

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В КАРЬЕРНЫХ ОЗЕРАХ БЛЯВИНСКОГО И ЯМАН-КАСИНСКОГО КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Исследованы состав воды и распределение физико-химических параметров в двух карьерных озерах на территории Оренбургской области – Блявинском и Яман-Касинском. Оба объекта представляют собой геотехнические системы, возникшие после прекращения водоотлива по окончании эксплуатации месторождений. В пределах колонн воды глубиной 42 м с рН 2,9–3,2 наблюдается хорошо выраженная стратификация по содержанию тяжелых металлов и взвеси, обусловленная положением кислородной границы. Установлены принципиально различные формы нахождения элементов в составе растворенных и взвешенных форм в аэробной и анаэробной зонах.

Ключевые слова: гидрогеотехнические системы, эксплуатация месторождений, содержанию тяжелых металлов и взвеси.

Введение

Карьерные озера формируются в течение нескольких лет после завершения эксплуатации месторождений открытым способом, когда карьерный водоотлив прекращается и котловина карьера заполняется трещинными напорными водами. В мировой литературе за карьерными озерами прочно закрепился термин «pit lakes» (от «open pit» – карьер и «lake» – озеро) [5–15]. В последние годы термин «карьерные озера», отражающий и генезис и особенности формирования, нашел отражение и в отечественных публикациях [2–4]. Несмотря на различия в условиях образования, контролируемых процессами горнопромышленного техногенеза, карьерные озера как аквальные системы техногенного происхождения имеют и общие черты с природными озерными системами: наличие выраженного термоклина, иногда оксиклина, дифференциацию химического состава в вертикальном разрезе и т.д. Изучение особенностей формирования и условий функционирования карьерных озер имеет важное значение как для познания гидрохимии техногенных систем, так и для реализации мероприятий по реабилитации горнопромышленных ландшафтов [1].

Объекты и методы

Блявинское колчеданное месторождение, открытое в 1929 г., явилось основой сырьевой базы Медногорского медно-серного комбината. Подземный рудник начал функционировать в 1938 г., а в 1952 г. стартовала отработка месторождения карьером с тремя заездами. В 1971 г., после отработки балансовых запасов руд, карьерная добыча была прекращена при глубине ка-

рьера 220 м от поверхности. В период с 1973 г. по 2005 г. уровень воды в карьерном озере периодически регулировался посредством сброса части вод через систему выработок подземного рудника и сбросом неочищенных кислых рудничных вод в р. Жирикля (правый приток р. Блява).

Яман-Касинское колчеданное месторождение открыто в 1942 г. По результатам геолого-разведочных работ в те годы месторождение было признано нерентабельным для разработки. В 1989 г. его отработку карьером начала артель старателей «Южная», но работы до 1992 г. велись в незначительных объемах. С 1992 по 1998 г. основной объем вскрышных работ и работ по добыче руд выполнялся силами Гайского ГОКа. В 1999 г. карьерная добыча на месторождении Яман-Касы была прекращена в связи с отработкой балансовых руд. В 2003 г. верхняя отметка уреза воды карьерного озера достигла равновесия с уровнем зеркала подземных вод и процесс формирования колонны воды на первом этапе завершился.

Отбор проб воды на карьерных озерах Блявинского и Яман-Касинского месторождений выполнен в течение двух климатических оптимумов – ранней весной (2 апреля) при ледоставе и в середине лета (5 июля) 2007 г. На первом этапе были выполнены измерения глубин по сети профилей с расстоянием пунктов измерения на профилях через 5 м и составлены схемы батиметрии котловин карьерных озер. Максимальная глубина на карьерном озере Блява была зафиксирована на 42 м, на карьерном озере Яман-Касы – на 41 м. Ряд физико-химических параметров (рН, Eh, растворенный кислород, электропроводность,

температура) фиксировался на месте отбора проб. Замеры рН и Eh выполнены рН-милливольтметром «Yokogawa-82» (Япония). Концентрации растворенного кислорода и температуры фиксировались через 1 м до глубины 20 м оксиметром-термометром «Hanna-9300» (Португалия) в режиме температурной компенсации при измерении кислорода. Электропроводность измерялась кондуктомером «Hanna-Instrument» (Португалия). В участках максимальных глубин батометром Молчанова на всю глубину водной колонны в карьерных озерах были отобраны гидрохимические пробы: в карьерном озере Блява в два климатических оптимума 16 проб; в карьерном озере Яман-Касы – 18 проб, которые сразу помещались в 1,5-литровые емкости из полипропилена, дважды сполоснутые 0,5н HNO₃ и деионизированной водой (установка Millipore, США). В течение суток пробы были доставлены в стационарную лабораторию для выполнения анализа анионно-катионного состава и концентраций микроэлементов.

Анализ катионов и анионов выполнялся в соответствии с традиционными методами гидрохимического анализа: сульфаты гравиметрическим методом осаждением с BaCl₂; хлориды – титрованием с AgNO₃; гидрокарбонат-ион – титриметрией; Ca, Mg, а также высокие концентрации Cu, Zn, Fe, Al, Co, Ni – атомно-абсорбционным методом в режиме ацетилен-воздух (атомно-абсорбционный спектрофотометр Perkin Elmer 3110, США); K и Na – в эмиссионном режиме на этом же спектрофотометре; микроэлементы – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN 9000, США). Во всех химико-спектральных методах для калибровки использовались одноэлементные растворы фирмы Merck (Германия) и мультиэлементные – фирмы Perkin Elmer (США). Относительное стандартное отклонение при определении большинства элементов не превышало 0,03 %. Все аналитические исследования выполнены в Центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья Института минералогии УрО РАН, г. Миасс (аттестат аккредитации № РОСС ru.0001.514536) и лаборатории физико-химических методов исследований Инсти-

тута геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (аттестат аккредитации № 001544).

Результаты исследований и обсуждение

Оба исследованных озера по величине водородного показателя относятся к категории кислых. Величина рН не поднимается выше 2,94 в карьерном озере Яман-Касы и 2,92 – в карьерном озере Блява. Распределение физико-химических параметров по глубине карьерных озер наиболее контрастно проявляется при анализе температуры. Если в летний период в толще воды отмечается типичный и ярко выраженный прямой термоклин с максимумом температуры от 18 °С до 13 °С в первых 7–8 м толщи воды, то ниже этой глубины температура в карьерном озере Яман-Касы находится в диапазоне от 5 до 4,5 °С (рис. 1).

В карьерном озере Блява на нижней границе термоклина отмечается минимальная температура 7 °С, которая с глубиной увеличивается до 8 °С на 14 м, до 9,5 °С на 26 м и остается на этом уровне до дна карьерного озера (рис. 2). В зимний период наблюдается обратный термоклин, но в карьерном озере Яман-Касы он не контрастный с минимумом в 1–1,5 °С в верхних 3 м толщи воды и максимумом в 5 °С ниже глубины 17 м, а в карьерном озере Блява зимний термоклин достаточно хорошо выражен с минимумом в 1 °С в верхних 5 м и максимумом в 7,5 °С ниже 14 м (рис. 1 и 2).

Содержание растворенного кислорода в толще воды карьерного озера Яман-Касы выражается резко контрастным распределением по глубине с максимумом в 10 мг/л летом и 9 мг/л зимой в верхних 3 м с резким уменьшением до 1 мг/л в оба климатических сезона на глубине 7 м (рис. 1). В карьерном озере Блява такое же резкое изменение наблюдается летом: с 10 мг/л в верхних 3 м до 5 мг/л на 4 м и до 1 мг/л на 8 м (рис. 2). В зимний период концентрация кислорода колеблется от 12 до 13 мг/л в верхних 4 м толщи воды и к 8 м резко уменьшается до 1 мг/л. Таким образом, в двух карьерных озерах на 3–4 м глубины отмечается четко выраженный *оксиклин* – область резкого уменьшения концентраций растворенного кислорода.

Сопоставление формул Курлова, отражающих химизм фоновых вод в области дрениро-

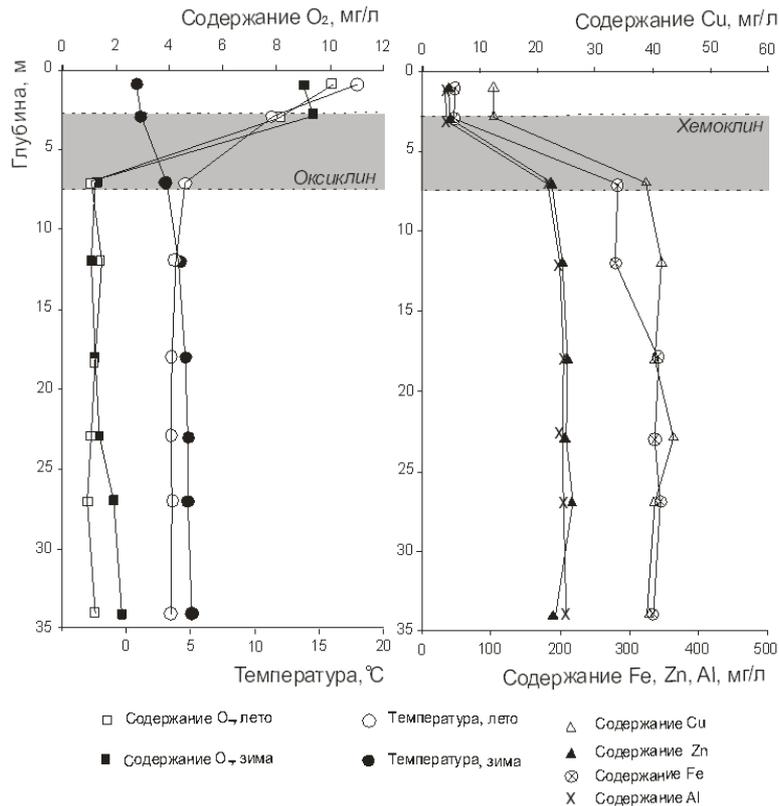


Рисунок 1. Схема распределения физико-химических параметров в вертикальном разрезе карьерного озера Яман-Касы

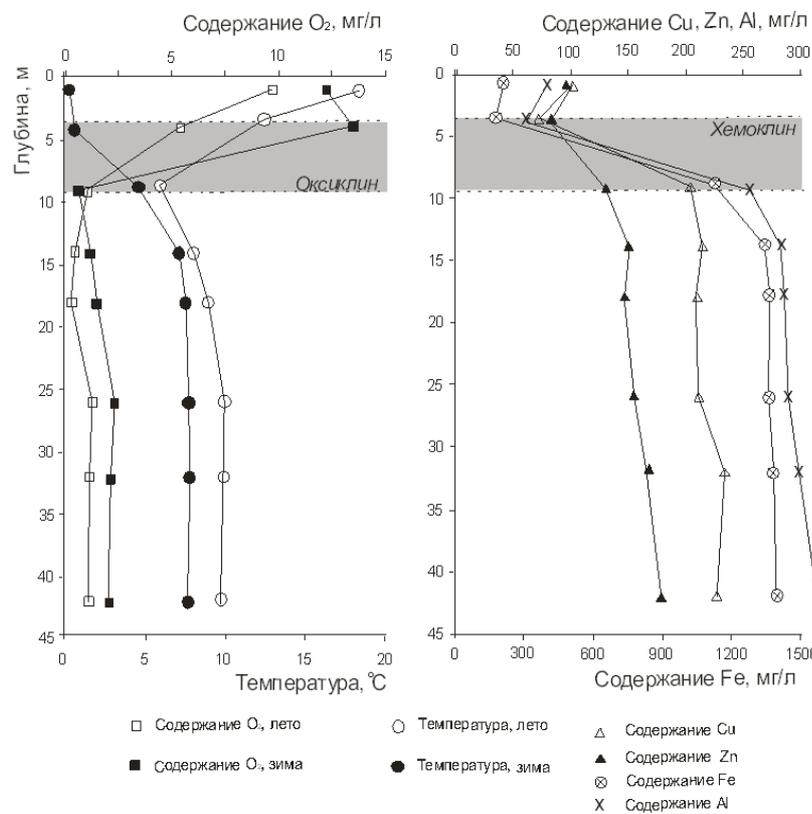


Рисунок 2. Схема распределения физико-химических параметров в вертикальном разрезе карьерного озера Блява

вания и вод карьерных озер, свидетельствует о глубокой трансформации химического состава вод в условиях техногенеза. Если для фоновых вод (р. Кураган до впадения р. Блява) характерен гидрокарбонатный кальциевый тип вод (формула 1)

$$M_{0.49} \frac{HCO_3^- 76.8 SO_4^{2-} 16.1 Cl^- 7.1}{Ca^{2+} 60.9 Mg^{2+} 27.9 Na^+ 10.2} \quad (1)$$

то в карьерном озере Яман-Касы он отвечает сульфатному магниевому-алюминиевому (формула 2), а в карьерном озере Блява – сульфатному железно-алюминиевому (формула 3)

$$M_{6.52} \frac{SO_4^{2-} 86.6 Cl^- 13.4}{Mg^{2+} 34.2 Al^{3+} 28.5 Ca^{2+} 21.7 Fe^{2+} 15.6} \quad (2)$$

$$M_{17.3} \frac{SO_4^{2-} 99.5 Cl^- 0.5}{Fe^{2+} 43.0 Al^{3+} 27.2 Mg^{2+} 22.4 Na^+ 7.4} \quad (3)$$

т.е. наблюдается коренное изменение и анионной и катионной составляющей вод.

По абсолютным содержаниям доминирующими катионами в составе вод карьерного озера Яман-Касы являются Fe, Zn, Al (табл. 1). Распределение этих элементов в толще воды носит закономерный характер и выражается в 5–6-кратном увеличении концентраций ниже оксиклина (рис. 1). Для карьерного озера Блява типоморфными катионами являются Fe, Al, Cu, Zn (табл. 2). Наибольшей контрастностью в распределении концентраций по отношению к оксиклину характеризуется Fe – его содержания увеличиваются в 7 раз. Для Al, Cu, Zn характерен меньший контраст при 2–4-кратном увеличении содержаний ниже оксиклина (рис. 2). Таким образом, положение оксиклина

Таблица 1. Результаты химического анализа вод карьерного озера Яман-Касы

	Номер пробы							
	R 273	R 273/1	R 273/2	R 273/3	R 273/4	R 273/5	R 273/6	R 273/7
	1 м	3 м	7 м	12 м	18 м	23 м	27 м	34 м
Физико-химические параметры и анионно-катионный состав (мг/л)								
pH	2.94	2.89	2.65	2.62	2.60	2.63	2.63	2.59
Eh, mV	524	548	462	469	432	440	427	418
□ □S	3025	3100	4650	4635	4680	4670	4635	4820
T, °C	0.8	1.1	3.1	4.0	4.5	4.8	4.8	5.0
O ₂ , мг/л	9.0	9.3	1.2	1.1	1.2	1.4	1.9	2.2
HCO ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	3255	3302	4158	4285	4407	4421	4386	4455
Cl	384	412	405	478	504	520	534	534
Ca	281	290	286	325	340	327	318	346
Mg	219	226	306	310	325	378	365	340
K	8.4	8.7	10.1	11.4	10.8	11.0	10.5	12.3
Na	94	98	111	118	121	120	120	119
Микроэлементы (мкг/л)								
Li	41	38	84	84	87	85	81	88
Al	31200	36350	181660	195470	200155	204760	201845	212800
Sc	15	14	73	70	71	75	82	77
V	44	47	172	190	183	185	174	180
Cr	1.8	2.6	14.1	14.9	18.4	20.7	23.9	21.0
Mn	7250	7383	9042	8948	8827	8805	8652	9173
Fe	47520	46135	283750	280520	341847	338090	344700	336555
Co	98	82	328	350	383	380	388	362
Ni	181	215	1207	1230	1339	1320	1228	1418
Cu	12140	12225	38470	41244	40372	43150	40286	38855
Zn	39580	39948	189500	202580	211700	208335	220538	193662
Ga	1.4	1.7	3.6	3.6	3.6	3.9	3.6	4.1
As	11	15	736	712	804	831	784	796
Se	8.2	7.7	7.9	11.2	10.6	17.2	17.8	18.5
Rb	2.1	3.0	6.3	5.9	7.0	5.7	6.6	7.0
Sr	583	528	580	555	611	587	589	604
Y	85	79	104	117	120	114	137	120
Ag	1.6	2.0	3.7	3.0	3.2	2.9	4.7	11.1
Cd	194	288	475	783	800	842	837	820
In	1.4	1.6	9.3	8.7	8.2	8.0	8.8	10.0
Cs	0.08	0.08	0.82	0.93	0.90	0.94	1.10	1.06
Ba	5.6	5.3	17.9	20.8	23.6	27.1	33.2	35.0
La	15	18	63	62	74	71	80	77
Ce	41	50	138	140	163	160	185	185
Pr	3.7	3.5	24.3	23.8	23.0	24.8	23.5	24.2
Nd	28.3	28.7	90.6	88.4	87.1	86.5	87.0	88.7
Sm	8.9	9.2	19.0	19.5	21.6	22.7	21.7	23.5
Eu	3.8	3.5	11.8	14.0	14.5	15.7	14.2	14.3
Gd	12.4	11.3	20.6	17.7	19.5	21.0	18.3	17.9
Tb	1.2	0.9	2.1	2.1	2.5	2.8	2.5	2.5
Dy	10.1	10.7	19.6	23.7	24.1	24.7	23.8	26.2
Ho	1.4	1.7	9.9	10.4	9.3	8.8	9.2	9.6
Er	4.9	4.6	12.7	14.0	13.4	14.2	15.0	15.7
Tm	0.64	0.56	0.93	1.23	1.40	1.57	1.75	1.92
Yb	4.3	3.8	14.8	14.3	15.7	16.2	16.2	16.0
Lu	0.59	0.47	1.00	0.88	0.90	0.86	0.93	0.91
Tl	0.11	0.24	1.20	1.58	2.05	1.96	1.88	1.95
Pb	18	27	104	120	174	171	186	200
Bi	0.05	0.11	0.19	0.20	0.19	0.19	0.37	0.34
Th	0.5	0.5	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9
U	4.2	3.7	11.2	14.0	12.8	11.7	14.6	12.8

Таблица 2. Результаты химического анализа вод карьерного озера Блява

	Номер пробы							
	R 272	R 272/1	R 272/2	R 272/3	R 272/4	R 272/5	R 272/6	R 272/7
	1 м	4 м	8 м	14 м	18 м	26 м	32 м	42 м
Физико-химические параметры и анионно-катионный состав (мг/л)								
pH	2.92	3.01	2.63	2.58	2.60	2.62	2.60	2.57
Eh, mV	605	592	485	470	405	425	410	405
□ □ S	4530	4360	8485	8760	9230	9455	9790	9980
T, °C	0.2	0.5	4.2	7.0	7.5	7.8	7.8	7.7
O ₂ , мг/л	10.4	10.3	0.4	0.2	0.5	0.4	0.2	0.1
HCO ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	5420	4835	11800	14120	14500	15840	16875	17340
Cl ⁻	60	61	57	59	54	59	60	63
Ca	317.2	249.8	203.7	198.4	185.1	157.5	142.5	149.3
Mg	261.3	212.7	274.8	281.0	309.0	324.9	336.2	335.9
K	8.0	6.6	11.9	12.9	15.4	15.7	17.5	18.1
Na	26.3	21.5	159.5	170.3	194.0	183.7	166.4	176.5
Микроэлементы (мкг/л)								
Li	82	73	104	109	117	122	131	140
Al	77630	67420	256540	271325	277930	284770	301580	324650
Sc	33	28	84	87	91	90	94	92
V	19	15	211	219	268	265	274	257
Cr	23	18	127	127	139	129	141	135
Mn	1254	1035	1512	1648	1916	1965	2065	2172
Fe	218105	173500	1065650	1348460	1365520	1358600	1376350	1395000
Co	1085	938	2555	2583	2744	2782	2897	3004
Ni	412	381	628	679	786	814	887	906
Cu	101050	78340	194850	214450	208215	211635	234065	227665
Zn	99845	85320	121400	150748	146835	155140	167035	178300
Ga	2.6	1.8	41.7	44.4	50.9	47.9	48.5	47.3
As	68	51	2105	2212	2323	2156	2090	2188
Se	12.2	6.9	11.4	11.9	12.6	12.0	12.4	12.1
Rb	4.1	3.6	14.7	17.0	15.2	17.1	18.9	19.4
Sr	1755	1462	956	960	980	972	987	985
Y	85	75	187	195	204	218	222	230
Ag	5.6	4.4	6.1	7.3	8.9	8.5	8.5	8.8
Cd	1114	1018	1855	1948	2037	2171	2274	2256
In	0.43	0.32	11.9	15.6	19.9	19.3	20.2	19.4
Cs	0.12	0.09	0.34	0.39	0.40	0.39	0.37	0.38
Ba	3.6	2.4	10.0	11.9	11.3	18.5	14.0	20.1
La	25	11	48	53	52	55	55	54
Ce	53	44	126	150	153	151	162	159
Pr	1.9	1.1	16.0	17.0	17.5	17.2	18.8	17.9
Nd	30.2	25.7	78.4	87.2	91.1	90.2	95.9	94.7
Sm	5.9	4.6	18.3	21.6	22.9	24.0	24.7	25.3
Eu	0.8	0.5	2.5	3.0	3.2	3.2	3.8	3.5
Gd	11.4	8.9	24.9	28.3	31.6	31.0	34.1	32.8
Tb	0.21	0.16	0.67	0.75	0.70	0.86	1.1	0.98
Dy	11.3	9.4	27.1	29.0	30.9	32.4	33.0	34.3
Ho	0.19	0.15	0.8	1.0	1.8	2.2	2.3	2.0
Er	3.7	2.7	11.3	12.8	14.0	14.3	15.2	14.5
Tm	0.11	0.08	0.16	0.16	0.22	0.20	0.23	0.22
Yb	2.2	1.3	11.6	10.9	11.4	11.8	12.2	11.9
Lu	0.07	0.06	0.14	0.14	0.15	0.14	0.15	0.15
Tl	1.7	1.3	6.5	8.3	8.3	8.5	8.9	9.1
Pb	131	96	211	256	277	260	251	219
Bi	2.3	2.3	2.6	2.3	2.5	2.7	3.1	2.9
Th	6.5	6.0	6.1	6.3	6.8	6.4	6.7	6.2
U	3.7	2.3	11.7	12.0	13.5	13.7	14.6	14.4

в колонне воды карьерных озер определяет и положение *хемоклина* – области резкого изменения концентраций химических элементов.

Распределение других элементов в вертикальном разрезе колонны воды карьерных озер позволяет в первом приближении раз-

бить их на две условные группы: элементы, концентрации которых либо не определяются положением оксиклина, либо слабо от него зависят; элементы, концентрации которых полностью определяются положением оксиклина. К первой группе для карьерного озера

Яман-Касы следует отнести Mn, Sr, Y, Ag, Th. Во вторую группу входит большинство элементов: Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Ga, As, Se, Rb, Cd, In, Cs, Ba, вся группа РЗЭ, Tl, Pb, Bi, U. Для вод карьерного озера Блява перечисленная закономерность сохраняется за исключением Se и Bi, которые следует отнести к первой группе.

Возникающий вопрос о степени аномальности химического состава карьерных вод наиболее наглядно демонстрируется рисунком 3, на котором отражен ряд основных микроэлементов, нормированных на средний состав вод рек мира. Максимальной степенью аномальности (с коэффициен-

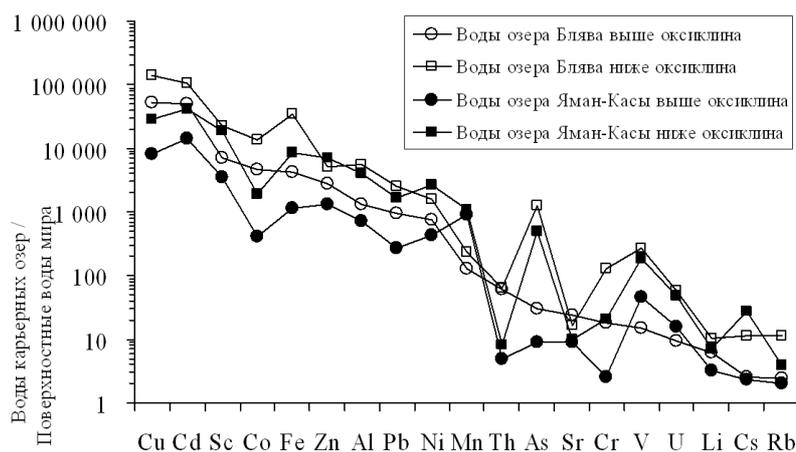


Рисунок 3. Химические составы вод карьерных озер, нормированные на средний состав поверхностных вод мира (по Martin and Whitfield, 1983)

том концентрации от 10 000 до 100 000) характеризуются Cu и Cd, минимальной (от 2 до 10) – Rb.

Список использованной литературы:

1. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов // Вестник ОГУ, 2003. №5. С. 107-109.
2. Удачин В.Н., Дерягин В.В. Процессы формирования состава воды в двух карьерных озерах Южного Урала // Школа эколог. геологии и рациона. недропользования. Матер. II межвуз. конф. СПб.: СПбГУ, 2001. С. 100–102.
3. Удачин В.Н., Филиппова К.А., Дерягин В.В. Процессы формирования состава воды в карьерных озерах Южного Урала // Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии: Сборн. мат. II Всерос. конф. Челябинск, 2003. С. 115–118.
4. Филиппова К.А., Дерягин В.В. Гидрохимия карьерных озер Бакальской геотехнической системы (Южный Урал) // Водные ресурсы, 2005. №4. С. 470–476.
5. Bachmann T.M., Friese K., Zachmann D.W. Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake // J. Geoch. Explor., 2001. V.73. P. 75–86.
6. Castro J.M., Moore J.N. Pit lakes: their characteristics and the potential for their remediation // Environ. Geol., 2000. V. 39. № 11. P.1254–1260.
7. Castendyk D., Webster-Brown J.D. Sensitivity analyses in pit lake prediction, Martha Mine, New Zealand 1: Relationship between turnover and input water density // Chem. Geology, 2007. V. 244. P. 42–55.
8. Castendyk D., Webster-Brown J.D. Sensitivity analyses in pit lake prediction, Martha mine, New Zealand 2: Geochemistry, water-rock reactions, and surface adsorption // Chem. Geology, 2007. V. 244. P. 56–73.
9. Denimal S., Bertrand C., Mudry J., Paquette Y., Hochart M., Steinmann M. Evolution of the aqueous geochemistry of mine pit lakes – Blanzay–Montceau-les-Mines coal basin (Massif Central, France): origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality // Appl. Geochem., 2005, V. 20. P. 825–839.
10. Kohfahl C., Greskowiak J., Pekdeger A. Effective diffusion and microbiologic activity as constraints describing pyrite oxidation in abandoned lignite mines // Appl. Geochem., 2007. V. 22. P. 1–16.
11. Ramstedt M., Carlsson E., Lovgren L. Aqueous geochemistry in the Udden pit lake, northern Sweden // Appl. Geochem., 2003. V.18. P. 97–108.
12. Rolland W., Wagner H., Chmielewski R., Grunewald U. Evaluation of the long term groundwater pollution by the open cast lignite mine Janschwalde (Germany) // J. Geoch. Explor., 2001. V. 73. P. 97–111.
13. Sasowsky I.D., Foos A., Miller C.M. Lithic controls on the removal of iron and remediation of acidic mine drainage // Water Res., 2000. V. 34. № 10. P. 2742–2746.
14. Totsche O., Fyson A., Kalin M., Steinberg C.E. Titration curves a useful instrument for assessing the buffer systems of acidic mining waters // Environ. Sci. Pollut. Res., 2005. V.6. P.1–10.
15. Uhlmann W., Buttcher H., Totsche O., Steinberg C.E. Buffering of acidic mine lakes: the relevance of surface exchange and solid-bound sulphate // Mine Water and Environ., 2004. V. 23. P. 20–27.

Авторы благодарят А.С. Кайгородова и С.А. Шумских за помощь в выполнении полевых работ по отбору проб, Л.Г. Удачину и Д.В. Киселеву за выполнение анализов гидрохимических проб.

Исследования выполнены при финансовом содействии РФФИ

(проект № 07-05-96024-р_урал_a), интеграционного проекта УрО – СО РАН

«Геохимия окружающей среды горнопромышленных ландшафтов Сибири и Урала», Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.1.1.8) и программы поддержки научных исследований Южно-Уральского государственного университета.