

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОСФЕРЫ ЛИПОВСКОЙ ГЕОТЕХНОГЕННОЙ СИСТЕМЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ АКТИВИРОВАННЫХ ТЕХНОГЕНЕЗОМ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Н. А. Бизяев

В центре горнопромышленного Урала техногенное воздействие на природную среду создало множество динамических структур. Липовская геотехногенная система, расположенная в Режевском районе Свердловской области, не является исключением. Началом её создания послужила разведка Липовского месторождения силикатно-никелевых руд в 1958 г. Активная стадия техногенеза соответствовала времени отработки месторождения (с 1960 г.). В 1989 г. при истощении запасов силикатно-никелевых руд на основе кустов водопонизительных скважин рудника, месторождение было переориентировано и началась эксплуатация Липовского месторождения подземных вод. Геотехногенная система при этом перешла на новую стадию развития.

В геологическом строении Липовского месторождения принимают участие разнообразные изверженные и метаморфические горные породы. Наиболее распространены метаморфиты мурзинской свиты, вмещающие группу небольших пластобразных тел – серпентинитов, к латеритному профилю коры выветривания которых приурочено силикатно-никелевое оруденение. По морфогенетическим признакам на месторождении выделяются остаточные и переотложенные (накопленные в карстовых депрессиях в мраморах) коры выветривания [2]. В охристо-серпентинитовых рудах никель сосредоточен в гидроксидах железа, гидрохлорите, керолите, выветрелом серпентините, ферригаллуазите и псиломелане. В карстовых рудах со сложным вещественным составом носителями никеля являются непунит, монтмориллонит, гидрохлорит, гидрослюды, нонтронит, гидроксиды железа и марганца, гарниерит, ревдинскит [2]. Частично рудные залежи неотработанны.

Ныне в составе Липовской геотехногенной системы четыре отработанных карьера, отвалы вскрышных пород, карьерные озёра, возникшие при выполаживании депрессионной воронки, и приотвальные водоёмы. Кроме того, компонентами геотехногенной системы являются гидрогеологические водопонизительные, разведочные и наблюдательные скважины (как заброшенные, так и эксплуатируемые для водоснабжения г. Реж).

Гидрогеологическое строение месторождения весьма сложное, наличие карстовых депрессий, геолого-структурная обстановка (месторождение относится к III группе) затрудняют выделение гра-

ниц преобразования гидросферы. Водоносный комплекс приурочен к палеозойским метаморфизованным осадочным породам и рыхлым континентальным отложениям мезозойско-кайнозойского возраста. Подземные воды трещинно-карстового типа, безнапорные. По условиям формирования эксплуатационных запасов месторождение не связано с поверхностными водотоками. Питание трещинных зон осуществляется за счёт атмосферных осадков. Разгрузка водоносного горизонта происходит в долинах рек Реж и Липовка. Кроме того, горизонт подземных вод дренирован отработанными карьерными котловинами силикатно-никелевого рудника.

Подземные воды инфильтрационно-атмосферного генезиса. Формирование химического состава их происходит в верхней зоне интенсивной экзогенной трещиноватости. Основными источниками вещества в них являются горные породы и газы воздушного и биохимического происхождения. Воды нейтральные, пресные (минерализация до 0.5 г/дм³), гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые и кальциево-магниевые. Эксплуатируемые подземные воды относятся к единому гидродинамически связанному водоносному горизонту. Однако различия в водовмещающих породах, слагающих литосферу, отражаются на их химическом составе. Находясь на стадии почвенного или порового раствора, выпавшие атмосферные осадки приобретают специфичный химический состав [9], обусловленный химизмом вмещающей среды. На границе двух фаз – твёрдой и жидкой начинаются процессы перехода химических элементов в раствор и их миграция.

Трещинные воды серпентинитовых массивов по химическому составу резко выделяются на общем гидрокарбонатно-кальциевом фоне района повышенным содержанием Mg²⁺. Кроме того, в них происходит смещение карбонатного равновесия в сторону образования иона CO₃²⁻, влекущее за собой повышение величины pH до 8.2. Гидрокарбонатно-кальциевые подземные воды формируют свой химический состав в пределах карбонатных массивов. Наряду с ведущими ионами Ca²⁺ и HCO₃²⁻, характерными для выщелачивающихся мраморов, содержат небольшие количества магния и кремнезёма, что свидетельствует об их гидродинамической связи с водами серпентинитов (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав природных вод Липовской геотехногенной системы, получающих распространение в пределах массивов мраморов и серпентинитов, мг/л

Компоненты состава	Поверхностные воды		Подземные воды			Верховодка из верховых болот на серпентинитовых массивах
	приуроченные к массивам мраморов	приуроченные к серпентинитовым массивам	приуроченные к мраморам	приуроченные к серпентинитовым породам	в коре выветривания серпентинитовых пород	
pH	7.24–8.56	7.4–7.6	7.1–7.6	7.6–8.0	7.2–7.8	6.6–7.0
Fe общ.	0.20–0.57	Следы–0.03	–	–	–	0.3–2.4
Ni	0.009–0.050	0.003–0.007	0.001–0.007	0.001–0.002	0.001–0.004	–
SiO ₂	2.44–3.12	14–28	14–18	2–25	2–20	8–16
CO ₂	–	12.1–15.4	7.0–28.6	5.3–8.8	8.8	8.8–17.6
HCO ₃ ⁻	184.8–250.0	134.6–270.8	195.2–295.2	14.64–195.2	73.2–170.8	73.6–97.6
Cl ⁻	6.4–10.0	Следы–0.6	0.3–1.0	24.0	–	Не опр.
SO ₄ ²⁻	21.0–140.0	8–11	4–19	Не опр.	4–30	4
Mg ²⁺	21.5	7.9–11.4	7.0–14.1	Следы–8	4.7–16.5	5.9–8.3
Ca ²⁺	27.6–35.5	27.1–75.7	42.7–77.7	26.0–30.7	9.7–58.2	13.6–17.4
Na ⁺ +K ⁺	3.74–17.90	3.2–6.4	3.5–7.3	11.6–23.3	–	Не опр.
C _{орг}	2.28	3.6–4.2	0.6–1.8	Не опр.	–	Не опр.

В пределах рассматриваемой геотехногенной системы макрокомпонентный состав вод изменяется от гидрокарбонатного к гидрокарбонатно-сульфатному и сульфатно-гидрокарбонатному. На первый план выходят ионы кальция (природный фон вод в районе кальциево-магниевый, за счёт распространения серпентинитов). Также изменяются концентрации микрокомпонентов, максимальные концентрации которых отмечались на момент окончания отработки силикатно-никелевого рудника.

Различные процессы взаимодействия водного раствора на месторождении определяются двумя типами гидрогеохимических систем: взаимодействие между собственно водными компонентами и между водой и вмещающей средой. Первый тип является гомогенной системой, для Липовского месторождения это природные растворы – подземные и поверхностные воды, второй тип – гетерогенная система, в которой рассматривается взаимодействие с водой иных сред. Значительное место при этом обретает соприкосновение с вмещающими породами и газовой фазой, вследствие чего система “вода-порода” – базовая для гидрогеохимической трансформации Липовского месторождения.

Учитывая трансформацию макрокомпонентного состава вод начиная со времени отработки силикатно-никелевого месторождения, изменяются и термодинамические характеристики фильтрующихся вод. Процессы выветривания, активизируемые техногенезом, изменение состава и структуры пород месторождения, эксплуатация подземных вод, образование своеобразных в геохимическом плане карьерных озер – это нарушение равновесного состояния системы при техногенной эволюции, обеспечивающее реакции с участием воды. Взаимодействие в системе “вода-порода” на месторождении обуславливает миграцию химических элементов в ионной форме и коллоидном растворе. Большинство минералов Липовского месторождения

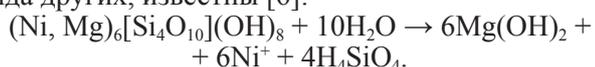
не растворяется в природных водах, а сорбция ионов и молекул обеспечивается коллоидами. Подчиняясь закону действия масс, сорбция интенсивней проявляется в совокупности с увеличением концентраций на геохимических барьерах. Интенсивность миграции, выражаемая скоростью перехода в подвижное состояние определённого количества вещества, зависит, помимо прочего, от кларка концентрации элемента. Геотехногенная система, представляемая совокупностью природных и технических компонентов связанных потоками вещества и энергии, расширяет диапазон миграции большинства содержащихся в ней элементов и, тем самым, увеличивает интенсивность их миграции. Эксплуатация горизонта подземных вод месторождения нарушила не только гидродинамическое, но и гидрохимическое равновесие. Гидрогеохимическое моделирование взаимодействий в системе “вода-порода” выявило динамику деградации качества вод и явилось предпосылкой оценки возможных последствий техногенной деятельности на гидросфере преобразованной геосистемы.

При взаимодействии минералов вмещающих пород с водой в раствор переходят подвижные, в данных геохимических условиях, элементы, основным фактором этого служит равновесие и насыщенность. Расчёт вероятных форм миграции основан на теории Дебая–Хюккеля [3], по причине отнесения природных вод к крайне разбавленным растворам. В них происходит слабое взаимодействие ионов и нарушаются химические равновесия при неравенстве химических потенциалов веществ раствора и твёрдой фазы.

Изучение равновесно-неравновесных состояний в системе “вода-порода” Липовской геотехногенной системы базировано на термодинамических расчётах, на основании которых предполагается система, достигнувшая полного химического равновесия. При этом изучены формы мигра-

ции и проведён расчёт комплексообразования в растворе ионных ассоциатов и комплексных соединений. Такой подход оправдан [4] приближением к реальному состоянию системы и указанию направления происходящих изменений. Редкость равновесного состояния в природе, особенно в условиях природно-техногенной системы, при этом не имеет решающего значения. Содержания иона водорода, гидроксил-иона и активность электронов, используемые при моделировании окислительно-восстановительных взаимодействий, определяются на основе условия электронейтральности. Результаты расчётов комплексообразования показывают, что миграция макрокомпонентов в гидросфере Липовской геотехногенной системы осуществляется преимущественно в виде собственных простых ионов, комплексные соединения при этом малозначимы. Это относится как к катионному, так и анионному составу основной матрицы ионного состава. Роль комплексных соединений крайне мала, а в большинстве случаев вообще не выявляется.

Учитывая приуроченность месторождения подземных вод к литооснове силикатно-никелевого месторождения, возникают предпосылки к значительному преобразованию гидросферы именно типоморфными элементами коры выветривания. Первичным источником никеля в водах месторождения являются ультраосновные породы, гипергенез которых в мезозое привёл к образованию латеритных (никеленосных) кор выветривания. В рассматриваемой системе основные типоморфные элементы – Ni и Fe. Процессы разложения породообразующих минералов, составляющих матрицу серпентина и ряда других, известны [6]:



Со времени окончания горных работ на Липовском руднике происходит заполнение карьерных котловин искусственными водоёмами. Стабилизация концентраций никеля в карьерных озёрах (являющихся техногенно-преобразованными подземными водами) установлена в начальный период их формирования в 1990–1992 гг. В дальнейшем отмечалось колебание содержания никеля в гидросфере геотехногенной системы. В настоящий момент при постоянном увеличении объёма карьерных озёр наступил второй этап гидрогеохимической стабилизации. Концентрация никеля в подземных водах не превышает 0.05 мг/дм³, а в карьерных озёрах составляет 0.014–0.120 мг/дм³, что ниже значений в 1990 г. (0.40 мг/дм³). При этом общее количество никеля в поверхностных водах геосистемы увеличилось. Снижение концентрации объясняется стабилизацией выноса ионов Ni²⁺ из силикатных форм при смещении термодинамических параметров среды миграции и преобладании его выноса из органно-минеральных форм. Кроме того, происходит аккумуляция никеля на карбонатном геохи-

мическом барьере по периферии массивов мраморов и известняков.

Миграция никеля осуществляется в принципиально различных состояниях: коллоидном, взвешенном и диссоциированном ионном. Миграция во взвешенном состоянии осуществляется совместно с частицами выветрелого серпентинита и других никельсодержащих минералов. Эта форма переноса занимает значительное место в процессах геохимической миграции никеля. Наряду с коллоидной формой миграции, никель мигрирует в форме неорганических соединений в диссоциированном виде, а также в форме комплексных соединений с большим ионным радиусом. Согласно представлениям современной геохимии, в растворённой форме в водах никель, как и другие тяжёлые металлы, присутствует не только в виде простых ионов и комплексных соединений, но и в виде хелатных комплексов с органическими лигандами [8].

Коэффициент водной миграции никеля (0.002–0.005) относит его к достаточно инертным элементам. Формами его миграции в подземных водах Липовской геотехногенной системы являются комплексные соединения. Однако поступление этого элемента в транспонирующую водную среду определяется несколькими фазами: во-первых, никель выносится из силикатов, в которых находится в сорбированной и связанной форме; во-вторых, и это превалирует, в поступлении никеля в водоток участвуют хелатные органоминеральные комплексы, локализованные в углисто-глинистых отложениях карстовых коллекторов. В отсутствие органических лигандов основная часть растворённого никеля представлена в виде сульфатных, карбонатных и гидроксидных комплексов. При наличии органических лигандов (в случае участия в комплексообразовании кислорода, азота и серы [8]), доминирующее положение занимает комплексообразование с ними, причём превалируют фульватные соединения [10], являющиеся умеренно устойчивыми [8].

Формы миграции никеля в экзогенных условиях показывают, что миграция никеля в форме бикарбоната, гидроксида и в виде никельорганических соединений заканчивается раньше, чем миграция железа: происходит адсорбция никеля коллоидными частицами и гидроксидами железа. Это во многом сходно с поведением магния и кремнезёма – элементов, поступающих в раствор за счёт выветривания серпентинитов. Никель мигрирует на сравнительно небольшие расстояния, затем выпадает из раствора, и его содержания сокращаются до фоновых, карьерные озёра при этом являются бассейнами-концентраторами.

На химизм циркулирующих подземных вод наиболее влиятельны переотложенные коры выветривания. Углисто-глинистые озёрно-болотные осадки, накопленные в карстовых коллекторах, содержат сорбированный и связанный с силикатной матри-

цей никель, а также хелатные никель-органические комплексы в лигнитах. Вероятно, что в природных водах образование комплексных соединений никеля происходит при активном участии органического вещества. По литературным данным [1], между содержанием никеля и органического вещества в природных водах районов развития никеленосной коры выветривания существует корреляционная связь. Повышение концентрации никеля в водах сопровождается увеличением количества органического вещества, а максимумы содержания никеля приурочены к обогащённым органическим веществом водам. Переотложение органических кислот приводит к обогащению углистого вещества ионами никеля и связыванию его с радикалами гуминовых и фульвокислот. В приповерхностных гидрогеологических условиях в зоне активного водообмена гуматы никеля выпадают из раствора и тем самым способствуют накоплению никеля в водовмещающих средах. Этому же способствует любой фактор, прекращающий движение вод и создающий гидравлически застойные зоны (в том числе и литологические изменения в сторону уменьшения водопроницаемости пород). Карстовые пустоты и зоны разломов, выполненные глинистым материалом, являются местами подобного накопления никеля и органических продуктов. В настоящее время перераспределению никеля и других элементов в карстовом выполнении способствуют лигниты. Их органическое вещество при захоронении создавало местные восстановительные условия, приведшие к развитию сульфатредуцирующих процессов в природных водах и образованию вкрапленности пирита. В ходе дальнейших геохимических процессов, пирит, попадая в окислительные условия зоны аэрации, окисляется с образованием серной кислоты. Именно она способствует более интенсивному химическому выветриванию и перераспределению элементов в коре выветривания. В процессе инфильтрации происходит смена кислотной среды от слабокислой ($\text{pH} = 4-6$) к слабощелочной ($\text{pH} = 8-9$), с одновременным уменьшением E_h от 800 до 100 мВ.

Очевидное для никеля комплексобразование с присутствующими в воде гуминовыми и фульвокислотами удерживающими его в растворённом виде, при такой трансформации уничтожается. При превышении отношения содержания фульвокислота/никель более 2 – образуются растворимые соединения, а если указанное соотношение меньше 2, то никель приобретает тенденцию к образованию нерастворимых соединений, особенно при $\text{pH} = 8$. Это приводит к его аккумуляции во взвешенном твёрдом веществе [8], что особенно проявлено в донных отложениях карьерных озёр. Низкие концентрации фульвокислот усиливают адсорбцию никеля и тем самым снижают количество его взвешенной формы миграции. Фульватные комплексы выпадают в виде гидроксидов металлов и гелей

кремнисто-железистого состава с сорбированием никеля. Гуминовые комплексы, растворимые при $\text{pH} > 7.7$, разрушаются с переходом ионов никеля в раствор и осаждением гуминовых кислот [1]. Эти процессы приводят к перемещению никеля из органо-минеральных форм в неорганические комплексы и ионную миграцию.

В донных отложениях карьерных озёр Липовской геотехногенной системы содержание никеля не превышает 0.00n%. Концентрации никеля в поровых водах донных отложений выше, чем в воде карьерных озёр, что создаёт предпосылки к вторичной мобилизации части накопившихся в осадках ионов никеля. За счёт этого в озёрах происходит обогащение силикатной матрицы донных отложений сорбированными формами никеля, приводящее к появлению вторично-обогащённых минералов. Особенно ярко это выражено для Самонтмориллонита, становящегося при увеличении концентрации растворённого кремнезёма более устойчивым. Вторичное вовлечение сорбированного никеля из монтмориллонита в водную миграцию возможно только при смещении термодинамического равновесия между твёрдой фазой и водой, обеспечивающем диффузию ионов и молекул, даже в условиях геохимических барьеров. Это связано с формами его существования в поровых водах донных отложений. Степень связывания никеля в комплексы с гумусовыми веществами составляет в среднем 50%, поступление его из донных отложений в толщу воды характеризуется средней скоростью молекулярной диффузии [7]. Термодинамические характеристики в системе включающей растворённую, коллоидную и взвешенную формы никеля стремятся к равновесному состоянию. Это не исключает возможность разрушения монтмориллонита водой или выщелачивания из него сорбированных катионов. Диссоциация, наряду с катионным обменом, приводит к обогащению раствора химическими элементами. Учитывая низкую степень этого обогащения, существенные изменения невозможны в отсутствии резкого изменения геохимической обстановки.

При сохранении термодинамического равновесия во вмещающих средах содержание никеля в гидросфере с течением времени закономерно уменьшается. В гидросферу месторождения переходит миграционно-способный никель. Его аккумуляция на геохимических барьерах обеспечивает окончательный спад концентрации в водах. Таким образом, техногенно-преобразованное месторождение, пройдя несколько стадий развития, в гидрогеохимическом плане приближается к равновесной геосистеме, возвращаясь к природному фону.

При взаимодействии твёрдого вещества с водой (система “вода–порода”) наблюдаются два одновременно протекающих процесса: переход ионов в раствор из твёрдой фазы и обратно. В зависимо-

сти от преобладания одного из этих процессов происходит растворение или кристаллизация. Равновесие наступает при выравнивании скорости обоих процессов [5]. В основе этого процесса лежит закон фазового равновесия Гиббса [3], согласно которому равновесие наступает, когда химический потенциал веществ в растворе равен химическому потенциалу веществ в твёрдой фазе [5]. Минералообразующая роль подземных вод оценивается степенью их насыщенности по отношению к определённым минеральным фазам [3]. Все воды Липовской геотехногенной системы недонасыщены относительно альбита, мусковита, анортита, микроклина, гиббсита, талька, монтмориллонита, иллита, хлорита. Гидросфера Липовской геотехногенной системы контролирует процессы современного выветривания. Можно заключить, что преобразование минерального вещества в зоне активного водообмена происходит в направлении выноса химических элементов вмещающих пород. Равновесными минералами при этом являются каолинит и монтмориллонит. При переходе поверхностных водотоков к подземным, контролирующим процессы гипергенеза, происходит изменение тенденций преобразования алюмосиликатных минералов [5]. Особенности преобразования при этом зависят от скорости движения вод и интенсивности водообмена.

В результате более чем сорокалетней истории эволюции в условиях техногенеза, Липовская геотехногенная система представляет собой ограниченную в геохимическом отношении структуру. Техногенное вмешательство к настоящему времени практически полностью нейтрализовано, геотехно-

генная система находится на стадии, когда последствия воздействия максимально устранены, однако трансформация потоков миграции вещества, максимально снизив техническое воздействие, приводит к формированию новых ресурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугельский Ю.Ю. О возможности миграции никеля в комплексных соединениях с низкомолекулярными органическими кислотами // Кора выветривания, вып. 10. Геология и минералогия коры выветривания. М.: Наука, 1968. С. 216–224.
2. Вершинин А.С. Геология, поиски и разведка гипергенных месторождений никеля. М.: Недра, 1993. 304 с.
3. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
4. Дривер Дж. Геохимия природных вод. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 440 с.
5. Зверев В.П. Подземные воды земной коры и геологические процессы. Изд. 2-е. М.: Научный мир, 2007. 256 с.
6. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод. М.: Наука, 2004. 750 с.
7. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 272 с.
8. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжёлые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 283 с.
9. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.
10. Швец В.М. Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973. 192 с.