

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ОТРАБОТАННЫХ МЕДНОКОЛЧЕДАНЫХ РУДНИКАХ ЛЁВИХИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ, РОССИЯ)

© 2019 г. Л. С.Рыбникова<sup>а,\*</sup>, П. А.Рыбников<sup>а,\*\*</sup>

<sup>а</sup> *Институт горного дела Уральского отделения РАН,  
Россия, 620075 Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, 58  
e-mail: \*luserib@mail.ru, \*\*ribnikoff@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

После доработки 15.01.2018 г.

Принята к печати 13.02.2018 г.

В Уральском регионе в последние десятилетия были закрыты и затоплены десятки медноколчеданных рудников, представляющих наибольшую опасность по степени воздействия на окружающую среду. На многих из них продолжается формирование и излив на поверхность кислых шахтных вод, концентрации большинства компонентов в которых на несколько порядков превышают допустимые величины. Процесс формирования химического состава кислых подземных вод имеет ярко выраженный нестационарный характер: резкий рост содержания всех компонентов в воде после затопления и постепенный спад в течение многих лет. На Лёвихинском медноколчеданном руднике (Свердловская область) после заполнения депрессионной воронки в 2007 году сформировался участок сосредоточенной разгрузки подземных вод (техногенный водоем — провал в зоне обрушения и сдвижения). Концентрации многих показателей через 10 лет после завершения затопления выше, чем при отработке. Анализ закономерностей нестационарного характера гидрогеохимических процессов выполнен на основе данных детального мониторинга и расширенных определений показателей качества подземных вод. Основным источником поступления кислых вод с повышенной минерализацией является зона обрушения, в пределах которой в процессе водоотлива в течение нескольких десятков лет формировалась техногенная сернокислотная кора выветривания, обогащенная вторичными минералами. По данным численного геофльтрационного моделирования в гидродинамическом балансе латеральный поток, поступающий с прилегающих территорий, составляет 60%, его значение проявляется в разбавлении раствора, который формируется в зоне обрушения. Время движения этого потока в зоне обрушения составляет 6–8 лет: именно в течение этого периода наблюдаются чрезвычайно высокие значения практически всех показателей в техногенном водоеме. По данным инверсного физико-химического моделирования (использовался программный код Visual MINTEQ ver. 3.0/3.1) определен состав пород, в результате растворения-осаждения которых могут формироваться подземные воды в районе затопленного рудника. Продолжительность процесса формирования кислых подземных вод оценивается десятками лет.

**Ключевые слова:** кислые воды, медноколчеданные рудники, водоотлив, затопление, сульфиды, кристаллогидраты сульфатов, окисление, выщелачивание, физико-химическое моделирование

**DOI:** 10.31857/S0016-7525643282-299

### ВВЕДЕНИЕ

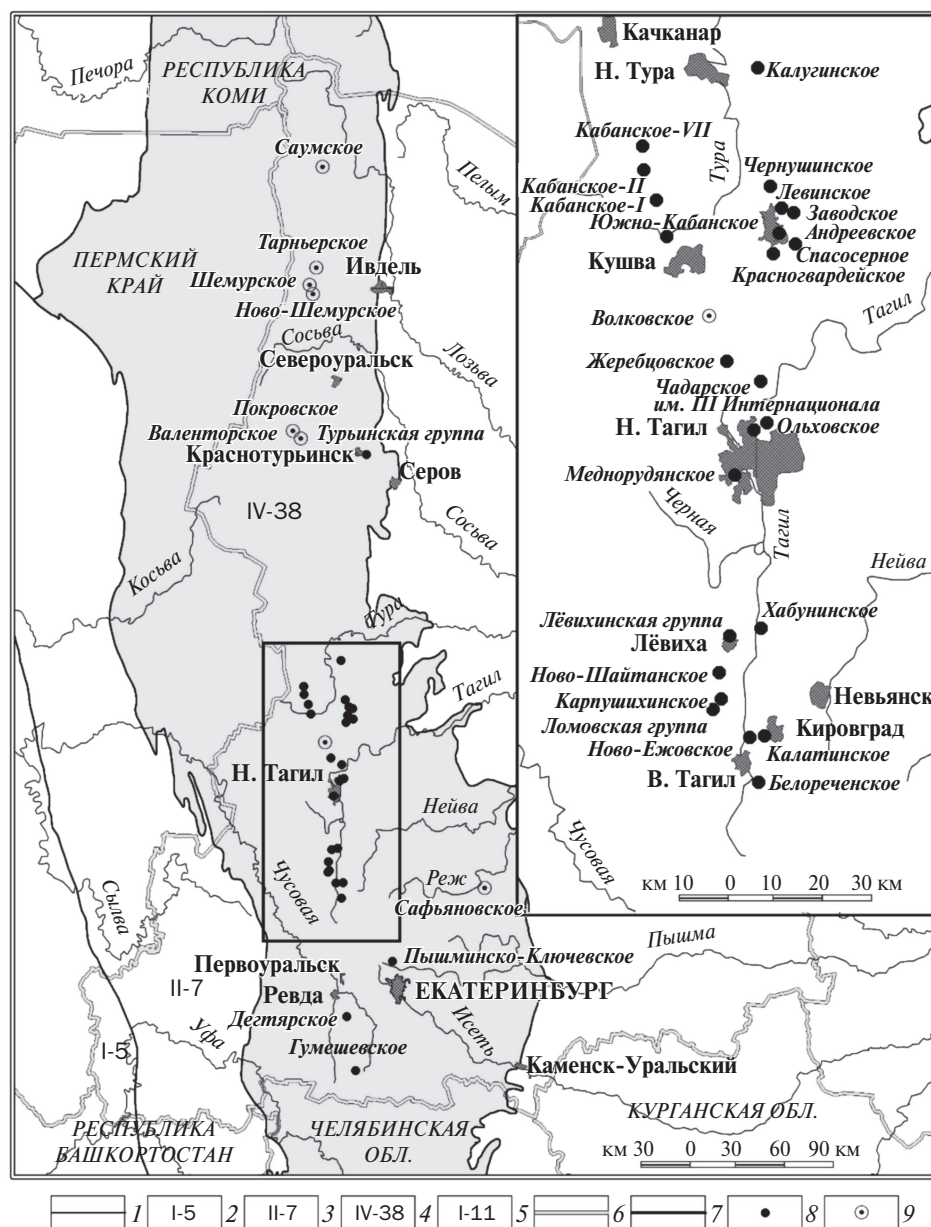
Уральский регион долгие годы является ведущим горнопромышленным центром России. Рудные месторождения Урала (железные, медные, золотые, никелевые и другие) отрабатывались в течение десятков и сотен лет (Антонинова, Шубина, 2012; Корнилков, 2016). Вокруг рудников происходило строительство перерабатывающих заводов и населенных пунктов: в частности, комплекс бывших и нынешних заводов-городов

трассирует Зеленокаменную полосу — региональную провинцию медноколчеданных месторождений (Емлин, 1991). Уральский рудный район относится к числу крупнейших колчеданосных провинций мира и занимает второе место в мире после Иберийского колчеданного пояса (Контарь, 2013). Месторождения Уральской палеозойской геосинклинальной системы сформированы в период от конца кембрия — начала ордовика до начала карбона.

В последние десятилетия большое количество рудников было закрыто и затоплено, в том числе медноколчеданных – одних из самых опасных по степени влияния на гидросферу (рис. 1). Однако, несмотря на ликвидацию и затопление на многих из них формирование кислых шахтных вод продолжается (Елохина, Рыженко, 2014). На территории Свердловской области шахтные воды затопленных рудников являются одним

из ведущих источников загрязнения: 10% от общего объема загрязняющих веществ поступает в реки на водосборах, где расположены такие рудники (Рыбникова и др., 2014). Концентрации компонентов в подземных и поверхностных водах значительно превышают предельно допустимые величины.

Причиной повышенной кислотности и источником металлов в шахтных водах являются



**Рис. 1.** Схема размещения обрабатываемых и законсервированных медноколчеданных месторождений Свердловской области и врезка на центральную часть [по данным (Мормиль и др., 2002) с изменениями и дополнениями]. 1 – граница между бассейнами подземных вод; 2 – Восточно-Русский артезианский бассейн; 3 – Предуральский предгорный артезианский бассейн; 4 – Большеуральская гидрогеологическая складчатая область; 5 – Западно-Сибирский артезианский бассейн; 6 – административные границы; 7 – врезка на центральную часть; медноколчеданные месторождения: 8 – находящиеся на мокрой консервации, 9 – обрабатываемые.

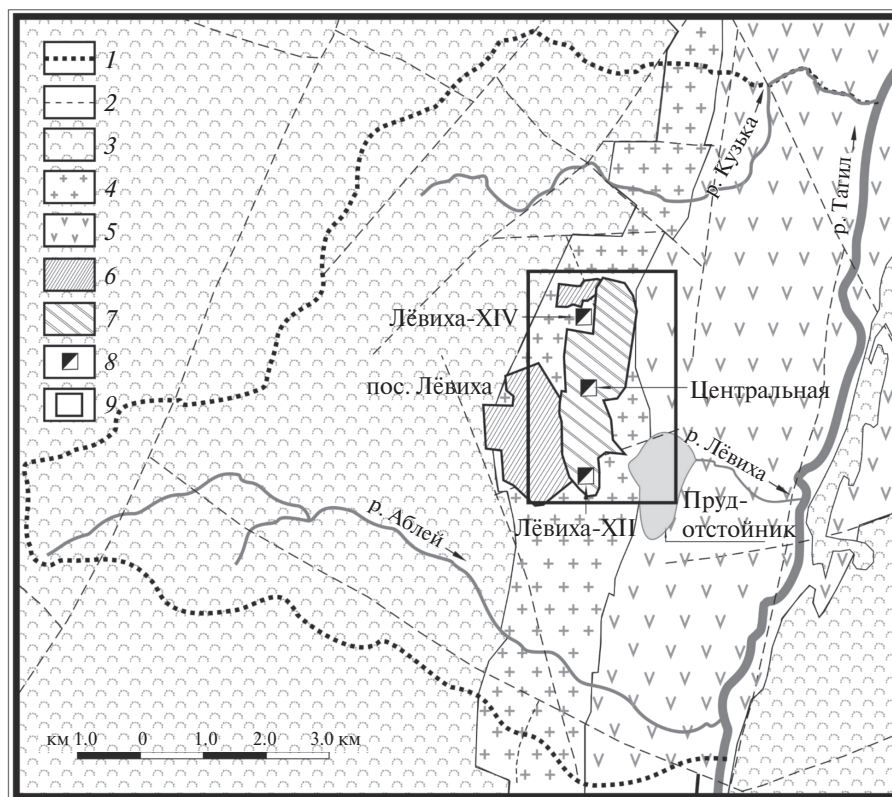
процессы окислительного выветривания пирита и других сульфидных минералов (Смирнов, 1951; Емлин, 1991; Nordstrom, Alpers, 1999; Яхонтова, Зверева, 2007; Appelo, Postma, 2005). В период водоотлива (который продолжается несколько десятков лет) в осушенной зоне формируются вторичные минералы, которые включают соли продуктов выветривания сульфидов – сульфаты железа, алюминия, магния и др. (Hammarstrom et al., 2005; Белогуб, 2009; Nordstrom, 2011). Нестационарный характер изменения гидрохимических показателей зафиксирован на многих закрытых шахтах и получил название «first flush», или “первый смыв”, продолжительность которого составляет десятки лет (Younger, 1997; Wolkersdorfer, 2008).

Целью работы является выявление закономерностей гидрогеохимических процессов, приводящих к формированию кислых шахтных вод на медноколчеданных рудниках Среднего Урала. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: анализ особенностей процессов формирования кислых шахтных вод на разных этапах освоения месторождения; характеристика гидрогеохимических типов подземных вод в пределах нарушенной зоны; оцен-

ка динамики изменения качества подземных вод после затопления; расчет степени насыщенности растворов; определение форм миграции растворенных компонентов. Гидрогеохимия подземных вод и особенности ее нестационарного характера рассмотрены на основе данных, полученных в результате многолетних наблюдений на затопленных рудниках Лёвихинской группы медноколчеданных месторождений (Свердловская область, Средний Урал, Россия).

### ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

Лёвихинская группа медноколчеданных месторождений расположена в 120 км на север от Екатеринбурга. Лёвихинский рудник отрабатывался с 1927 по 2003 г. Было добыто более 10 млн т. медной руды. Лёвихинское рудное поле имеет протяженность 6 км, приурочено к западному крылу Тагильской синклинали и сложено вулканитами и метасоматитами кировградской свиты, которые с запада ограничиваются плагиогранитами Тагильского интрузивного массива, а с востока перекрываются более молодыми отложениями шуралинской свиты (рис 2).



**Рис. 2.** Схематическая гидрогеологическая карта Лёвихинского района. 1 – граница водосборной площади; 2 – разломы; 3 – плутонические образования; 4 – вулканогенные образования; 5 – вулканогенно-осадочные породы; 6 – селитебная зона; 7 – горный отвод; 8 – шахты; 9 – контур врезки (рис. 3).

**Таблица 1.** Химический состав и содержание основных и попутных компонентов вмещающих пород (кварц-серицитовые сланцы) Лёвихинской группы месторождений (Мормиль и др., 2002)

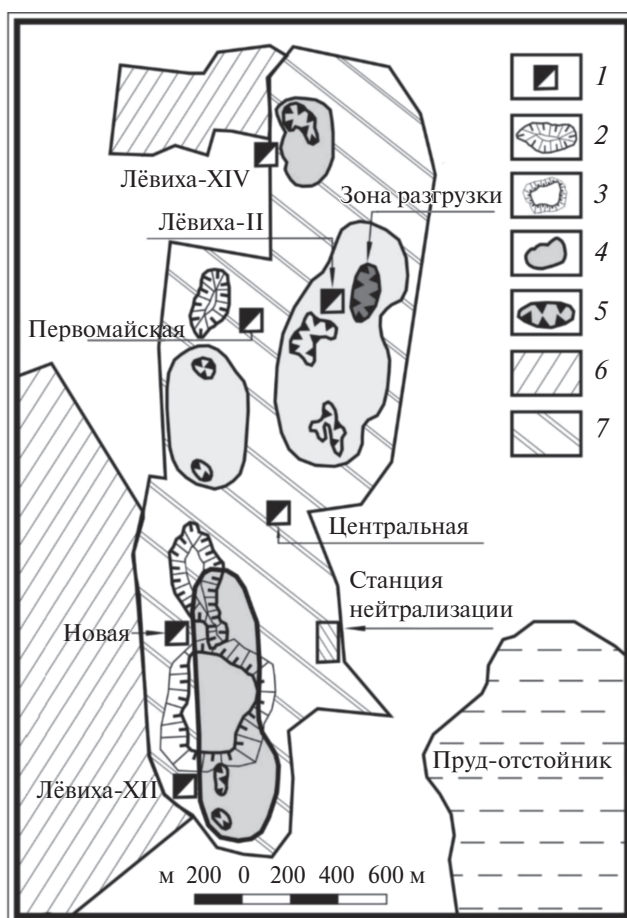
| Химический состав, мас. %    |                  |                                |                                |       |        |        |       |                  |                   |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|--------|-------|------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub>             | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MnO    | CaO    | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O |
| 51.48                        | 0.8              | 16.6                           | 5.69                           | 3.54  | 0.13   | 8.48   | 5.24  | 0.94             | 3.11              |
| Содержание элементов, мас. % |                  |                                |                                |       |        |        |       |                  |                   |
| Cu                           | Zn               | S                              | Pb                             | Co    | Ni     | Mo     | As    | Sb               |                   |
| 0.20                         | 0.39             | 9.3                            | 0.06                           | 0.007 | 0.0007 | 0.0001 | 0.005 | 0.0025           |                   |
| Содержание элементов, г/т    |                  |                                |                                |       |        |        |       |                  |                   |
| Au                           | Ag               | Se                             | Te                             | In    | Ge     | Ga     | Tl    | Cd               |                   |
| 0.13                         | 1.71             | 2.5                            | 6.0                            | 1.0   | 4.3    | 23.4   | 4.2   | 25               |                   |

Рудоносная формация достигает видимой мощности около 2 км. Геохимический тип Лёвихинских месторождений – медно-цинковый. Минералогический состав руд: пирит, халькопирит, сфалерит, борнит, блеклые руды, пирротин, магнетит, галенит, халькозин, ковеллин, самородное золото. Особенность Лёвихинских месторождений – большое количество рудных тел (около 800, отработано около 100) и обилие вкрапленных руд, которые окружают тела массивного колчедана. Содержание меди в сульфидных рудах колеблется в значительных пределах, начиная от почти безмедистых серных руд (Лёвиха-Х) до руд с содержанием меди 10–12 мас. % (бывшая Лёвиха-II). Содержание меди во вкрапленных рудах не превышает 1.5 мас. %.

По содержанию попутных компонентов руды являются комплексными, содержащими селен, теллур, индий, золото, серебро, галлий, кадмий, германий, мышьяк и другие элементы (Прокин и др., 1988). Основные типы рудовмещающих пород – диабазы (5%), альбитофиры (10%), порфириты (10%), кварц-серицитовые и кварц-хлоритовые сланцы (75%). Породообразующие минералы представлены плагиоклазом, альбитом, хлоритом, серицитом, кварцем. Химический состав вмещающих пород представлен в табл. 1.

Горные работы велись параллельно открытым (до глубины 70 м) и подземным (до глубины 618 м) способом. Верхние горизонты до 205 м отработаны к 1960 г., месторождения отработывались с обрушением налегающей толщи пород (высота этажа 30–80 м). В пределах шахтного поля образовались обширные зоны сдвижения и обрушения пород с воронкообразными провалами глубиной до 30 м. Зоны вытянуты в меридиональном направлении и имеют общую про-

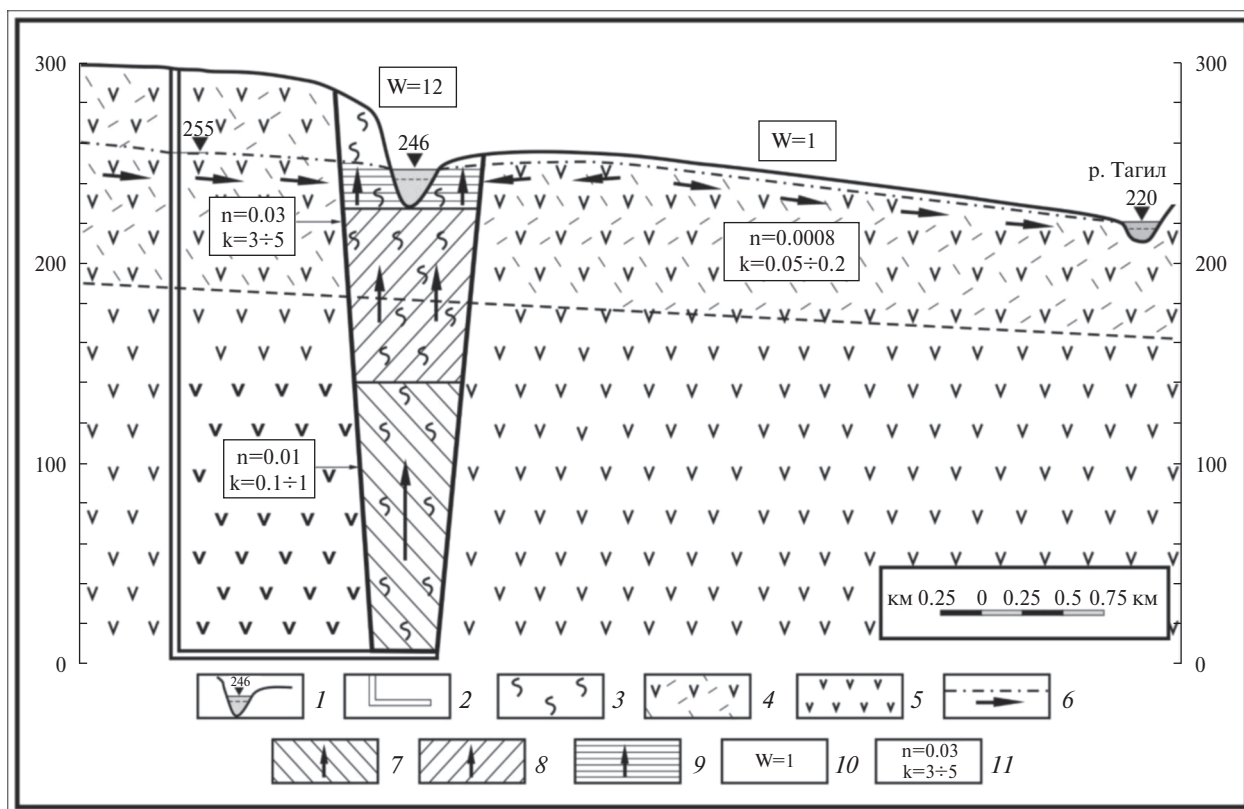
тяженность около 4 км при ширине от 200 до 500 м (рис. 3). Длина подземных горных выработок составляет около 100 км. При отработке месторождения величина водоотлива варьировала от 34 до 66 л/с, составляя 55 л/с в год нормальной водности. После прекращения водо-

**Рис. 3.** Схема расположения объектов Лёвихинского рудника. 1 – шахта и ее наименование; 2 – карьер; 3 – отвал; 4 – зона обрушения и сдвижения; 5 – провал; 6 – селитящая зона; 7 – горный отвод.

отлива в декабре 2003 г. произошло затопление горных выработок, за 4 года вода поднялась до глубины порядка 20–40 м от поверхности земли. На заполнение депрессионной воронки от глубины 285 м до выхода на поверхность в районе провала потребовалось 36 месяцев (рис. 4). Основным участком выхода подземных вод на поверхность с апреля 2007 года является провал (зона обрушения) в районе шахты Лёвиха-II, где в результате сосредоточенной разгрузки подземных вод сформировался техногенный водоем глубиной порядка 20 м (рис. 4). Шахтные воды из провала перекачиваются на станцию нейтрализации, после обработки известковым молоком эти воды поступают в осветлительный пруд и далее самотеком по старому руслу р. Лёвихи попадают в р. Тагил (долина р. Тагил находится в 4 км к востоку от рудника). Инструментальный учет расхода откачиваемой из провала воды не ведется, примерный объем оценивается по производительности насосного оборудования. Расход откачки варьирует от 15 л/с в межень до 30 л/с в паводок (в среднегодовом разрезе около

20 л/с, что в 2 раза меньше величины шахтного водоотлива при отработке).

Для района гидродинамического влияния Лёвихинского месторождения разработана концептуальная и математическая гидрогеологическая модель. Описание разработанной модели (гидрогеологическая схематизация, обоснование размеров, горизонтальная и вертикальная разбивка, характеристика и обоснование граничных условий, фильтрационных параметров, инфильтрационного питания, методика и результаты калибровки этой модели по напорам и расходам подземных вод) приведено в работах (Фельдман и др., 2010; Рыбникова и др., 2011а; Рыбникова и др., 2011б; Рыбникова, Рыбников, 2013; Рыбникова, Рыбников, 2014). Параметрическое насыщение модели осуществлялось в ходе решения ряда обратных задач для характерных периодов освоения месторождения. Гидродинамическая обстановка определяется гидрогеомеханическими процессами, в результате которых формируются



**Рис. 4.** Гидрогеологическая модель района Лёвихинского рудника. 1 – провал (зона сосредоточенной разгрузки, техногенный водоем) и абсолютная отметка уровня воды в нем; 2 – шахтный ствол и абсолютная отметка уровня воды в нем; 3 – зона сдвига и обрушения (техногенная трещиноватость); 4, 5 – вулканогенно-осадочные породы (4 – зона развития региональной трещиноватости); 6 – уровень подземных вод и направление движения подземных вод после затопления; 7, 8, 9 – затопление зоны сдвига и обрушения от горизонта 285 м (7 – в течение первого года, скорость 0,47 м/сут; 8 – второго, скорость 0,23 м/сут; 9 – третьего, скорость 0,07 м/сут); 10 – инфильтрационное питание (л/с\*км<sup>2</sup>); 11 – параметры пласта (n – емкость, k – коэффициент фильтрации, м/сут).

зоны обрушения и сдвижения. Здесь основные параметры массива существенно отличаются от фоновых: инфильтрационное питание, коэффициенты фильтрации и пористости зон обрушения на один-два порядка больше, чем параметры ненарушенного массива. Как при отработке, так и после затопления одной из основных приходных статей в балансе водоотлива является поглощение атмосферных осадков (инфильтрационное питание) в пределах зон обрушения (25 и 40% соответственно).

### ОПРОБОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ

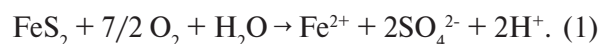
Состав подземных вод в районе Лёвихинского рудника анализируется на основе массива данных мониторинга за период с начала 1950-х годов до настоящего времени. С момента выхода подземных вод на поверхность в апреле 2007 г. организация, осуществляющая обезвреживание шахтных вод, проводит опробование воды ежедневно. Определяются pH,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , суммарная минерализация, взвешенные вещества. Кроме того, начиная с 2007 г. нами ежегодно выполняются расширенные лабораторные исследования макро- и микрокомпонентного состава проб воды (с привлечением химико-аналитического центра Института промышленной экологии УрО РАН и аналитического испытательного центра Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН). Определяется содержание 70 компонентов с использованием методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС (ICP-MS).

Для обработки полученных данных применялись методы статистического анализа и геохимическое моделирование с использованием программного кода Visual MINTEQ ver. 3.0/3.1 (автор Jon Petter Gustafsson, Королевский технический университет, Стокгольм, Швеция). Код построен на основе MINTEQA2, который был разработан Агентством по охране окружающей среды США (US EPA). Visual MINTEQ является вторым (после PHREEQC) наиболее используемым программным кодом для физико-химического моделирования. Описание методов приводится в следующих разделах.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД

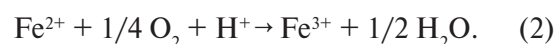
Для начала процесса окисления необходимо изменение окислительно-восстановительных

условий, что происходит при понижении уровня подземных вод на десятки и сотни метров при организации водоотлива на руднике. На большинстве медноколчеданных рудников Урала дренажные воды в период отработки являются экстра- и высокометалльными сильнокислыми и кислыми, они характеризуются низкими значениями pH и повышенными содержаниями металлов — до  $n \times 10^2$  —  $n \times 10^3$  мг/л (Зотеев и др., 2009). Формирование кислых шахтных вод связано с растворением сульфидных минералов, находящихся в зоне оруденения. Начальный шаг — это окисление сульфида кислородом, которое начинается при свободном доступе кислорода в результате понижения уровня подземных вод в процессе осушения пород и протекает в соответствии со следующими известными реакциями (Смирнов, 1951; Nordstrom, Alpers, 1999; Appelo, Postma, 2005; Яхонтова, Зверева, 2007)

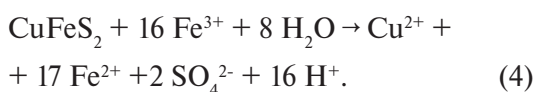
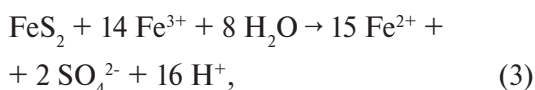


Процесс окисления сульфидов (степень окисления серы — 2<sup>-</sup>) до сульфатов (степень окисления серы — 6<sup>+</sup>) протекает стадийно с образованием различных промежуточных соединений серы с различными промежуточными степенями ее окисления — сульфиты, тиосульфаты, полиитионаты и др. Данный процесс может растягиваться на десятки суток и даже на месяцы, однако при реальных временных характеристиках формирования зоны окисления обрабатываемых месторождений (более 50 лет) можно ориентироваться на то, что соединения серы с различными промежуточными степенями ее окисления (сульфиты, тиосульфаты, дитиониты, полиитионаты) неустойчивы при 25 °С и 1 атм (Гаррелс, Крайст, 1968; Перельман, 1972; Драйвер, 1985). При высоких значениях Eh вся сера будет находиться в форме сульфата, при низких — сульфидов, в случае промежуточных значений Eh важной формой может стать элементарная сера.

Существует много окислителей, которые могут принять электроны от минералов сульфида железа (включая  $\text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ , и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), но самый важный, кроме кислорода, — это  $\text{Fe}^{3+}$ . Его образование происходит в результате окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в соответствии с реакцией



Для сульфидов типа сфалерита, халькопирита с соотношением металл/сера равным 1 основным окислителем является  $\text{Fe}^{3+}$  (Hammarstrom et al., 2005).  $\text{Fe}^{3+}$  окисляет сульфиды железа и меди согласно реакциям



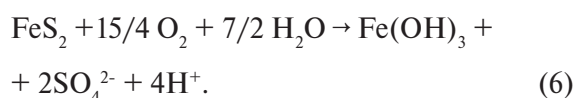
По сравнению с реакцией окисления сульфида кислородом (1) эти реакции протекают достаточно быстро при низких рН (Appelo, Postma, 2005). Тем не менее именно кислород является необходимым окислителем, либо участвуя непосредственно в окислении пирита по реакции (1), либо опосредованно через производство  $\text{Fe}^{3+}$  по реакции (2).

Массовый расход кислорода через зону аэрации оценивается величиной  $20 \div 80$  моль  $\text{O}_2/\text{м}^2/\text{год}$  (Appelo, Postma, 2005). Согласно уравнению (1) это может приводить к окислению  $2/7 \cdot (20 \div 80) = 6 \div 20$  моль  $\text{FeS}_2/\text{м}^2/\text{год}$ . При этом если отсутствуют органические вещества, на окисление которых потребляется кислород, глубина его проникновения может достигать десятков метров. Диффузионный перенос обеспечивает практически постоянное поступление кислорода в зону аэрации и окисление сульфидов, снижение его концентрации с глубиной происходит по экспоненциальной зависимости (Румынин, 2011). Конвективный приток кислорода играет несущественную роль, поскольку происходит в течение нескольких суток после снеготаяния или выпадения атмосферных осадков. Значимость конвективного переноса кислорода возрастает при появлении температурного градиента (Blowes et al., 2003; Pearce, Barteaux, 2017).

При повышении рН происходит осаждение гидроксида железа



поэтому результирующий процесс окисления пирита, описываемый уравнениями (1), (2) и (5), может быть представлен как



Выветривание пирита — активный процесс производства кислоты в природных условиях. В случае если отсутствуют нейтрализующие породы, рН испаряющихся шахтных вод может достигать отрицательных значений, как это было зафиксировано в штольне шахты Iron Mountain (США) (Nordstrom, Alpers, 1999). Для протекания процесса сернокислотного выщелачивания

достаточно наличия в породе 1–2% пирита, доступного для воды и кислорода.

Кинетика реакции окисления сульфидов описывается эмпирическими формулами, в которых скорость реакции зависит от активности кислорода и ионов водорода, а также удельной поверхности зерен сульфида (Williamson, Rimstidt, 1994; Акинфиев и др., 2001; Лехов, 2010; Румынин, 2011). Диапазон изменения скорости растворения сульфидов ( $r$ , мол/м<sup>2</sup>/с) достаточно широк:  $r = nx10^{-9} \div nx10^{-11}$ .

Чтобы получить значение расхода поступления продуктов окисления пирита в раствор (мол/л/с), необходимо учесть поверхность взаимодействия. Известно, что чем меньше размеры кристаллов и больше поверхность окисления, тем быстрее происходит формирование кислых вод, поэтому горные породы, которые содержат пирит фрамбоидальной формы, состоящий из кристаллов с очень высокой удельную поверхность, производят кислоту гораздо более высокими темпами, чем породы, содержащие зерна пирита или марказита большего размера. Химическое выветривание во влажном воздухе приводит к возникновению трещин внутри кристалла, что увеличивает поверхность взаимодействия, подвергающуюся окислению. Причиной этого является то, что пирит имеет молярный объем  $23.9 \text{ см}^3$ , что гораздо меньше, чем у мелантерита —  $146.5 \text{ см}^3$ , поэтому, когда в результате окисления пирита возникает мелантерит или другие кристаллогидраты сульфатов, их минералы в трещинах работают как клинья, разрушающие кристалл пирита, а это приводит к увеличению площади поверхности, где протекает окисление. Таким образом, изменения площади открытой поверхности взаимодействия, которая может отличаться на много порядков, являются гораздо более важным фактором в контроле скорости окисления, чем состав или кристаллическая структура, которые вызывают изменения скорости окисления всего на 1 порядок (Williamson, Rimstidt, 1994). Именно поэтому нарушение сплошности пород при обработке способствует активизации процесса окисления сульфидных минералов.

Изучение кинетики растворения наиболее распространенных медных и цинковых минералов показало, что в процессе окисления сульфидов могут формироваться промежуточные продукты: при растворении халькопирита и сфалерита это элементарная сера, при растворении халькозина — ковеллин и сера, которые образуются на поверхности минерала и создают диф-

фузионное ограничение (Халезов, 2009). Микроорганизмы *Th. Ferrooxidans* способны окислять в присутствии кислорода не только ионы двухвалентного железа, но также серу. В присутствии клеток микроорганизмов в количестве  $10^7$ – $10^8$  клеток в  $\text{см}^3$  скорость растворения минералов возрастает в среднем в 2 раза по сравнению с растворением халькопирита только в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (до 0.1–0.2 моль/ $\text{см}^2/\text{с}$ ). Установлено, что в тех опытах, в которых содержание микроорганизмов спонтанно повышалось до  $10^9$ , клеток в  $\text{см}^3$ , скорости растворения увеличивались в 10 и даже 50 раз (Халезов, 2009).

В открытых горных выработках, в зонах обрушения, в отвалах образуется зона окисления, здесь основные минералы колчеданных месторождений (пирит, халькопирит, сфалерит, марказит) неустойчивы, происходит формирование и накопление водорастворимых вторичных минералов (Nordstrom, Alpers, 1999; Blowes et al., 2003; Hammarstrom et al., 2005; Белогуб, 2009;) или неосульфатов (Емлин, 1991). Процессы окисления, гидролиза, испарения приводят к формированию ряда сульфатных солей, которые включают продукты выветривания сульфидов. Они могут содержать как двухвалентные катионы (общая формула  $\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Cu}$ ), так и комбинацию двух-трехвалентных катионов (общая формула  $\text{A}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{--}20\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ).

Основными из них являются минералы, содержащие железо (такие как ярозит  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , кокимбит  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), а также семиводные сульфаты, аналогичные мелантериту, но с переменным соотношением четырех главных металлов – железа, меди, цинка, магния: это собственно мелантерит ( $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), бутит ( $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), госларит ( $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), эпсомит ( $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Повышенной растворимостью характеризуются сульфаты из групп мелантерита, розенита, эпсомита, галотрихита, копиапита (Емлин, 1991; Hammarstrom et al., 2005; Белогуб и др., 2007).

Для раскрытия механизма формирования кислых вод зоны гипергенеза активно используется термодинамическое моделирование. Так, на примере отработанного Дегтярского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) реконструированы условия образования вторичных сульфатов за счет окисления сульфидов (Елохина, Рыженко, 2014). При моделировании рассматривалось окисление пирита и халькопирита в системах “сульфиды–поро-

да–вода” и определялось состояние систем при последовательном удалении  $\text{H}_2\text{O}$  из состава системы. Равновесные минеральные ассоциации содержат кировит ( $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), алунит ( $\text{K}(\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), каолинит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), а также халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Минеральная фаза  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (кировит) устойчива при повышении минерализации водного раствора (благодаря удалению  $\text{H}_2\text{O}$ ) до ионной силы  $\sim 2$ – $6$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Вторичные сульфаты в минеральной ассоциации образуются при смене окислительно-восстановительного потенциала системы с восстановительного на окислительный в поле устойчивости форм  $\text{Fe}(\text{II})$  при полном “высушивании” раствора (на 90%).

Рассмотренная схема развития гидрогеохимических процессов окисления сульфидных минералов по сути своей является гипотетической и может рассматриваться только в качестве одной из ряда других возможных.

#### ГИДРОГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПОСЛЕ ЗАТОПЛЕНИЯ ЛЁВИХИНСКОГО РУДНИКА

На медноколчеданных рудниках Среднего Урала при подземной добыче как правило используются технологии отработки с обрушением кровли выработанного пространства, что приводит к образованию на поверхности земли провалов глубиной до 15–35 м и более, зон обрушения и сдвигения площадью в десятки и сотни гектаров (рис. 2–4). Здесь развивается техногенная трещиноватость, и как следствие – увеличивается проницаемость и емкость массива, инфильтрационное питание возрастает в несколько раз, вплоть до полного поглощения атмосферных осадков (Рыбникова, Рыбников, 2013). Эти факторы способствуют более интенсивному проникновению инфильтрационных вод в нарушенную зону и формированию техногенной сернокислотной коры выветривания.

После заполнения депрессионной воронки формируются участки сосредоточенной разгрузки подземных вод на поверхности, которые приурочены к провалам в зонах обрушения. Качество подземных вод характеризуется существенно нестационарным гидрохимическим режимом: в первые годы происходит резкий рост концентраций большинства компонентов, затем начинается постепенное снижение показателей, которое может продолжаться десятки лет и более.



На Лёвихинском руднике содержание большинства показателей химического состава до настоящего времени выше, чем при отработке (табл. 2). Состав подземных вод в зоне сосредото-

ченной разгрузки сульфатный, гидрокарбонат-ион отсутствует, хлор обнаружен в количестве 25–53 мг/л; среди катионов преобладают алюминий, железо, магний (табл. 3). Содержа-

**Таблица 2.** Характеристика химического состава подземных вод Лёвихинского рудника на этапе отработки и после затопления (t – время после завершения заполнения депрессионной воронки и выхода подземных вод на поверхность, в скобках дата опробования)

| Показатели                    | ПДК <sub>рх</sub> * | Средние содержания в подземных водах** | Этап, объект, дата   |                                                     |                          |                          |
|-------------------------------|---------------------|----------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                               |                     |                                        | Отработка            | Затопление, провал (зона сосредоточенной разгрузки) |                          |                          |
|                               |                     |                                        |                      | Шахтный водоотлив***                                | t = 10 мес. (26.02.2008) | t = 90 мес. (15.09.2014) |
| pH                            | 6.0–9.0             | 6.88                                   | 2.35<br>(2.10–2.75)  | 3.86                                                | 3.18                     | 3.57                     |
| ΣM                            | 1                   | 0.231                                  | 11.6<br>(7.1–24.8)   | 59.5                                                | 14.5                     | 14.2                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 100                 | 13.0                                   | 5970<br>(816–13 785) | 25 672                                              | 9954                     | 6985                     |
| Cl <sup>-</sup>               | 300                 | 13.3                                   | 31<br>(0–202)        | 25                                                  | 28                       | 53                       |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 40                  | 5.32                                   | нс                   | 4.0                                                 | 0.3                      | <0.62                    |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0.08                | 0.10                                   | нс                   | <0.02                                               | <0.02                    | <0.05                    |
| Na <sup>+</sup>               | 120                 | 16.1                                   | 13<br>(7–39.8)       | 42                                                  | 28                       | 24                       |
| K <sup>+</sup>                | -                   | 3.02                                   | 1                    | 10                                                  | 6                        | 7                        |
| Ca <sup>2+</sup>              | 180                 | 26.7                                   | 260<br>(71–415)      | 495                                                 | 423                      | 382                      |
| Mg <sup>2+</sup>              | 40                  | 8.67                                   | 340<br>(35–856)      | 1876                                                | 703                      | 587                      |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 40                  | 0.37                                   | нс                   | 23.5                                                | 2.1                      | 6.1                      |
| Al <sup>3+</sup>              | 0.04                | 0.202                                  | 375<br>(20–806)      | 1093                                                | 603                      | 412                      |
| Cu <sup>2+</sup>              | 0.001               | 0.00429                                | 154<br>(109–453)     | 62                                                  | 11                       | 16                       |
| Zn <sup>2+</sup>              | 0.01                | 0.0364                                 | 317<br>(119–556)     | 1755                                                | 323                      | 183                      |
| Fe <sub>общ</sub>             | 0.1                 | 0.469                                  | 730<br>(210–3242)    | 4112                                                | 1373                     | 1262                     |
| Mn <sup>2+</sup>              | 0.01                | 0.0573                                 | 47<br>(31–110)       | 795                                                 | 94                       | 70                       |
| Ni <sup>2+</sup>              | 0.01                | 0.00411                                | 0.2<br>(0.13–0.29)   | 1.3                                                 | 0.5                      | 0.4                      |
| Co <sup>2+</sup>              | 0.01                | 0.00037                                | 0.2                  | 7.8                                                 | 1.5                      | 1.2                      |
| Cd <sup>2+</sup>              | 0.005               | 0.00015                                | 0.8<br>(0.7–1.0)     | 3.5                                                 | 0.3                      | 0.3                      |
| As <sup>3+</sup>              | 0.05                | 0.00246                                | 0.1                  | <по                                                 | <по                      | <по                      |
| PЗЭ                           | -                   | нс                                     | 6.1                  | 19.4                                                | 8.9                      | 4.3                      |

Примечания. Размерности: суммарная минерализация – г/л, остальные компоненты – мг/л; <по – меньше погрешности определения; нс – нет сведений; ΣM – суммарная минерализация; PЗЭ – сумма редкоземельных элементов; \* – предельно допустимые концентрации для водоемов рыбохозяйственного значения (Нормативы качества..., 2011); \*\* – (Шварцев, 1998); \*\*\* – среднегоголетние значения и диапазон их изменений (в скобках), данные института «Унипромедь», (Грязнов и др., 1993; Зотеев и др., 2009; Табаксблат, 1995).

**Таблица 3.** Гидрогеохимические типы подземных вод в нарушенной зоне Лёвихинского рудника (в период отработки и после затопления)

| Этап       | Объект            |            | Формула Курлова                                                 |
|------------|-------------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| Отработка  | Шахтный водоотлив |            | $M_{11.6} \frac{SO_4 99}{Al33 Mg23 Fe21 Ca10 Zn8 Cu4}$ pH 2.75  |
| Затопление | Провал            | t=10 мес.  | $M_{59.5} \frac{SO_4 100}{Mg29 Fe27 Al23 Zn10 Mn5 Ca5}$ pH 3.86 |
|            |                   | t=90 мес.  | $M_{14.5} \frac{SO_4 100}{Al30 Mg27 Fe26 Ca10 Zn 5}$ pH 3.18    |
|            |                   | t=116 мес. | $M_{14.1} \frac{SO_4 99}{Mg28 Al27 Fe25 Ca11}$ pH 3.57          |

ние азотистых соединений незначительно: нитрат- и нитрит-ионы не более 6 мг/л; аммоний-ион от 2 до 24 мг/л, отмечено однократное повышение аммоний-иона до 265 мг/л (опробование 20.09.3013 г.), которое объясняется тем, что местное население использует территорию для свалки. Температура подземных вод 10°C, Eh = 266 мВ, содержание Fe<sup>2+</sup> = 1209 мг/л, Fe<sup>3+</sup> = 53 мг/л (опробование 29 ноября 2016 г.).

Для анализа и выявления основных гидрогеохимических закономерностей удобно использовать безразмерные показатели. В качестве величин, относительно которых нормируются анализируемые показатели, могут использоваться средние содержания в гидросфере, фоновые показатели и др. Анализ ситуации, сложившейся в результате затопления, наглядно проводить относительно среднесуточных значений, которые были зафиксированы при отработке перед остановкой водоотлива (табл. 2). Эти показатели интегрально отражают стационарную гидрогеохимическую ситуацию, в которой происходило формирование состава шахтных вод в течение многих лет, когда проявились все процессы на территории, нарушенной горными работами.

Коэффициент концентрации компонентов по отношению к периоду отработки

$$K_{3/0} = C_3 / C_0,$$

где  $K_{3/0}$  – коэффициент концентрации, отношение содержания компонента после затопления ( $C_3$ ) к его значению при отработке ( $C_0$ ).

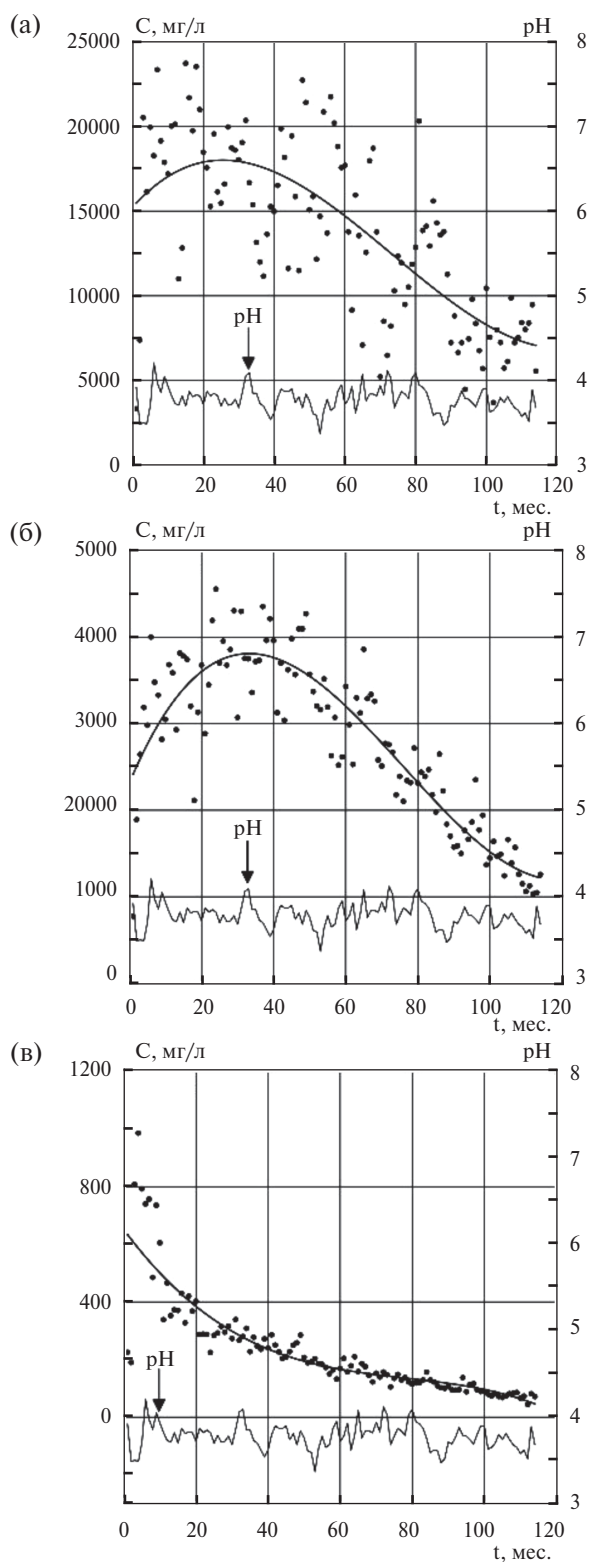
Экстремальные значения коэффициентов концентрации отмечены для марганца: через 4 месяца после заполнения депрессионной воронки  $K_{3/0} = 21$ , для остальных показателей (кроме меди) от 4 до 6. В среднесуточном разрезе за

весь период наблюдений наиболее высокие значения коэффициентов концентрации зафиксированы для марганца ( $K_{3/0} = 5.7$ ) и железа ( $K_{3/0} = 4.3$ ); для цинка и сульфат-иона они ниже 3. Поведение меди принципиально отличается: ее содержание в воде в зоне сосредоточенной разгрузки значительно ниже, чем было зафиксировано при отработке: максимальные значения коэффициента концентрации  $K_{3/0} = 0.5$ , а через 10 лет после прекращения водоотлива  $K_{3/0} = 0.1$ . Содержание всех остальных показателей и через 10 лет после прекращения водоотлива по-прежнему выше тех значений, которые были при работе водоотлива.

Нестационарный характер изменения показателей состава подземных вод в зоне сосредоточенной разгрузки отмечается для всех показателей. Однако закономерности этих изменений как по абсолютным величинам, так и по темпам подъема и спада различаются (рис. 5).

Можно выделить две группы показателей. В первую входит сульфат-ион, железо и цинк, а также суммарная минерализация как интегральный показатель. Уже через 5 месяцев после завершения заполнения депрессионной воронки и появления подземных вод в зоне обрушения значения сульфат-иона были выше 20 г/л ( $K_{3/0} = 4$ ), максимальные концентрации (22.7 г/л) были зафиксированы через 16 месяцев. В течение 5 лет содержание сульфатов варьировало от 11 до 23 г/л и только затем начало снижаться, сопровождаясь перепадами от 5 г/л до 20 г/л. В целом изменение сульфат-иона характеризуется большими амплитудами значений, которые зависят также и от сезонов года (рис. 5а).

Для железа (рис. 5б) и цинка характерно увеличение значений в 5–6 раз в начале процесса затопления зоны обрушения (через 6 месяцев),



**Рис. 5.** Изменение содержания компонентов (сульфат-иона, железа общего, марганца) и pH в подземных водах зоны сосредоточенной разгрузки после затопления (точки – фактические данные, сплошная линия – полиномиальная аппроксимация 3-й степени): а – сульфат-ион ( $R^2 = 0.52$ ), б – железо общее ( $R^2 = 0.81$ ), в – марганец ( $R^2 = 0.74$ ).

максимальные значения достигаются через 1–2 года, продолжительность периода повышенных значений около 4 лет. Снижение идет достаточно плавно без больших амплитуд. Похожие закономерности характерны и для суммарной минерализации.

Вторая группа представлена марганцем (рис. 5в) и медью. На начальном этапе происходит резкий рост концентраций (максимальные значения достигаются через 4 месяца), этот период длится 0.5 года, снижение происходит очень резко, затем – плавно без больших колебаний. При этом по абсолютным значениям превышений по отношению к периоду отработки оба компонента являются экстремальными; для меди коэффициенты концентрации чрезвычайно низкие ( $K_{3/0} = 0.5$ ), для марганца – экстремально высокие ( $K_{3/0} = 21$ ). Пониженные по сравнению с периодом отработки содержания меди могут быть связаны с тем, что в техногенной зоне аэрации происходит активное окисление сульфидов меди и их вынос, при этом в нижней части коры выветривания формируется подзона цементации – вторичного обогащения сульфидами меди (халькозин, колвеллин, борнит) (Смирнов, 1951; Белогуб, 2009). При формировании сернокислотных кор выветривания происходит преимущественный вынос марганца, однако в гумидных условиях марганец (II) может фиксироваться на вторичных геохимических барьерах путем сорбции на гидроксидах железа (II) (Юдович, Кетрис, 2014). Для окислительных сред характерно отсутствие корреляции марганца и железа. После затопления наколенный ранее в коре выветривания марганец поступает в подземные воды, что проявляется в виде резкого роста значений марганца, в последующем происходит снижение его содержания до концентраций, зафиксированных при шахтном водоотливе.

Поведение остальных показателей ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , РЗЭ) соответствует тем закономерностям, которые были выявлены для цинка и железа.

Таким образом, для всех наблюдаемых показателей общим является их резкий быстрый рост в течение 4–7 месяцев. Повышенные значения коэффициентов концентрации ( $K_{3/0} = 3 \div 5$ ) сохраняются в течение 3–5 лет, через 10 лет после заполнения депрессионной воронки коэффициенты концентрации сохраняются на уровне  $K_{3/0} = 1 \div 3$ . Аномальным характером поведения отличаются медь и марганец, как по величинам максимальных значений коэффициентов концентрации ( $K_{3/0} = 0.5$  и  $K_{3/0} = 21$  соответственно),

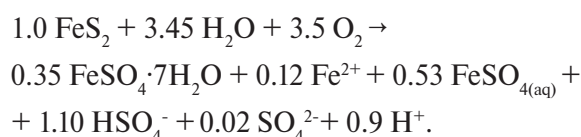
так и по резкому спаду во времени. Ранжированный ряд по степени концентрации по отношению к периоду отработки выглядит следующим образом:  $K_{Mg} > K_{Mn} > K_{Fe} > K_{SO4} > K_{Al} > K_{Zn}$ .

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПРИ ЗАТОПЛЕНИИ

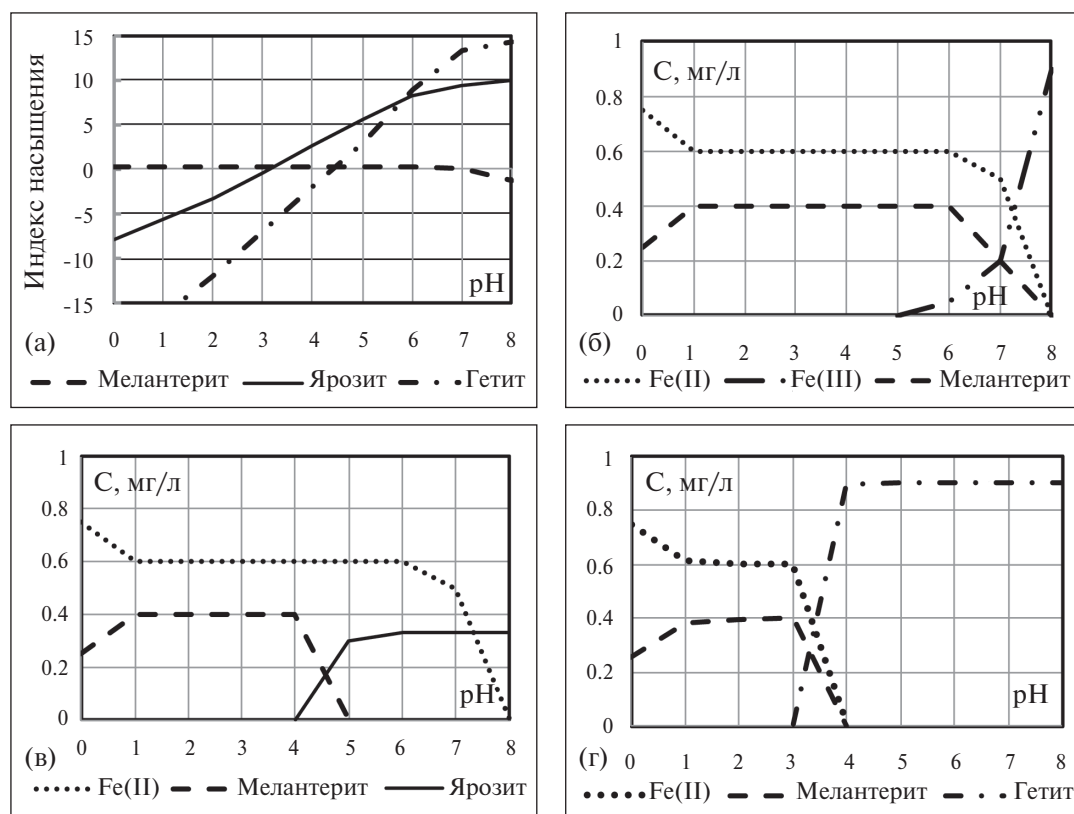
Результаты расчета насыщенности подземных вод в зоне разгрузки показывают, что они: пересыщены по отношению к гематиту, магнетиту, гетиту, лепидокрокиту, ярозиту; находятся в равновесии с гипсом, ангидритом, ферригидритом; недонасыщены по отношению к эпсомиту, халькантиту, мелантериту и др. Высокие концентрации сульфатной серы определяют форму миграции металлов в виде сульфатных комплексов:  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  практически полностью; двухзарядные катионы в количестве около 50%; однозарядные катионы не более 10% (применялся программный код Visual MINTEQ ver. 3.0/3.1).

Исследование закономерностей формирования состава подземных вод и твердых фаз, выпада-

ющих в осадок в процессе окисления пирита, было выполнено на примере идеализированного случая растворения пирита в воде, находящейся в равновесии с кислородом воздуха,  $t = 10^\circ C$ . Предполагалось, что система включает следующие компоненты:  $H^+$ ,  $H_2O$ ,  $O_2(aq)$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $HS^-$ ,  $H_2S(aq)$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $FeSO_4^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $FeS_2$  (пирит),  $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$  (мелантерит). Образующийся раствор имеет кислую реакцию ( $pH = 0.04$ ) и пересыщен по отношению к мелантериту, который выпадает в осадок: окисление 1 моль пирита приводит к формированию 0.35 моль мелантарита. Результирующая реакция может быть записана в виде



При смене окислительных условий на восстановительные с ростом pH изменяются индексы насыщенности раствора: при  $pH < 3$  степень насыщенности убывает в ряду мелантерит  $\rightarrow$  гетит  $\rightarrow$  ярозит; при  $pH > 6$  ряд насыщенности представлен последовательностью ярозит  $\rightarrow$  гетит  $\rightarrow$  мелантерит (рис. 6а). При осаждении мелантарита



**Рис. 6.** Результаты физико-химического моделирования. Зависимость изменения показателей от окислительно-восстановительных условий: а – индексов насыщенности мелантерита, ярозита и гетита; б – концентраций  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и мелантерита; в –  $Fe^{2+}$ , мелантерита и ярозита; г –  $Fe^{2+}$ , мелантерита и гетита (моделирование выщелачивания 1 моль  $FeS_2/кг$ , использован программный код Visual MINTEQ).

$Fe^{2+}$  расходуется на его образование, при этом в растворе в заметном количестве начинает формироваться  $Fe^{3+}$  (рис. 6б); выпадение в осадок гетита и ярозита полностью удаляет из раствора  $Fe^{3+}$  (рис. 6в, г).

Моделирование растворимости мелантерита показало, что при понижении температуры от 50 °С до 0 °С растворимость падает почти в 6 раз. Формирование кислых вод и выпадение в осадок мелантерита может происходить при испарении и соответствующем концентрировании раствора, а также в результате снижения температуры раствора при поступлении более теплых инфильтрующихся вод вглубь массива породы.

При наличии достаточного объема достоверных данных о составе подземных вод может быть определен тот состав пород, в результате растворения-осаждения которых сформировался конкретный состав воды, для этого выполняется решение обратных задач путем расчета массового баланса (Nordstrom, 2011). В табл. 4 приведены результаты решения обратных задач для трех моделей, имитирующих вероятные геохимические сценарии формирования подземных вод Лёвихинского рудника через 90 месяцев после заполнения депрессионной воронки и образования зоны сосредоточенной разгрузки подземных вод в провале.

**Таблица 4.** Результаты расчета массового баланса для шахтных вод Лёвихинского рудника через 90 мес. после затопления для различных моделей формирования состава (отрицательные значения – осаждение, положительные значения – растворение, ммоль/кг)

| Минеральная фаза | Модель |     |      |
|------------------|--------|-----|------|
|                  | 1      | 2   | 3    |
| Серпентин        | 10     | 10  | 10   |
| Серицит          | 10     | 10  | 10   |
| Кальцит          | 11     | 11  | 11   |
| Пирит            | 50     | 0   | 0    |
| Сфалерит         | 7      | 0   | 0    |
| Халькопирит      | 0.3    | 0   | 0    |
| Манганит         | 2      | 2   | 2    |
| Мелантерит       | 0      | 100 | 0    |
| Госларит         | 0      | 7   | 7    |
| Халькантит       | 0      | 0.3 | 0.3  |
| Ярозит           | 0      | 0   | 50   |
| Кварц            | -40    | -40 | -40  |
| Гетит            | -25    | -75 | -125 |

Первая модель предполагает окислительное растворение сульфидов (пирит, сфалерит, халькопирит); вторая – растворение кристаллогидратов сульфатов (мелантерит, госларит и халькантит); в третьей место мелантерита занимает ярозит (табл. 4). Состав вмещающих пород для всех моделей идентичен – это хлорит, серицит, кальцит. Марганец обычно присутствует в рассеянном виде, источником марганца в модели является один из наиболее распространенных в коре выветривания минералов марганца – манганит (Юдович, Кетрис, 2014).

Формирование кислых вод может быть результатом окислительного выщелачивания 57.3 ммоль сульфидов/кг раствора (50 ммоль пирит + 7 ммоль сфалерит + 0.3 ммоль халькопирит). Такой же состав подземных вод может быть сформирован в процессе растворения кристаллогидратов сульфата 107.3 ммоль/кг  $H_2O$  (100 ммоль мелантерит + 7 ммоль госларит + 0.3 ммоль халькантит). В случае преобладания ярозита в зоне обрушения количество растворенных сульфатных минералов составит 57.3 ммоль/кг раствора, из них 50 ммоль приходится на ярозит. Кроме того, растворяются алюмосиликаты в количестве 31 ммоль, поставляющие в раствор ионы кальция, магния, алюминия. Источниками алюминия, магния, кальция, марганца являются серицит (10 ммоль/кг), хлорит (10 ммоль/кг), кальцит (11 ммоль/кг), манганит (2 ммоль/кг). Скорость растворения сульфатов в настоящее время составляет  $(5-10) \cdot 10^3$  моль/час и сопоставима со скоростью растворения сульфидов при отработке (Rybnikova, Rybnikov, 2017). Для сравнения – скорость окисления в шахте Горы Железной (Iron Mountain), где зафиксированы отрицательные значения рН, на порядок выше (Nordstrom, 2011).

Феномен роста значений компонентов в зоне разгрузки и их последующего снижения («first flush») можно объяснить, используя закономерности формирования потока подземных вод и его балансовые составляющие, которые получены в результате геофильтрационного моделирования в многопластовом потоке (использованы программные коды MODFLOW и RMPATH (Chiang, Kinzelbach, 2001). Продолжительность затопления зоны обрушения составляет 3 года (рис. 4), в течение этого периода происходит растворение вторичных минералов, сформированных в сернокислотной коре выветривания, и насыщение раствора сульфатами, металлами и др. компонентами. После завершения заполнения депрессионной воронки начинается

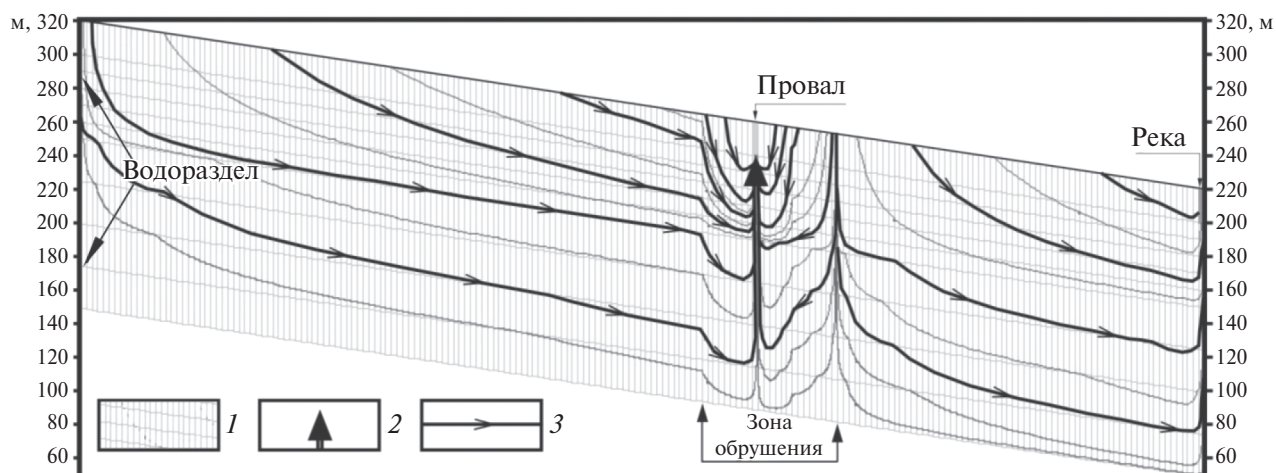


Рис. 7. Схема движения подземных вод после затопления (слева — водораздел, непроницаемая граница; размер блока по горизонтали — 50 м, количество пластов — 10; величины питания, фильтрационные и емкостные параметры показаны на рис. 4; использован программный код MODFLOW и RMPATH). 1 — сеточная разбивка; 2 — разгрузка подземных вод в провал; 3 — направление движения подземных вод.

разгрузка подземных вод в провал. Поток подземных вод, разгружающийся в провал, в повышенных концентрациях содержит растворенные вещества, накопленные в растворе, заполняющем свободное пространство зоны обрушения. Именно этот процесс определяет чрезвычайно высокие значения компонентов в начальный период. В стационарных условиях в гидродинамическом балансе расхода воды, разгружающейся в провал, ведущее значение начинает приобретать латеральный приток, который поступает с прилегающих территорий. Его состав незначительно отличается от фонового (Рыбникова, Рыбников, 2015), вклад в расход разгрузки в провал составляет 60%, его значение проявляется в разбавлении раствора, содержащегося в зоне обрушения (рис. 7). Время движения подземных вод в зоне обрушения (от ее границы до дна провала) составляет 6–8 лет, именно в течение такого периода наблюдаются чрезвычайно высокие значения концентраций практически всех показателей. В дальнейшем разбавление подземных вод будет играть решающую роль и значение показателей будет снижаться.

Объем зоны обрушения, в пределах которой формируются кислые воды, составляет около  $2.5 \cdot 10^7$  м<sup>3</sup>, при исходном содержании сульфидов во вмещающих породах порядка 10% (Мормиль и др., 2002) продолжительность формирования кислых вод в провале составит более 50 лет. Масса растворяющихся минералов достигает 5–10 тыс. т/год, при этом в подземном пространстве образуется более 1 тыс. м<sup>3</sup> пустот ежегодно. Именно этим объясняется тот факт, что на от-

работанных рудниках долгие годы продолжается образование провалов.

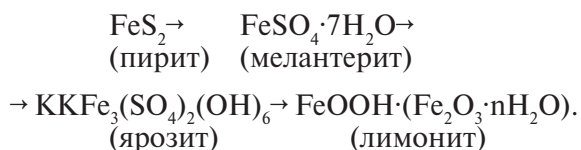
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью отработки медноколчеданных месторождений на Урале являются большие глубины (до 600 м) и применение систем обрушения выработанного пространства. Здесь происходит нарушение сплошности пород, их измельчение, увеличение поверхности взаимодействия. Для этой зоны характерно практически полное поглощение атмосферных осадков, обогащенных кислородом.

Зона аэрации, сформировавшаяся в результате многолетнего водоотлива, является техногенной гипергенной гидрогеохимической системой и характеризуется условиями интенсивного водообмена при обычных температурах и давлении. Процессы окисления сульфидов приводят к образованию сернокислотной коры выветривания, в ходе эволюции которой формируются различные минеральные новообразования (кристаллогидраты сульфатов, гидроксиды, гидроокислы). Система вода-порода-газ термодинамически равновесно-неравновесная, в ней происходят процессы рассеивания и концентрирования вещества (Алексеев и др., 2005).

Развитие сернокислотной коры выветривания происходит постепенно, в несколько стадий. На начальной стадии первичные минералы только начинают изменяться. Новообразований бывает мало, и они представлены главным образом сульфатами, частично оксидами и гидрокси-

дами. На средней стадии окисления вторичные минералы преобладают над первичными, но в рудах сохраняются наиболее устойчивые сульфиды. Развитие зоны окисления — это последовательная непрерывная цепь изменений рудного вещества, которое в результате принимает наиболее устойчивые формы в зоне окисления. При этом в процессе выветривания главных породообразующих минералов образуется ряд промежуточных соединений, изменяется минеральный состав



При полном развитии профиля коры выветривания в ней выделяются подзоны окисления (железная шляпа), выщелачивания (кварц-баритовые, сульфидные, серные сыпучки) и вторичного сульфидного обогащения (цементации). Положение этих зон определяется характером водообмена: первая — это зона аэрации, в пределах второй происходят сезонные и многолетние колебания уровня подземных вод, третья — насыщенная зона (водоносный горизонт) (Смирнов, 1951; Белогуб, 2009).

Окисление сульфидов является источником образования вторичных сульфатов, их растворение при подъеме уровня подземных вод и заполнении депрессионной воронки может приводит к формированию кислых вод. Процесс формирования кристаллогидратов сульфатов определяется наличием геохимических барьеров, таких как окислительный, восстановительный, испарительный, криогенный и др.

Перераспределение химических элементов в процессе горнодобывающей деятельности и после ее завершения сопровождаются их дифференциацией в плане и в разрезе, что приводит к возникновению участков локального обогащения подземных вод многими компонентами. После заполнения депрессионной воронки эти зоны становятся практически неограниченным поставщиком сульфатов, железа, цинка и других элементов в подземные воды в течение десятков лет.

В естественных условиях в рудных районах также проявляются нестационарные процессы растворения продуктов окисления рудных минералов, сформировавшихся в зоне гипергенеза. В источниках и ручьях, расположенных ниже рудной зоны, после выпадения атмосферных осадков наблюдается прохождение нескольких гидродинамических и гидрохимических волн.

Например, в районе оловометаллического месторождения Приамурья наблюдалась такая последовательность прихода пиков металлов в воде родника: цинк, медь, олово, свинец, серебро (Кирюхин и др., 1993). Содержание металлов в подземных водах после ливня в районе медных рудников в долине Contrary Creek (шт. Вирджиния, США) возрастает в 5–20 раз, при этом ряд по степени увеличения интенсивности обогащения имеет вид: марганец → цинк → медь → железо (Nordstrom, 2011). Эти различия объясняются неодинаковой растворимостью вторичных образований и разными миграционными свойствами элементов.

Циклический процесс осаждения и растворения продуктов выветривания сульфидов в техногенной зоне гипергенеза является важным источником кислых металлонесных вод в районах разработки месторождений и размещения отходов добычи. Перечисленные процессы значительно осложняют прогноз качества шахтных вод после завершения отработки, выбор методов их очистки и стратегию реабилитации водных объектов территорий, нарушенных многолетней добычной деятельностью.

## ВЫВОДЫ

Предложена гипотеза развития гидрогеохимических процессов окисления сульфидных минералов в зоне обрушения медноколчеданного рудника.

Рассмотрены поведение и формы миграции элементов в подземных водах в условиях генерации кислых шахтных вод на примере Левинского медноколчеданного рудника. Установлены закономерности нестационарных гидрогеохимических процессов после затопления рудника: резкий (в 5–6 раз) рост содержания всех компонентов в течение 6 месяцев, сохранение повышенных значений в течение 3–5 лет, с последующим снижением.

Аномальным характером поведения отличаются медь и марганец, как по величинам максимальных значений коэффициентов концентрации по отношению к периоду отработки ( $K_{3/0} = 0.5$  и  $K_{3/0} = 21$  соответственно), так и по резкому спаду во времени. Ранжированный ряд концентрирования основных макрокомпонентов по отношению к периоду отработки выглядит следующим образом:  $K_{\text{Mg}} > K_{\text{Mn}} > K_{\text{Fe}} > K_{\text{SO}_4} > K_{\text{Al}} > K_{\text{Zn}}$ .

По данным физико-химического моделирования (использовался программный код Visual MINTEQ ver. 3.0/3.1) установлено, что по мере

повышения рН воды изменяются индексы насыщения раствора: до значений  $\text{pH} < 3$  степень насыщенности убывает в ряду мелантерит  $\rightarrow$  гетит  $\rightarrow$  ярозит; при  $\text{pH} > 5$  ряд представлен последовательностью гетит  $\rightarrow$  ярозит  $\rightarrow$  мелантерит.

По результатам решения обратных задач определен состав пород, в результате растворения которых могут формироваться кислые подземные воды в зоне разгрузки; определены скорости выноса сульфатов: в настоящее время они составляют около  $(5-10) \cdot 10^3$  моль/час и сопоставимы со значениями, которые были зафиксированы при отработке в период 1990–2000 гг.

Анализ результатов физико-химического и геофильтрационного моделирования позволяет высказать следующую гипотезу формирования качества подземных вод. Расход разгрузки в провал состоит из потока, формирующегося в зоне обрушения, и латерального потока, поступающего с прилегающих территорий (40 и 60% соответственно). Повышенные значения всех показателей в воде зоны разгрузки в начальный период затопления обеспечиваются поступлением раствора преимущественно из зоны обрушения. Время движения латерального потока в зоне обрушения (от ее границы до места разгрузки) составляет 6–8 лет, именно в течение этого периода наблюдаются чрезвычайно высокие значения практически всех показателей в техногенном водоеме. Со временем возрастает роль и значение латерального потока с прилегающих территорий в разбавлении раствора, который сформировался в зоне обрушения, что приводит к снижению концентраций компонентов в зоне разгрузки.

Оценена продолжительность формирования кислых вод в пределах Лёвихинского рудника, которая составит более 50 лет.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность рецензентам, работа которых позволила существенно улучшить статью.

### Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках Программы фундаментальных научных исследований РАН №132, тема 0405-2015-0012 «Теоретические основы стратегии комплексного освоения месторождений и технологий их разработки с учетом особенностей переходных процессов в динамике развития горнотехнических систем».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. (2005) Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. 1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 244 с.
- Акинфиев Н.Н., Баронская Л.Д., Осмоловский И.С., Швец В.М. (2001) Физико-химическая модель формирования состава отвалов горнодобывающих предприятий. *Геэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геохронология* 5, 411–419.
- Антонинова Н.Ю., Шубина Л.А. (2012) Актуальные проблемы сохранения и восстановления земельных ресурсов Уральского федерального округа. *Известия Самарского научного центра Российской Академии Наук* 14 (1–8), 2032–2035.
- Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К. (2007) Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. Ин-т минералогии УрО РАН. М.: Наука. 160 с.
- Белогуб Е.В. (2009) Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала. Автореф. дис....докт. геол.-мин. наук. Санкт-Петербург. Санкт-Петербургский государственный университет, 40 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. (1968) Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 368 с.
- Грязнов О.Н., Палкин С.В., Новиков В.П., Вострокнутов А.Г., Катаев А.М. (1997) Дренажные воды – источник техногенного гидроминерального сырья на Урале. *Изв. ВУЗов. Горный журнал* 11–12, 56–66.
- Драйвер Дж. (1985) Геохимия природных вод. М.: Мир. 440 с.
- Елохина С.Н., Рыженко Б.Н. (2014) Вторичное минералообразование в природно-техногенных гидрогеологических системах колчеданных месторождений. Моделирование фазы  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при окислении сульфидов Дегтярского медноколчеданного месторождения. *Геохимия* (2), 178–192.
- Емлин Э.Ф. (1991) Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во УрГУ, 256 с.
- Зотеев В.Г., Зотеев О.В., Корнилов С.В. (2009) Перспектива извлечения цветных металлов, выносимых на поверхность рудничными водами на отработанных месторождениях // Комбинированная геотехнология: Развитие физико-химических способов добычи: труды по материалам междунар. конф. Магнитогорск: МГТУ, 76–81.
- Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л. (1993) Гидрогеохимия. М.: Недра. 384 с.
- Контарь Е.С. (2013) Геолого-промышленные типы месторождений меди, цинка, свинца на Урале (геологические условия размещения, история формирования, перспективы. Департамент по недропользованию по Уральскому федеральному округу (Уралнедра). Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 199 с.



- Корнилов С.В. О прикладных аспектах развития геоинформационных систем горнодобывающих предприятий (2016). *Проблемы недропользования* 4 (11), 131–140.
- Лехов А.В. (2010) Физико-химическая гидрогеодинамика: учебник. М.: КДУ, 500 с.
- Мормиль С.И., Сальников В.И., Амосов Л.А., Хасанова Г.Г., Семячков А.И., Зобнин Б.Б., Бурмистренко А.В. (2002) Техногенные месторождения Урала и оценка их воздействия на окружающую среду / Под ред. Ю.А. Боровкова. Екатеринбург: НИИ-Природа, ДПР по Уральскому региону, ВНИИЗАРУБЕЖГЕОЛОГИЯ, 206 с.
- Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (2011). М.: Изд-во ВНИРО. 257 с.
- Перельман А.И. (1972) Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра. 288 с.
- Прокин В.А., Буслаев Ф.П., Исмагилов М.И. (1988) Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение. / Отв. ред. В. И. Смирнов. Свердловск: УрО АН СССР. 242 с.
- Румынин В.Г. Геомиграционные модели в гидрогеологии. СПб.: Наука, 2011. 1158 с.
- Рыбникова Л.С., Фельдман А.Л., Рыбников П.А. (2011а) Проблемы инженерной защиты гидросферы при отработке и ликвидации рудников Среднего Урала (на примере Лёвихинского рудника). *Водное хозяйство России* 2, 58–71.
- Рыбникова Л.С., Фельдман А.Л., Рыбников П.А. (2011б) Последствия затопления медноколчеданных рудников Среднего Урала: формирование гидрогеологических условий // Проблемы недропользования: Сб. статей. Отдельный выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня (научно-технического журнала) Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal). М.: Издательство «Горная книга» S11, 459–470.
- Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. (2013) Геофильтрационная модель массива горных пород в области влияния обрабатываемых и ликвидируемых рудников горноскладчатого Урала. *Литосфера* 3, 130–136.
- Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. (2014) Формирование ресурсов и качества подземных вод в районах ликвидируемых рудников Среднего Урала // Развитие научных идей академика Е.М. Сергеева на современном этапе. Юбилейная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика Е.М. Сергеева. Вып. 16. Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (21 марта 2014 г.). Москва: РУДН, 467–472.
- Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Тютков О.В. (2014) Оценка влияния затопленных медноколчеданных рудников на водные объекты Среднего Урала. *Водное хозяйство России* 6, 77–91.
- Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. (2015) Гидрогеохимия техногенных процессов разрабатываемых и ликвидированных медноколчеданных месторождений Среднего Урала // Материалы 2-й Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», Владивосток, 06–11 сентября 2015. Владивосток: Дальнаука, 503–507.
- Смирнов С.С. (1951) Зона окисления сульфидных месторождений. М.: Издательство АН СССР, 334 с.
- Табаксблат Л.С. (1995) Микроэлементная «нагрузка» рудничных вод колчеданных месторождений // Известия вузов. *Горный журнал* 5, 130–140.
- Фельдман А.Л., Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. (2010) Изменение ресурсов подземных вод в горнодобывающих районах при отработке и ликвидации рудников // Ресурсы подземных вод: Современные проблемы изучения и использования: Материалы международной научной конференции. Москва, 13–14 мая 2010 г.: К 100-летию со дня рождения Бориса Ивановича Куделина. М.: МАКС Пресс, 200–205.
- Халезов Б.Д. (2009) Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медноцинковых руд. Автореферат дис. ... докт. техн. наук. Екатеринбург, Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 53 с.
- Шварцев С.Л. (1998) Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. М.: Недра, 366 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М. П. (2014) Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 540 с.
- Яхонтова Л.К., Зверева В.П. (2007) Минералы зоны гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 164 с.
- Appelo C.A.J., Postma D. (2005) *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2-nd edition. Rotterdam, Balkema, 635 p.
- Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L., Weisener C.G. (2003) *The Geochemistry of Acid Mine Drainage. Treatise on Geochemistry*. 9: Environmental Geochemistry. Oxford, Elsevier, 149–204.
- Chiang W.H. and Kinzelbach W. (2001) *3D-Groundwater Modeling with PMWIN*. First edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 346 p.
- Hammarstrom J.M., Seal R.R. II, Meier A.L., Kornfeld J.M. (2005) Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chem. Geol.* 215, 407–431.
- Nordstrom D.K., Alpers C.N. (1999) Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3455–3462.
- Nordstrom D.K. (2011) Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochem.* 26, 1777–1791.
- Pearce S., Barteaux M. (2017) Gas Flux Rates and the Linkage with Predicting AMD Loads in Waste Rock Dumps, and Designing Practical Engineering Solutions – Field Based Case Studies in Three Distinct Climates // *Mine Water and Circular Economy*. IMWA 2017. Wolkersdorfer C., Sartz L.,

Sillanpää M., Häkkinen A. (Editors). Lappeenranta, Finland, 595–602.

Rybnikova L.S., Rybnikov P.A. (2017) Hydrogeochemistry of the abandoned sulfide mines of the Middle Urals (Russia) // *Procedia Earth and Planetary Science* **17C**, 849–852.

Williamson M.A., Rimstidt J.D. (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5443–5454.

Wolkersdorfer C. (2008) Water management at abandoned flooded underground mines. Fundamentals. Tracer tests. Modelling. Water treatment. Springer, 465 p.

Younger P.L. (1997) The longevity of mine water pollution: a basis for decision-making. *Science of the Total Environment* **194/195**, 457–466.

## REGULARITIES OF GROUNDWATER QUALITY FORMATION AT THE ABANDONED COPPER MINES OF LEVIKHA ORE FIELD (MIDDLE URALS, RUSSIA)

L. S. Rybnikova<sup>a,\*</sup>, P. A. Rybnikov<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> *The Institute of Mining of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*  
e-mail: \*luserib@mail.ru, \*\*ribnikoff@yandex.ru

Received: 25.12.2017

Received version received: 15.01.2018

Accepted: 13.02.2018

In the Urals region in recent decades, dozens of copper mines, which are the most dangerous in terms of environmental impact, have been closed and flooded. In many of them, acid mine waters continue to form, the concentrations of most components in which exceed the permissible values by several orders of magnitude. The formation of the chemical composition of acidic groundwater has a pronounced unsteady character: a sharp increase in the content of all components in the water after flooding and a gradual decline for many years. On Levikha copper mine (Sverdlovsk region) after filling the depression con in 2007, a site of concentrated discharge of groundwater was formed (technogenic reservoir-a failure in the zone of collapse and displacement). The concentrations of many components 10 years after the completion of flooding are higher than during the development. The analysis of regularities of non-stationary character of hydrogeochemical processes is made on the basis of the data of detailed monitoring and extended definitions of groundwater quality indicators. The main source of acidic water with increased mineralization is the collapse zone, within which the process of drainage for several decades formed technogenic sulfuric acid weathering crust enriched with secondary minerals. According to the data of numerical geofiltration modeling, in the hydrodynamic balance the lateral flow coming from the surrounding areas is 60%, its value is manifested in the dilution of the solution, which is formed in the collapse zone. The time of movement of this flow in the area of collapse is 6–8 years, extremely high values of almost all indicators in the man-made reservoir are observed during this period. According to the inverse physical-chemical modeling (program code Visual MINTEQ ver. 3.0 / 3.1 was used) the composition of rocks, as a result of dissolution-deposition of which underground waters in the area of the flooded mine can be formed, is determined. The duration of the process of formation of acidic groundwater is estimated at tens of years.

**Keywords:** acid waters, copper mines, drainage, flooding, sulfides, crystallohydrates of sulphates, oxidation, leaching, physical and chemical modeling

**(For citation:** Rybnikova L.S., Rybnikova P.A. Regularities of Groundwater Quality Formation at the Abandoned Copper Mines of Levikha Ore Field (Middle Urals, Russia). *Geokhimiya*. 2019;64(3):282-299. DOI: 10.31857/S0016-7525643282-299)