливают торфяные залежи и выполняют функции естественного фильтра, способствуя очищению водных систем. Благодаря своим свойствам болота выступают в роли геохимических барьеров (Савичев и др., 2016; Архипов и др., 2022).

Настоящее исследование сосредоточено на Шанучском болоте, расположенном в Центральной Камчатке, вблизи одноименного медно-никелевого месторождения. Разработка медно-никелевых месторождений приводит к значительным изменениям в окружающей среде, включая химическое загрязнение как поверхностных, так и подземных вод. Металлы, такие как медь и никель, могут накапливаться в болотных водах, что негативно сказывается на водных организмах и экосистемах в целом. Изучение гидрохимических особенностей формирования болотных вод в зоне отработки месторождений позволяет оценить степень этого воздействия и разработать меры по его минимизации.

Исследования могут способствовать более глубокому пониманию механизмов миграции и накопления загрязняющих веществ в природных водах. Это знание является ключевым для прогнозирования и предотвращения негативных последствий, связанных с горнодобывающей деятельностью.

Таким образом, исследование гидрохимических особенностей формирования болотных вод в зоне отработки медно-никелевого месторождения имеет важное значение для сохранения экологического баланса, обеспечения устойчивого развития и защиты природных ресурсов.

Цель работы заключается в выявлении особенностей влияния природных и техногенных процессов на формирование болотных вод в районе месторождения Шануч, Камчатский край, а объектом исследования являются поверхностные, подземные, техногенные и болотные воды данного месторождения.

Материалы и методы

Материалы для исследований были получены в рамках полевых работ в июле 2024 г., в дождливый период. Были опробованы поверхностные (речные воды), подземные воды, формирующиеся в руднике, рудничные воды и болотные воды.

Каждая проба отбиралась в емкость из полипропилена и направлялась в Аналитический центр коллективного пользования при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН. Фильтрация проб осуществлялась через мембранный фильтр (0,45 микрон) с помощью вакуумного насоса. Для анализа микроэлементов пробы подвергались подкислению концентрированной азотной кислотой. 55 элементов определялись методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Спектрометр Agilent 7700x, Agilent Techn., США. Макрокатионы определялись методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр iCAP 7600 Duo), макроанионы методом ионной хроматографии (ионный жидкостный хроматограф LC-20, Shimadzu, Япония). Определение гидрокарбонатов выполнено с помощью титратора Dosimat 765 от Metrohm (Швейцария) цена деления 0,002 мл. Общая минерализация воды (Σn) определялась как сумма макрокомпонентов: $\Sigma n = [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCO_3^-]$.

Для интерпретации и анализа данных проводился стандартный анализ среднестатистических параметров с использованием пакета программ Microsoft Office 2013. Для построения диаграммы Пайпера использовалась программа AquaChem 5.1.

Краткая характеристика объекта исследований

Шанучское болото расположено в пределах западных отрогов Срединного хребта Центральной Камчатки, в междуречье р. Ича и ее правого притока р. Шануч, входящих в бассейн Охотского моря (рис. 1). Шанучское болото прилегает к подножию горы Верхняя Тхонжа в области влияния горнодобывающего участка

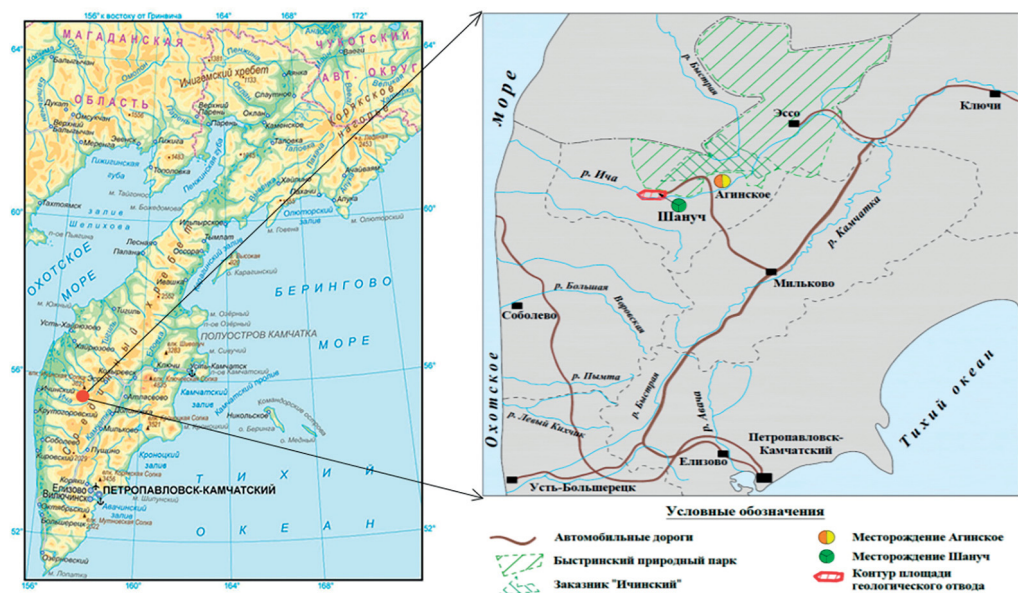


Рис. 1. Обзорная карта-схема района исследований

Шанучского медно-никелевого месторождения, которое локализовано в средней части горного массива Верхняя Тхонжа. Площадь болота составляет 0,92 км². Оно питается ручьями, включая сезонные водотоки с северо-западного склона горы Верхняя Тхонжа, в том числе, дренирующие через территорию горнодобывающего участка, а также рудничными водами, образующимися в результате разработки месторождения. До начала активного освоения Шанучского месторождения рудное тело № 1 омывал ручей Ралли, перенося воду, насыщенную рудными элементами, в Шанучское болото. После начала добычи ручей был отведен от рудного тела, а образующиеся при добыче рудничные воды стали поступать в еще большем объеме. С северной стороны болото ограничивает ручей Саматкин, являющийся левым притоком реки Шануч.

Шанучское низинное болото, как и другие болота террасного залегания занимают низшие уровни рельефа и характеризуются минимальной степенью геохимической автономности (Архипов и др., 2023). В заболоченных ландшафтах они выступают как геохимические барьеры на путях миграции химических элементов от водоразделов до речной сети. Вода из ручьев попадает в Шанучское болото, проходит через торф и затем разгружается в ручей Саматкин (прямой сток отсутствует), а оттуда – в реку Шануч.

Формирование болота происходило в олигоцене на камовой террасе, примыкающей к г. Верхняя Тхонжа, озёрно-ледниковые и водно-ледниковые отложения которой, вероятно, являются водоупором для Шанучского болота. Болото относится к низинным олиготрофного типа.

Район месторождения сложен кристаллическими сланцами и гнейсами камчатской серии. На флангах они перекрыты метатерригенными образованиями хейванской свиты. Метаморфические толщи прорваны интрузиями дорудного крутогоровского комплекса гнейсовидных плагиогранитов и гнейсогранитов, а также пострудными интрузиями кольского гранит-плагиогранитного комплекса. Никеленосными являются малые интрузии дукукского базит гипербазитового комплекса. Мощность отдельных интрузий от первых м до 150–200 м. Основными

минералами руд являются (по степени распространенности): пирротин, пирит, виоларит, петландит и халькопирит. Остальные рудные минералы имеют незначительное распространение и относятся к числу второстепенных и редких минеральных соединений (Степанов и др., 2010). Медно-никелевое месторождение Шануч по степени устойчивости и характеру изменений главных рудообразующих минералов в условиях зоны окисления относится к группе сульфидных месторождений, руды которых наиболее подвержены процессам растворения и выноса полезных компонентов (Кунгурова и др., 2016).

Все природные и трансформированные под воздействием антропогенных факторов ландшафты месторождения следует воспринимать как единую Шанучскую природно-техногенную каскадную ландшафтно-геохимическую систему (Ветошкина, Вах, 2024). Её целостность обеспечивается за счет потоков вещества, энергии и информации, перемещающихся от более высоких точек рельефа к более низким. Участок промышленной разработки месторождения Шануч сопряжен с природными ландшафтами, подвергающимися техногенному влиянию в результате горнодобывающей деятельности. В процессе миграции химических элементов в водах Шанучской природно-техногенной каскадной ландшафтно-геохимической системы рудника Шануч можно выделить 5 основных этапов, которые отличаются условиями миграции. Первый этап – это выходы подземных вод различного состава, отражающие степень контакта воды с рудным телом и вмещающими породами. Второй этап – это поверхностный сток рудничных вод с горного участка до места их поступления в пруд-отстойник. Третий этап – поступление кислых техногенных вод в болото. Четвертый этап – это внутриболотные потоки вод, которые направляются к местам разгрузки в понижения рельефа. И, наконец, пятый этап – это речной сток, который происходит ниже разгрузки болотных вод в руч. Саматкин и далее в р. Шануч.

Вода в данной Шанучской природно-техногенной каскадной ландшафтно-геохимической системе является самым активным компонентом окружающей среды и играет ключевую роль в переносе вещества в природных и техногенных процессах. На рисунке 2 схематически изображены взаимосвязи между водами, оказывающими влияние на состав болотных вод (рис. 2). Любые изменения в геологической среде мгновенно сказываются на её состоянии, что находит отражение в химическом составе и гидрологическом режиме вод болота.

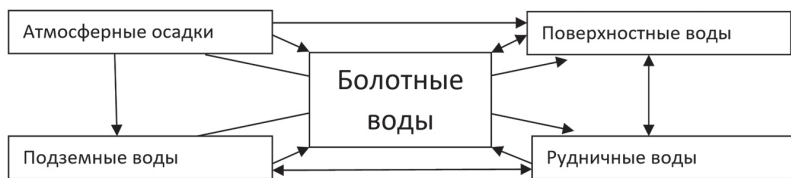


Рис. 2. Схема взаимодействия вод в Шанучской природно-техногенной каскадной ландшафтно-геохимической системе

Результаты и обсуждение

Для оценки геохимического влияния разработки месторождения на окружающую среду мы исследовали воды месторождения как основной источник переноса в Шанучской природно-техногенной ландшафтно-геохимической системе. Формирование болотных вод происходит из атмосферных осадков, поверхностных небольших водотоков постоянных и временных, формирующихся на склонах

г. Верхняя Тхонжа, подземных вод, а также рудничных вод, образующихся в процессе ведения добычи.

Поверхностные воды руч. Саматкин и р. Шануч по минерализации являются ультрапресными с минерализацией 25–33 мг/л. По составу главных компонентов воды гидрокарбонатно-кальциево-натриевые и гидрокарбонатно-кальциево-магниевые, с рН от нейтральных до слабощелочных рН 6,3–7,4. Питание поверхностных вод происходит за счет выпадения атмосферных осадков, таяния снежников, а также разгрузки подземных вод в аллювиальный горизонт.

Приподнятость скальных массивов над долинами водотоков обеспечивает свободную фильтрацию подземных вод в сторону долин. Основное питание подземные воды получают за счет инфильтрации осадков и таяния снежников.

В районе исследований широко распространены в основном трещинные и трещинно-грунтовые безнапорные подземные воды, реже – пластово-трещинные воды, обладающие местными напорами. Мощность зоны активного водообмена не превышает 400–500 м.

Ниже располагается зона замедленного водообмена, характеризующаяся, как правило, напорным типом циркуляции подземных вод и повышенной их минерализацией

По химическому составу опробованные подземные воды месторождения являются гидрокарбонатно-сульфатного натриево-магниево-кальциевого и гидрокарбонатного кальциево-магниевого составов, нейтральные – с рН 6,3–7,07 (рис. 3). Минерализация подземных вод значительно варьирует: от 152 до 1000,7 мг/л, что связано с выходами различных типов подземных вод (табл. 1). В зонах разгрузки, приуроченных к тектоническим зонам, воды сульфатно-гидрокарбонатные, с преобладанием кальция и магния.

Техногенные воды на месторождении образуются путем сбора поверхностного стока с промплощадок рудника и водопритока подземных вод. Поверхностный сток с площадки очистных сооружений рудничных вод собирается в ливневые колодцы и отводится в пруд-отстойник очистных сооружений техногенных вод. Для защиты

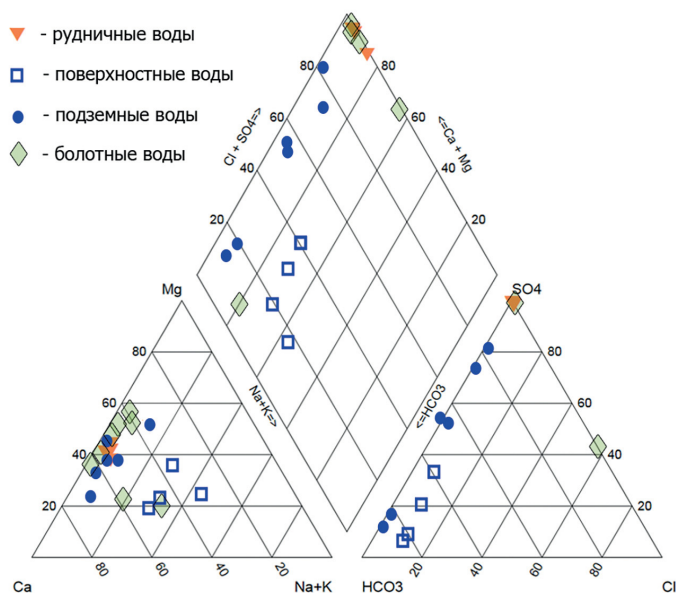


Рис. 3. Диаграмма Пайпера, характеризующая макросостав вод района исследований

площадок штолен горизонта +410 м и горизонта +350 м +300 м от поступления поверхностных вод с нагорной стороны предусмотрены водоотводные канавы. В связи с принятой схемой вскрытия месторождения, водоотлив горных выработок выше отметки +300 м предусматривается самотечным, с перепуском всех рудничных вод на горизонт +300 м и выдаче её по водоотливной канавке штольни. Посредством системы канав и лотков все техногенные воды отводятся в пруд-отстойник.

Техногенные воды, образующиеся в результате отвода поверхностного стока, являются кислыми (рН 4,2) с минерализацией 269 мг/дм³, а рудничные воды на выходе из штолен – сильнокислыми (рН 1,9–2,95) с минерализацией 1178–1993 мг/дм³. По анионно-катионному составу все техногенные воды являются сульфатными магниево-кальциевыми.

Из пруда-отстойника техногенные воды по переливной трубе попадают в Шанучское низинное болото. Площадь болота составляет 0,92 км², образовано на камовой террасе в олигоцене, болото по классификации относится к низинным олиготрофным. По химическому составу болотные воды кислые, сильнокислые (рН 2,1–5), по ионному составу относятся к сульфатному магниево-кальциевому типу. Минерализация в проанализированных пробах болотных вод сильно варьировала от 174 мг/л в краевых частях болота до 1395 мг/л в центральной части болота, ближайшей к сбросу техногенных вод из пруда отстойника.

В месте сброса техногенных вод на поверхности болота прослеживается слой железистых охристых образований. По информации одного из работников рудника, около двух лет назад произошел аварийный размыв прудов-отстойников, в результате чего все, что было в прудах, включая осадки, попало в болото (рис. 4).

Болотные воды формируются под влиянием различных факторов, включая климатические условия, растительность и минерализацию почвы. В зоне же влияния горнодобывающего предприятия эти факторы могут изменяться и дополняться из-за выбросов металлов и других загрязнителей.

Воды всех типов болот содержат большое количество органических веществ природного происхождения, в составе которых выявлены фульвокислоты (ФК), гуминовые кислоты (ГК), фенолы, ароматические и парафиновые углеводороды, карбоновые кислоты и ряд других соединений (Шварцев и др., 2002; Shvartsev et al., 2012), что определяет в болотных водах снижение показателя рН в слабо-кислую – кислую сторону.

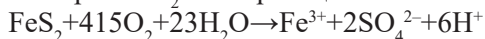
Анализ же величины рН всех вод, оказывающих влияние на формирование болотных вод Шанучского болота, показал, что сток сильнокислых техногенных вод приводит к значительному снижению величины рН, которая достигает значений, не характерных для естественных болотных вод (рис. 5).

Техногенные воды, формирующиеся в результате ведения горнодобывающей деятельности по извлечению кобальто-медно-никелевой руды на Шанучском месторождении, имеют кислый и сильно кислый показатель рН, поскольку в результате отработки месторождения происходит растворение сульфидных минералов, находящихся в зоне оруденения. Основными минералами руд являются (по степени распространенности): пирротин (5–75 %), пирит (до 60 %), виоларит и пентландит (1–20 %) и халькопирит (от первых и до 80 %). Остальные рудные минералы имеют незначительное распространение и относятся к числу второстепенных и редких минеральных соединений (Степанов и др., 2010).

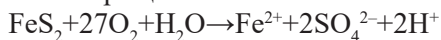
Обобщённые формулы окисления пяти указанных сульфидных минералов, характерные для условий контакта с атмосферным кислородом и влагой, можно записать следующим образом:

1. Реакция окисления пирротина $\text{Fe}1-x\text{S}$ представлена следующей схемой:
 $\text{Fe}1-x\text{S}+25+x\text{O}_2+(1+x)\text{H}_2\text{O}\rightarrow(1-x)\text{Fe}^{2+}+x\text{Fe}^{3+}+\text{SO}_4^{2-}+(1+x)\text{H}^+$ (Apello, Postma, 2005; Лехов, 2010)

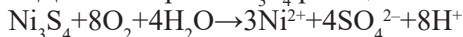
2. Пирит FeS_2 и его реакция окисления:



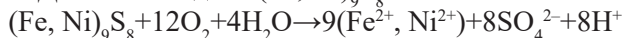
или сокращённо:



3. Для виоларита Ni_3S_4 реакция окисления выражается так:

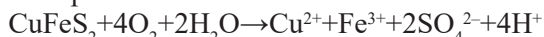


4. Для пентландита $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ можно записать следующую реакцию:



Виоларит и пентландит – характеризуются схожими механизмами окисления с образованием сернокислых растворов и свободных катионов металлов.

5. Окончательная реакция окисления халькопирита CuFeS_2 записывается следующим образом:



Для протекания процесса сернокислотного выщелачивания достаточно наличия в породе 1–2 % пирита, доступного для воды и кислорода: чем меньше размеры кристаллов и больше поверхность окисления, тем быстрее происходит формирование кислых вод, поэтому нарушение сплошности пород при отработке руды способствует активизации процесса окисления сульфидных минералов (Рыбникова и др., 2014). Как мы рассмотрели выше, в образцах руды кобальто-медно-никелевого месторождения Шануч, сульфидные минералы составляют 80 и более процентов. В естественных ненарушенных условиях такие процессы практически не происходят, для их возникновения необходимо изменение окислительно-восстановительных условий, что обычно бывает при осуществлении водоотлива и понижении уровня подземных вод на десятки и сотни метров.

Все вышеприведенные реакции показывают, что при окислении сульфидных минералов выделяется большое количество ионов водорода, создающее кислую среду. Образующаяся кислая водная среда способствует еще большему высвобождению тяжелых металлов из минеральных форм, увеличивая их подвижность и миграцию.

На рисунке 6 показано превышение микроэлементов в пробах воды, полученных средних значений для болотных, техногенных подземных вод и атмосферных осадков над средним содержанием в поверхностных водах района месторождения. Результаты исследований показали, что концентрации Ni, Fe, Mn, Cs, Co, Cu, Zn, Se, Be, Tl и ряда других элементов в болотных водах в зоне влияния горнодобывающего предприятия значительно превышают уровни, установленные для природных водоемов. Содержание никеля превышает его содержание в реках в 9002 раза, кобальта в 4592 раза, марганца в 303 раза, меди в 281 раз, урана в 226 раз, кадмия в 83 раза, селена в 75, бериллия в 59, железа и цинка в 35 и 46 раз, соответственно, а также других микроэлементов. Это свидетельствует о том, что деятельность по разработке кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч оказывает значительное влияние на геохимический состав болотных вод.

Сток взвешенных частиц на болоте состоит из транзитных, которые переносятся со всего бассейна, и местных отложений, включающих аллювиальные и эоловые наносы. Болото в силу имеющегося водоупора из ледниковых отложений является аккумуляционным бассейном для рудных элементов, попадающих вследствие окисления рудообразующих и вмещающих пород месторождения, что в дальнейшем, вероятно, может привести к формированию техногенного месторождения.



Рис. 4. Шанучское болото в месте сброса из пруда-отстойника с железистым наносом

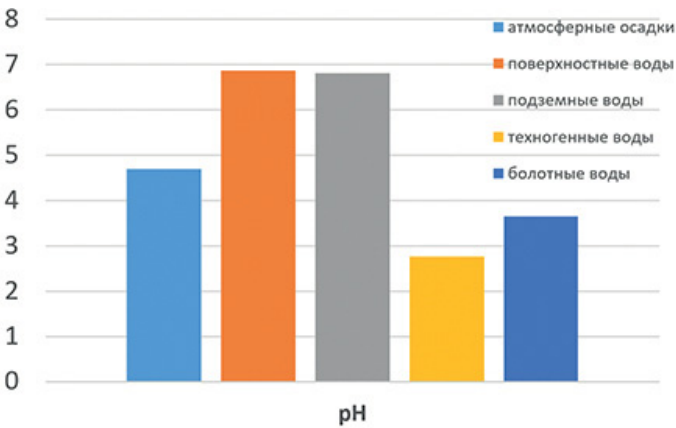


Рис. 5. Показатель pH в природных и техногенных водах Шанучского месторождения

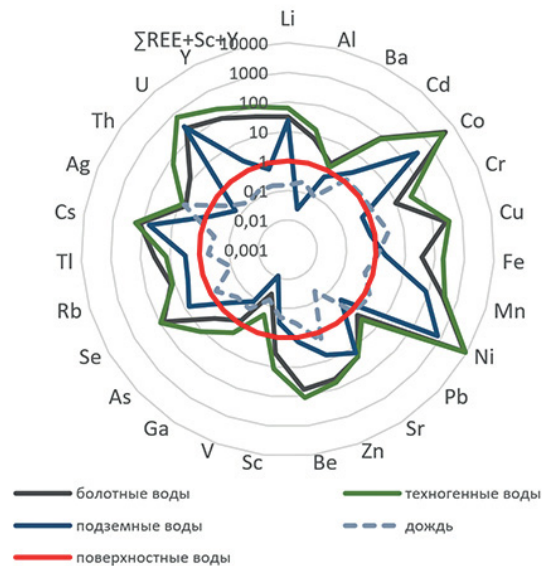


Рис. 6. Распределение микроэлементов относительно среднего содержания в поверхностных водотоках в подземных, техногенных и болотных водах месторождения Шануч, а также атмосферных осадков (логарифмическая шкала)

Заключение

Исследование гидрохимических особенностей формирования болотных вод в зоне отработки медно-никелевого месторождения Шануч позволило выявить существенные изменения в химическом составе вод, обусловленные горнодобывающей деятельностью. Основные выводы включают следующее:

1. Деятельность по разработке месторождения привела к значительному увеличению концентраций тяжелых металлов (Ni, Co, Fe, Cu, Zn и др.) в болотных водах.
2. Техногенные воды обладают низким показателем pH (pH 1,9–4,2), что резко контрастирует с естественным уровнем pH болотных вод.
3. Основной причиной загрязнения является интенсивное окисление сульфидных минералов (пирротин, пирит, виоларит, пентландит, халькопирит), приводящее к образованию кислой водной среды и высвобождению тяжелых металлов. Эти процессы усиливаются нарушением целостности пород при добыче руды, что увеличивает площадь контактирования воды с минеральными компонентами.
4. Высокая концентрация токсичных элементов и их соединений может негативно отразиться на флоре и фауне болотной экосистемы и привести к ее полной деградации.
5. Длительное накопление в Шанучском болоте рудных элементов в высоких концентрациях со временем может привести к образованию нового месторождения техногенного происхождения.

Дальнейшие исследования будут включать изучение долгосрочного влияния накопленных загрязнений на биоту, оценку биогеохимической миграции элементов и риска вторичного загрязнения соседних территорий.

Благодарности

Исследования выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-27-00304 «Влияние современного техногенеза на поведение РЗЭ в системе «вода-порода-донные отложения» на примере Cu-Ni месторождения Шануч (Камчатка)», <https://rscf.ru/project/24-27-00304/>.

Литература

- Архипов В.С., Маслов С.И. Арбузов А.Ю., Иванов С.Г. 2022. Геохимия торфяных болот таежной зоны Западной Сибири. Новосибирск: СО РАН. 210 с.
- Ветошкина А.В., Вах Е.А. 2024. Шанучская природно-техногенная каскадная ландшафтно-геохимическая система, как система естественных геохимических барьеров // Вопросы геологии и комплексного изучения экосистем Восточной Азии. Благовещенск. С. 96–99.
- Кунгурова В.Е., Трухин Ю.П., Алискеров А.А. 2016. Структурно-текстурные и минералогические особенности зоны окисления рудного тела № 1 месторождения Шануч (Камчатка) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). № 531. С. 56–69.
- Лехов А.В. 2010. Физико-химическая гидрогеодинамика. М.: КДУ. 500 с.
- Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Тютков О.В. 2014. Оценка влияния затопленных медно-колчеданных рудников на водные объекты Среднего Урала // Водное хозяйство России. № 6. С. 77–91.
- Савичев О.Г., Мазуров А.К., Семилетов И.П., Базанов В.А., Гусева Н.В., Хвощевская А.А., Наливайко Н.Г. 2016. Гидрогеохимические условия формирования олиготрофных болотных экосистем // Известия Российской академии наук. Серия географическая. № 5. С. 60–69.
- Степанов В.А., Гвоздев В.И., Трухин Ю.П., Кунгурова В.Е., Молчанова Г.Б. 2010. Минералы благородных и редких металлов в рудах Шанучского медно-никелевого месторождения (Камчатка) // Записки Российской минералогического общества. Т. 139, № 2. С. 43–58.
- Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Сидоренко Т.Н., Здвижков М.А. 2002. Геохимия природных вод района большого Васюганского болота // Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития. Томск: ИОА СО РАН. С. 139–149.
- Apello C.A.J., Postma D. 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. Leiden: Balkema Publishers. 649 p.
- Shvartsev S.L., Serebrennikova O.V., Zdvizhkov M.A., Savichev O.G., Naimushina O.S. 2012. Geochemistry of wetland waters from the lower Tom basin, Southern Tomsk oblast // Geochemistry International. Vol. 50, N 4. P. 367–380.