

ПРОЯВЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО ДРЕНАЖА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ПАВЛОВСКОЕ (НОВАЯ ЗЕМЛЯ)

© 2019 г. О. А. Лиманцева^{а*}, Б. Н. Рыженко^а, Е. В. Черкасова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19
*e-mail: wri-lab@geokhi.ru

Поступила в редакцию 31.05.2017
После доработки 07.08.2018 г.
Принята к публикации 08.08.2018 г.

Выполнено термодинамическое компьютерное моделирование системы «породы месторождения Павловское—вода—газы атмосферы». Показано, что модельные дренажные воды имеют слабощелочной рН, а также оценена их опасность в отношении концентраций ряда нормируемых микроэлементов (As, Cd, Se, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ga, Ge, Sr, In), существенно превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК), особенно на участках складирования руды.

Ключевые слова: кислотный дренаж, термодинамическое моделирование, гидрогеохимическая система, рудное месторождение, загрязнение подземных вод, предельно допустимые концентрации, время контакта водного раствора с породой

DOI: 10.31857/S0016-7525645538-547

ВЕДЕНИЕ

В связи с началом освоения рудных залежей Павловского месторождения на Новой Земле встает вопрос об экономической целесообразности разработки. Одним из камней преткновения являются затраты на предотвращение негативного воздействия добычных работ. В связи с этим был выполнен комплексный анализ гидрогеохимических условий месторождения, сформирована физико-химическая модель и просчитаны прогнозные варианты открытой разработки на термодинамической программе NCh version 4.6 (Ю. Шваров, 1990–2016 гг.).

Оценка химических аспектов экологической деградации окружающей среды в ходе разработки месторождений полезных ископаемых возможна благодаря достижениям фундаментальной гидрогеохимии. Как показано (Крайнов и др., 2012), формирование химического состава природных вод на поверхности и в земной коре определяется ситуациями, в которых отражаются сложившиеся физико-химические характеристики изучаемых объектов, а именно: химический и минеральный состав пород, с которыми взаимодействует вода, количественные отношения между массами взаимодействующих пород и вод (R/W), открытость (закрытость) гидрогеохимической системы по CO₂ и O₂, температура и давление.

Петрохимический тип породы влияет на состав водной фазы через растворение минералов породы. В реальных гидрогеохимических системах отношения R/W являются функцией пористости пород, скорости движения подземных вод и в целом интенсивности и времени водообмена.

Дальнейшее расширение прогнозных возможностей геохимического моделирования связано с учетом скоростей различных химических реакций при взаимодействиях вода-порода и реализовано в равновесно-кинетической модели (Мироненко, Золотов, 2012). Необходимость учета скоростей обусловлена прежде всего различными и переменными (по мере изменения состава водного раствора) скоростями растворения различных минералов, а также скоростями окислительно-восстановительных реакций.

Как показано в статье (Рыженко и др., 2015), в силикатных вмещающих породах с низкой скоростью растворения минералов наиболее благоприятными для развития кислотного дренажа являются участки мелкодробленой рудной породы, находящиеся в режиме смены пассивного и активного водообмена. Пассивный водообмен благоприятствует накоплению продуктов окисления сульфидной серы в межзерновом пространстве породы. Активный водообмен способствует вымыванию продуктов окисления

из породы и генерации кислотных стоков. Важно, что при застойном водообмене в водной фазе также накапливаются нормируемые микроэлементы растворяющихся минералов породы, их концентрация тем значительнее, чем выше отношения R/W (замедленный водообмен). Сравнение нейтрализации образующегося кислотного стока силикатными (Рыженко и др., 2015) и карбонатными (настоящее исследование) породами было целью работы.

В отличие от большинства силикатов, карбонатные минералы (распространенные на Павловском месторождении) растворяются в водных растворах со скоростью, соизмеримой со скоростью окислительного растворения пирита и других сульфидов, к тому же скорость растворения карбонатных минералов существенно возрастает в кислых растворах (Геологическая эволюция..., 2007). Это позволяет предположить возможность полной нейтрализации серной кислоты, образующейся при растворительном окислении пирита и других сульфидов в карбонатных породах. Для выполнения моделирования системы вода–порода–газы атмосферы мы использовали материалы по месторождению Павловское (Новая Земля).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

Район месторождения входит в состав Пайхойско-Новоземельской складчатой системы, формирование которой относится к ранним фазам киммерийского тектогенеза. На участке месторождения представлены все системы палеозоя от кембрийской по пермскую включительно. Они сложены морскими, а также вулканогенными и вулканогенно-осадочными формациями. Интрузивные породы (преимущественно основного состава) представлены верхнедевонским и мезозойским комплексами (Северная Земля. Геологическое строение и минерагения, 2000; Геология и полезные ископаемые России, 2004).

Выявленные в бассейне р. Безымьянной свинцово-цинковые рудные поля приурочены к зоне сочленения крупнейших разрывных структур Пайхойско-Новоземельской минерагенической провинции. Рудовмещающие комплексы преимущественно карбонатные и терригенно-карбонатные. Магматические образования представлены интрузиями верхнего девона (силлы и дайки долеритов и габбро-долеритов) и мезозоя (дайки субщелочных пикрито-долеритов). На северо-западе и в центральной части района широ-

ко распространена грибовская свита мощностью 250–300 м, сложенная тонкослоистыми микритовыми, органогенными, органогенно-обломочными известняками, в той или иной степени доломитизированными и рудовмещающими.

В контуре Павловского рудного поля выделено три рудоносных площади (блока) – Западный, Центральный, Восточный. Рудовмещающие карбонатные, кремнисто-карбонатные образования грибовской свиты в районе месторождения перекрыты мощной толщей глинистых отложений тайнинской свиты.

Павловское рудное поле относится к миргалимсайскому (свинцово-цинковый стратиформный в карбонатных толщах) геолого-промышленному типу. Залежи свинцово-цинковых руд (площади Центрального, Западного, Восточного участков) имеют лентовидную (редко линзовидную) морфологию и изменчивую мощность, подчиняющихся общим элементам напластования и фациальной изменчивости рудовмещающей толщи карбонатных образований.

Руды месторождения классифицированы на несколько природных минеральных типов: пиритовый (незначительная часть рудной массы), пирит-галенит-сфалеритовый и преобладающий галенит-сфалерит-пиритовый. Руды пиритового состава приурочены к лежащему боку рудной залежи, в то время как пирит-галенит-сфалеритовые и галенит-сфалерит-пиритовые руды грубо полосчато распределены по мощности залежи, формируя рудные тела с различными концентрациями полезных компонентов; практически все руды – полигенерационные (Губина, 2000; Ильченко, 2004).

Постоянными примесями сфалерита являются Cd, Ag, Pb, Ga, во многих пробах присутствуют Co, Ge, Sb, Sn. Повышенное содержание примесей в сфалерите характерно для проб, в которых отмечается высокое содержание Ga, а также Sb, Ge, Co, Ag. Содержание кадмия варьирует от 0 до 0.22 мас.% (в среднем 0.1 мас.%), содержание висмута до 0.16%.

Содержание галенита в рудной матрице редко достигает 20%. Типичными примесями для галенита являются Ag, Sb, Cd, которые присутствуют во всех образцах; почти во всех образцах есть Co, Zn, реже отмечаются Bi и Sn. Серебро и кадмий могут входить в галенит изоморфно, примеси Sb, часть Ag и Bi связаны, скорее всего, с сульфосолями этих элементов, примеси Zn, часть Cd, Sn обусловлены включениями сфалерита.

В пиритах главными примесями являются Pb, Zn, иногда Ag, Sn, Co и Ni. Повышенное содержание в пирите Pb и Zn обусловлено наличием микровключений сфалерита и галенита. Таким образом, содержание примесных компонентов в минералах месторождения неравномерно и заметно варьирует в различных природных типах руд.

Среди нерудных минералов преобладающее значение имеют карбонаты и кварц; ограничено распространены альбит, слоистые силикаты (серицит, хлорит), апатит. Карбонаты представлены кальцитом и доломитом. Кальцит в рудах наследуется от осадочных пород, корродируется сульфидами. Кальцит содержит незначительную примесь магния, марганца и железа, в некоторых случаях цинка. Доломит образует идиоморфные кристаллы, синхронен рудным сульфидам, содержит сингенетичные включения углеродистого вещества. В химическом составе доломита варьируют соотношения между кальцием и магнием, основная примесь — железо, в меньшей мере — марганец, примеси часто распределены зонально. Содержания примесей в доломите несколько выше, чем в кальците.

В окисленных рудах преобладают железосодержащие минералы, среди которых наиболее развиты сложные сульфаты и гидроксиды железа. Кадмий присутствует в смитсоните и сульфатах цинка в количествах, соизмеримых с содержаниями в исходных сульфидных рудах.

Таким образом, список элементов, которые могут присутствовать в подземных водах при разрушении пород, включает в себя более 14 элементов, ряд которых обладает повышенной токсичностью: Cd, Pb, Co, Sb, Al, Si, Na, Fe, Mn, Ag, Zn, Ga, Ge, Sn, Ni, In, Bi, Sn, P, сульфаты, силикаты и др.

Воды в водотоках площади Павловского полиметаллического месторождения характеризуются величинами минерализации от 0.2 до 1.0 г/л. По химическому составу поверхностные воды гидрокарбонатно-сульфатные с преобладанием катионов кальция и магния. Воды в р. Безымянной менее минерализованы, чем воды в ее притоках, дренирующих грунтовые воды месторождения. Река Безымянная по отношению к Павловскому рудному полю является «пограничной» и, следовательно, менее зависимой от влияния процессов взаимодействия с рудой на ее химический состав по сравнению с ручьями, его пересекающими.

По величинам pH поверхностные водотоки обладают преимущественно нейтральной и слабощелочной реакцией.

Высокая концентрация сульфат-ионов наблюдается в большей части проб, отобранных из ручьев, протекающих в пределах месторождения. В летний период отмечено превышение ПДК (ГН 2.1.5.1315-03) для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (500 мг/дм³) в ручьях Ветвистый и Ржавый.

Если сопоставить результаты опробования на микрокомпонентный состав водных объектов и донных отложений водотоков в районе месторождения с рыбохозяйственными нормативами, то отмечается многократное превышение нормативных значений по V, Mn, Zn, Pb.

Процессы разрушения горных пород на границе деятельного слоя под действием промерзания-оттаивания приводят к формированию контрастных гидрогеохимических потоков рассеяния, причем процессы взаимодействия в системе вода–порода интенсифицируются к осени, когда деятельный слой достигает максимальной мощности.

К числу крайне токсичных химических элементов относится таллий. Его содержание составляет 2.4–39.1 мкг/л, что превышает ПДК для хозяйственно-питьевого водоснабжения (0.1 мкг/л) в 24–391 раз. Высокие содержания попутных компонентов (As, Cd, Se, Hg) в руде и локализация месторождения в арктической физико-географической зоне требуют внимания к процессу кислотного дренажа (окисления сульфидов и нейтрализации кислотных стоков карбонатными минералами).

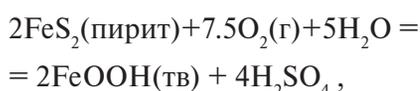
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИСЛОТНОГО ДРЕНАЖА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ПАВЛОВСКОЕ

Как отмечалось выше, формирование химического состава вод определяется физико-химическими параметрами, главные из которых отношение R/W; петрохимический тип пород, особенно формы нахождения химических элементов в породах; температура и давление; открытость — закрытость системы «вода–порода–газы» относительно CO₂ и O₂.

Используя программный комплекс HCh, разработанный Ю.В. Шваровым (кафедра геохимии МГУ имени М.В. Ломоносова), можно оценить равновесное состояние системы «вода—

порода–газы» (рН, Eh, концентрации и формы существования компонентов в водном растворе, минеральные ассоциации) при заданных температуре, давлении, балансе масс инертных и летучести (парциальном давлении) вполне подвижных компонентов.

Формирование состава кислотных растворов. При складировании отвалов горных пород и отходов обогащения в условиях земной поверхности сульфидная сера породы окисляется до серной кислоты по суммарному уравнению реакции (Williamson, Rimstidt, 1994):



с удельной скоростью $\approx 5 \times 10^{-10}$ моль·см⁻²·с⁻¹ (при 25°C), т.е. масса образующейся кислоты пропорциональна площади и времени контакта воды с окисляющимися сульфидами. Окисление существенно замедляется при снижении парциального давления кислорода и без пленки воды на поверхности кристалла; бактериальные процессы ускоряют окисление. Кислые воды (кислотный дренаж) возникают на тех участках, где скорость образования кислоты и ее масса больше, чем скорость нейтрализации кислоты окколорудными минералами, масса которых обычно существенно больше массы сульфидов. Из опыта предыдущих исследований (Рыженко и др., 2015) вырисовывается следующее общее представление о протекании процесса нейтрализации кислых стоков.

Кислород атмосферы проникает в смоченные водой участки породы, содержащие сульфиды, и окисляет сульфидную серу при невысоком парциальном давлении O₂ (отрицательные Eh) и рН, близком к нейтральной точке. Образовавшаяся кислота реагирует с минералами породы, влияет на рН, как это было показано в лабораторных опытах (Рыженко и др., 2015) и видно из результатов моделирования. Компоненты сульфидных и окколорудных минералов переходят в водную фазу в зависимости от состава породы и величин рН и Eh, сложившихся в системе «порода–вода–газы» на данный момент времени.

В результате термодинамического моделирования кислотного дренажа на сульфидсодержащем золоторудном месторождении в породах основного состава были установлены несколько вариантов развития этого процесса.

(1) *Кислота по мере образования нейтрализуется минералами породы.* При застойном водообмене рН водной фазы обычно остается выше

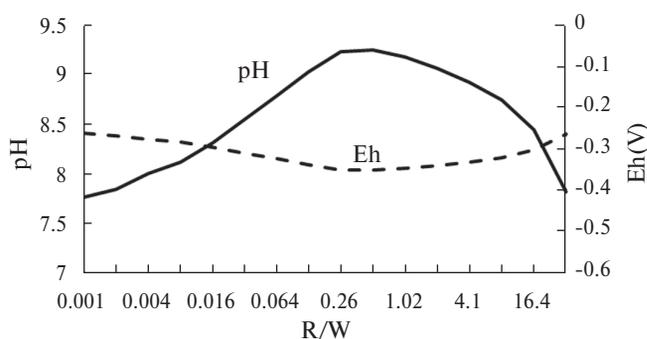


Рис. 1. Пошаговая развертка изменения Eh-pH условий дренажных вод на фоне изменения R/W (при $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-70}$ бар и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ бар).

нейтральной точки (рис. 1), в водной фазе накапливаются элементы растворяющихся минералов породы, их концентрация тем значительнее, чем больше R/W. Вероятно, таким будет процесс нейтрализации кислых стоков в карбонатных породах.

(2) *Кислота образуется быстрее, чем нейтрализуется минералами вмещающей породы, величина рН остается кислой,* но кислотность дренажных вод зависит от времени контакта породы и воды и R/W отношения, сложившегося на данном участке на данный момент времени (рис. 2).

Как видно из рис. 1, кислота по мере образования нейтрализуется минералами породы. При любом водообмене (отношении R/W) рН дренажных вод выше нейтрального значения 7.

При активном водообмене (короткое время контакта воды с породой) в условиях термодинамической открытости системы «вода–рудовмещающая порода» относительно кислорода воздуха ($P_{\text{O}_2} = 0.2$ бар) величина рН сохраняется кислой почти до полного вымывания образовавшейся кислоты (рис. 2). Кислота образуется быстрее, чем нейтрализуется породой. Вначале

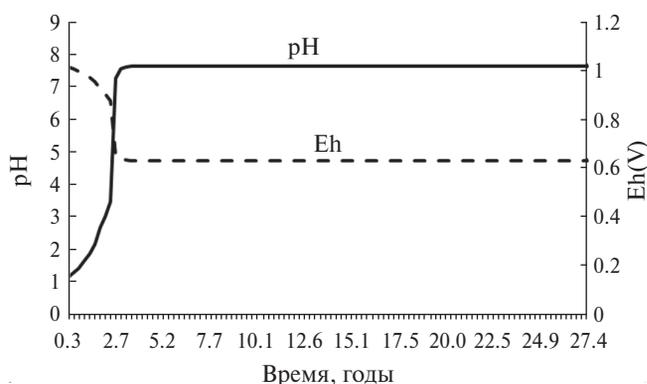


Рис. 2. Зависимость Eh-pH условий дренажных вод от времени взаимодействия с рудовмещающей породой (при $R/W = 0.0003$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ бар и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ бар).

pH кислый. Нейтрализации способствует более продолжительное время контакта породы и воды.

Из вышесказанного и описания минералогии месторождения Павловского следует, что реальную опасность кислотного загрязнения природных вод месторождения представляют участки мелкодробленой рудной породы, находящиеся в режиме смены пассивного и активного водообмена. Пассивный водообмен благоприятен накоплению продуктов окисления сульфидной серы. Активный водообмен — вымыванию продуктов окисления из породы и генерации кислотных стоков.

РАВНОВЕСНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ «ВОДА—ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАВЛОВСКОЕ—АТМОСФЕРНЫЕ ГАЗЫ»

Для численной оценки (моделирования) состава результирующей водной фазы (дренажа) была принята следующая информация: а) температура 10°C (как максимальная летняя среднемесячная) и атмосферное давление, б) открытость системы к газам атмосферы (O₂ и CO₂), в) минеральный состав пирит-галенит-сфалеритовой рудной ассоциации, г) соотношение масс реагирующих породы и воды lg(R/W) от -4 до +0.8 (т.е. весь возможный диапазон водообмена на различных участках месторождения).

Полученные результаты равновесного моделирования системы «пирит-галенит-сфалеритовая руда месторождения Павловское—вода—газы атмосферы» (табл.) включают составы минеральной ассоциации и равновесной водной фазы, образующихся при различной интенсивности водообмена (соотношения реагирующих породы и воды R/W) на разных участках рудного поля при возрастающей летучести кислоты. Состав модельного раствора контролируется следующими минералами: анкерит, барит, кальцит, церрусит, киноварь, халькоцит, доломит, флюорит, галенит, гаусманит, гетит, гипс, микроклин, кварц, ртуть, родохрозит, смитсонит, сфалерит, стильбит, стронцианит, витерит, гринокит (CdS). Характер накопления элементов в растворе преимущественно имеет экспоненциальный вид. Только Fe и Al со временем выводятся из раствора за счет образования гетита, микроклина и стильбита. Поведение Ba, Pb, Zn, Si контролируется также несколькими минеральными ассоциациями и четкой функциональной зависимости от R/W не имеют. В та-

блице жирным шрифтом отмечены расчетные значения концентраций компонентов водной фазы, совпадающие с аналитически определенными концентрациями компонентов поверхностных вод месторождения. При R/W=0.0001 количество совпадений модельных значений с наблюдаемыми наибольшее (до 11 элементов — Ca, Mg, SO₄, Ga, Ni, Se, Si, Zn, Co, Cr, Fe); при R/W=0.1 на определенных отрезках пошаговой развертки степени открытости системы по кислороду (lgP O₂ = -70 ÷ -60) количество совпадений модельных и природных данных значительно уменьшается — до 5 элементов. Таким образом, отношение R/W равное 0.0001 характеризует условия придонного водообмена на поверхностных водотоках в пределах месторождения. Важно отметить отсутствие потока кислотных вод как в природных пробах подземных вод, так и в модельных растворах. Это указывает на первый вариант развития процесса кислотного дренажа, когда образуемая кислота нейтрализуется минералами породы, а процесс водообмена контролирует интенсивность накопления загрязняющих элементов в подземных водах.

Одновременно моделирование показало, что в водах месторождения Павловское превышение ПДК (ГН 2.1.5.1315-03) рядом нормируемых элементов является закономерным. На рис. 3 визуализирован процесс накопления токсичных компонентов в водной фазе при росте модельного параметра R/W, имитирующего постепенное снижение скорости водообмена в системе вода—порода. Так, уже при значении R/W=0.0001 Pb и Zn начинают превышать в водной фазе свои предельно допустимые концентрации. При R/W на два порядка больше, т.е. 0.01, к ним присоединяются Ni и As, на три — Cr, Co, Se, на четыре и больше — Sr, Te, Cd, Cu и Hg.

Следовательно, потенциальная опасность дренажных вод рудных месторождений не только, и не столько в кислотности, но в повышенных содержаниях нормируемых микроэлементов (As, Cd, Se, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ga, Ge, Sr), особенно на участках складирования руды.

По существу, беря во внимание, что охватываемый диапазон модельного параметра R/W дает удовлетворительную сходность модельных результатов по количеству компонентов-загрязнителей идентичного состава группы элементов, превышающих ПДК в поверхностных водотоках месторождения, можно идентифицировать значения R/W как интенсивность поверхностного стока, включая скорости в придонных условиях

Таблица. Концентрации химических элементов и равновесные массы минералов при окислительном растворении пиритной серы месторождения Павловское по результатам моделирования для различных отношений R/W

Компоненты и показатели		R/W=0.0001													
		-70	-69	-68	-67	-66	-65	-64	-63	-62	-61	-60	-59		
lg P O ₂	7.899	7.951	7.95	7.949	7.948	7.946	7.936	7.923	7.908	7.892	7.874	7.855			
pH	-0.185	-0.174	-0.16	-0.146	-0.132	-0.118	-0.103	-0.088	-0.073	-0.059	-0.043	-0.028			
Eh (V)															
<i>Водный раствор, мг/л</i>															
Al	2.23E-06	1.12E-06	5.90E-07	3.84E-07	3.84E-07	3.83E-07	3.76E-07	3.67E-07	3.57E-07	3.46E-07	3.34E-07	3.22E-07			
As	5.82E-05	6.99E-05	8.39E-05	1.01E-04	1.21E-04	1.45E-04	1.74E-04	2.09E-04	2.50E-04	3.00E-04	3.61E-04	4.33E-04			
Ba	6.21E-04	4.98E-04	5.10E-04	5.21E-04	5.34E-04	5.50E-04	5.89E-04	6.41E-04	7.06E-04	7.85E-04	8.82E-04	1.00E-03			
Ca	3.52E+01	4.03E+01	4.10E+01	4.18E+01	4.27E+01	4.38E+01	4.66E+01	5.05E+01	5.53E+01	6.11E+01	6.82E+01	7.68E+01			
Cd	8.66E-08	1.32E-06	1.58E-06	1.90E-06	2.28E-06	2.73E-06	3.28E-06	3.94E-06	4.72E-06	5.67E-06	6.80E-06	8.16E-06			
Co	1.10E-04	1.32E-04	1.58E-04	1.90E-04	2.28E-04	2.73E-04	3.28E-04	3.94E-04	4.73E-04	5.67E-04	6.80E-04	8.17E-04			
Cr	1.54E-03	1.85E-03	2.22E-03	2.66E-03	3.19E-03	3.83E-03	4.59E-03	5.51E-03	6.62E-03	7.94E-03	9.53E-03	1.14E-02			
Cu	1.56E-10	7.86E-11	6.00E-10	5.72E-09	5.50E-08	5.32E-07	1.31E-06	1.57E-06	1.89E-06	2.27E-06	2.72E-06	3.27E-06			
Fe	1.12E-02	6.52E-03	6.62E-03	6.20E-03	3.55E-03	2.04E-03	1.21E-03	7.29E-04	4.43E-04	2.72E-04	1.68E-04	1.06E-04			
Ga	3.46E-05	4.16E-05	4.99E-05	5.98E-05	7.18E-05	8.62E-05	1.03E-04	1.24E-04	1.49E-04	1.79E-04	2.14E-04	2.57E-04			
Ge	9.10E-05	1.09E-04	1.31E-04	1.57E-04	1.89E-04	2.26E-04	2.72E-04	3.26E-04	3.91E-04	4.69E-04	5.63E-04	6.76E-04			
Hg	1.14E-22	1.17E-22	3.63E-22	1.15E-21	3.63E-21	1.15E-20	3.64E-20	1.15E-19	3.65E-19	1.16E-18	3.69E-18	1.18E-17			
K	6.99E-02	8.39E-02	1.01E-01	1.21E-01	1.45E-01	1.74E-01	2.09E-01	2.50E-01	3.00E-01	3.61E-01	4.33E-01	5.19E-01			
Mg	5.48E+00	6.58E+00	7.90E+00	9.48E+00	1.14E+01	1.36E+01	1.50E+01	1.62E+01	1.78E+01	1.96E+01	2.19E+01	2.46E+01			
Na	4.58E-03	5.50E-03	6.60E-03	7.92E-03	9.50E-03	1.14E-02	1.37E-02	1.64E-02	1.97E-02	2.36E-02	2.84E-02	3.40E-02			
Ni	6.59E-04	7.91E-04	9.49E-04	1.14E-03	1.37E-03	1.64E-03	1.97E-03	2.36E-03	2.83E-03	3.40E-03	4.08E-03	4.90E-03			
Pb	1.67E-04	1.68E-02	3.39E-01	3.39E-01	3.41E-01	3.42E-01	3.46E-01	3.52E-01	3.60E-01	3.68E-01	3.77E-01	3.88E-01			
SO ₄	2.54E+01	3.10E+01	3.84E+01	4.59E+01	5.49E+01	6.55E+01	7.82E+01	9.34E+01	1.11E+02	1.33E+02	1.58E+02	1.88E+02			
Se	1.32E-05	1.59E-05	1.91E-05	2.29E-05	2.74E-05	3.29E-05	3.95E-05	4.74E-05	5.69E-05	6.83E-05	8.19E-05	9.83E-05			
Si	8.11E-01	9.73E-01	1.17E+00	1.32E+00											
Sr	9.89E-04	1.19E-03	1.42E-03	1.71E-03	2.05E-03	2.46E-03	2.95E-03	3.54E-03	4.25E-03	5.10E-03	6.12E-03	7.35E-03			
Te	1.82E-06	2.19E-06	2.63E-06	3.15E-06	3.78E-06	4.54E-06	5.45E-06	6.54E-06	7.84E-06	9.41E-06	1.13E-05	1.36E-05			
Zn	6.11E-03	5.46E-01	1.57E+00	1.88E+00	2.26E+00	2.71E+00	3.25E+00	3.90E+00	4.68E+00	5.62E+00	6.74E+00	7.81E+00			
<i>Минеральная ассоциация, моли</i>															
Анкерит	4.39E-05	5.28E-05	6.34E-05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Барит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Кальцит	0	4.92E-05	2.40E-04	5.50E-04	8.46E-04	1.20E-03	1.53E-03	1.90E-03	2.35E-03	2.88E-03	3.51E-03	4.27E-03			

Таблица. Продолжение

Церуссит	0	0	4.16E-07	8.22E-07	1.31E-06	1.89E-06	2.58E-06	3.40E-06	4.39E-06	5.57E-06	6.99E-06	8.70E-06
Киноварь	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Халькозин	3.46E-12	4.15E-12	4.98E-12	5.93E-12	6.74E-12	4.42E-12	0	0	0	0	0	0
Доломит	0	0	0	0	0	0	5.70E-05	1.40E-04	2.39E-04	3.57E-04	4.97E-04	6.63E-04
Флюорит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Галенит	1.42E-06	1.63E-06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гаусманит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гетит	0	0	0	7.61E-05	9.14E-05	1.10E-04	1.32E-04	1.58E-04	1.90E-04	2.28E-04	2.73E-04	3.28E-04
Гипс	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Микроклин	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Кварц	0	0	0	2.90E-06	1.29E-05	2.48E-05	3.92E-05	5.65E-05	7.72E-05	1.02E-04	1.32E-04	1.68E-04
Ртуть	4.93E-15	5.92E-15	7.10E-15	8.52E-15	1.02E-14	1.23E-14	1.47E-14	1.77E-14	2.12E-14	2.54E-14	3.05E-14	3.66E-14
Родохрозит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Смитсонит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.27E-06
Сфалерит	1.66E-05	1.16E-05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Стильбит	1.99E-08	2.39E-08	2.87E-08	3.44E-08	4.13E-08	4.96E-08	5.95E-08	7.14E-08	8.57E-08	1.03E-07	1.23E-07	1.48E-07
Стронцианит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Витерит	7.16E-06	8.60E-06	1.03E-05	1.24E-05	1.49E-05	1.78E-05	2.14E-05	2.57E-05	3.08E-05	3.70E-05	4.44E-05	5.32E-05
Гринокит	9.00E-12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R/W=0.1												
$\lg P_{O_2}$	-70	-69	-68	-67	-66	-65	-64	-63	-62	-61	-60	-59
pH	7.542	7.541	7.54	7.539	7.538	7.536	7.534	7.532	7.53	7.528	7.525	7.522
Eh (V)	0.326	0.34	0.355	0.369	0.383	0.397	0.411	0.425	0.439	0.454	0.468	0.482
<i>Водный раствор, мг/л</i>												
Al	1.90E-07	1.90E-07	1.90E-07	1.91E-07	1.91E-07	1.92E-07	1.92E-07	1.93E-07	1.94E-07	1.94E-07	1.95E-07	1.96E-07
As	3.45E-02	4.14E-02	4.98E-02	5.98E-02	7.18E-02	8.63E-02	1.04E-01	1.25E-01	1.50E-01	1.81E-01	2.18E-01	2.63E-01
Ba	4.52E-03	4.57E-03	4.63E-03	4.70E-03	4.79E-03	4.88E-03	5.00E-03	5.13E-03	5.28E-03	5.45E-03	5.65E-03	5.87E-03
Ca	6.19E+02	6.26E+02	6.35E+02	6.46E+02	6.58E+02	6.72E+02	6.89E+02	7.08E+02	7.30E+02	7.54E+02	7.83E+02	8.15E+02
Cd	6.51E-04	7.82E-04	9.39E-04	1.13E-03	1.36E-03	1.63E-03	1.96E-03	2.36E-03	2.83E-03	3.41E-03	4.11E-03	4.96E-03
Co	6.51E-02	7.82E-02	9.39E-02	1.13E-01	1.36E-01	1.63E-01	1.96E-01	2.36E-01	2.84E-01	3.41E-01	4.11E-01	4.96E-01
Cr	9.12E-01	1.09E+00	1.31E+00	1.58E+00	1.90E+00	2.28E+00	2.74E+00	3.30E+00	3.97E+00	4.78E+00	5.76E+00	6.94E+00
Cu	2.60E-04	3.13E-04	3.76E-04	4.51E-04	5.42E-04	6.52E-04	7.83E-04	9.42E-04	1.13E-03	1.37E-03	1.64E-03	1.98E-03
Fe	1.74E-08	1.71E-08	1.69E-08	1.68E-08	1.68E-08	1.68E-08	1.68E-08	1.69E-08	1.69E-08	1.70E-08	1.70E-08	1.71E-08
Ga	2.05E-02	2.46E-02	2.96E-02	3.56E-02	4.27E-02	5.13E-02	6.17E-02	7.43E-02	8.94E-02	1.08E-01	1.30E-01	1.56E-01
Ge	5.39E-02	6.47E-02	7.77E-02	9.34E-02	1.12E-01	1.35E-01	1.62E-01	1.95E-01	2.35E-01	2.83E-01	3.40E-01	4.11E-01
Hg	5.86E-07	7.04E-07	8.45E-07	1.02E-06	1.22E-06	1.47E-06	1.76E-06	2.12E-06	2.55E-06	3.07E-06	3.70E-06	4.46E-06

Таблица. Окончание

K	4.14E+01	4.97E+01	5.97E+01	7.17E+01	8.62E+01	1.04E+02	1.25E+02	1.50E+02	1.80E+02	2.17E+02	2.62E+02	3.15E+02
Mg	1.94E+02	1.96E+02	1.99E+02	2.02E+02	2.06E+02	2.11E+02	2.16E+02	2.23E+02	2.30E+02	2.39E+02	2.49E+02	2.60E+02
Na	2.71E+00	3.26E+00	3.92E+00	4.70E+00	4.84E+00	4.96E+00	5.09E+00	5.25E+00	5.42E+00	5.63E+00	5.86E+00	6.12E+00
Ni	3.91E-01	4.69E-01	5.63E-01	6.77E-01	8.13E-01	9.77E-01	1.18E+00	1.41E+00	1.70E+00	2.05E+00	2.47E+00	2.98E+00
Pb	7.39E-01	7.44E-01	7.49E-01	7.56E-01	7.63E-01	7.72E-01	7.83E-01	7.95E-01	8.09E-01	8.26E-01	8.46E-01	8.69E-01
SO ₄	1.63E+03	1.65E+03	1.67E+03	1.70E+03	1.73E+03	1.76E+03	1.80E+03	1.84E+03	1.89E+03	1.94E+03	2.00E+03	2.07E+03
Se	7.84E-03	9.41E-03	1.13E-02	1.36E-02	1.63E-02	1.96E-02	2.36E-02	2.84E-02	3.41E-02	4.11E-02	4.95E-02	5.97E-02
Si	1.31E+00											
Sr	5.86E-01	7.04E-01	8.45E-01	1.02E+00	1.22E+00	1.47E+00	1.76E+00	2.12E+00	2.55E+00	3.07E+00	3.70E+00	4.46E+00
Te	1.08E-03	1.30E-03	1.56E-03	1.87E-03	2.25E-03	2.70E-03	3.25E-03	3.91E-03	4.71E-03	5.67E-03	6.83E-03	8.23E-03
Zn	5.77E+01	5.83E+01	5.90E+01	5.99E+01	6.09E+01	6.20E+01	6.34E+01	6.49E+01	6.66E+01	6.87E+01	7.10E+01	7.36E+01

Минеральная ассоциация, моли

Анкерит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Барит	4.23E-03	5.08E-03	6.10E-03	7.31E-03	8.78E-03	1.05E-02	1.26E-02	1.52E-02	1.82E-02	2.18E-02	2.62E-02	3.15E-02
Кальцит	2.52E-01	3.00E-01	3.57E-01	4.25E-01	5.07E-01	6.05E-01	7.23E-01	8.65E-01	1.03E+00	1.24E+00	1.48E+00	1.78E+00
Церуссит	8.37E-04	1.01E-03	1.21E-03	1.45E-03	1.74E-03	2.09E-03	2.51E-03	3.01E-03	3.61E-03	4.34E-03	5.20E-03	6.24E-03
Киноварь	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Халькозин	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Доломит	1.25E-01	1.52E-01	1.84E-01	2.22E-01	2.68E-01	3.23E-01	3.89E-01	4.68E-01	5.63E-01	6.78E-01	8.15E-01	9.79E-01
Флюорит	4.41E-05	5.72E-05	7.26E-05	9.07E-05	1.13E-04	1.39E-04	1.71E-04	2.10E-04	2.56E-04	3.12E-04	3.79E-04	4.59E-04
Галенит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гаусманит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гетит	2.61E-02	3.13E-02	3.75E-02	4.50E-02	5.40E-02	6.49E-02	7.78E-02	9.34E-02	1.12E-01	1.34E-01	1.61E-01	1.94E-01
Гипс	1.51E-01	1.86E-01	2.28E-01	2.78E-01	3.38E-01	4.10E-01	4.97E-01	6.01E-01	7.25E-01	8.75E-01	1.05E+00	1.27E+00
Микроклин	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Кварц	1.70E-02	2.04E-02	2.45E-02	2.94E-02	3.53E-02	4.24E-02	5.09E-02	6.11E-02	7.33E-02	8.79E-02	1.06E-01	1.27E-01
Ртуть	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Родохрозит	0	0	0	0	3.52E-05	7.94E-05	1.33E-04	1.97E-04	2.75E-04	3.69E-04	4.82E-04	6.18E-04
Смитсонит	8.96E-03	1.09E-02	1.33E-02	1.61E-02	1.95E-02	2.35E-02	2.84E-02	3.43E-02	4.13E-02	4.97E-02	5.99E-02	7.20E-02
Сфалерит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Стильбит	1.18E-05	1.41E-05	1.69E-05	2.03E-05	2.44E-05	2.93E-05	3.51E-05	4.22E-05	5.06E-05	6.07E-05	7.29E-05	8.75E-05
Стронцианит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Витерит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гринокит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Примечания. Жирным выделены концентрации, установленные в результате анализа природных образцов вод.

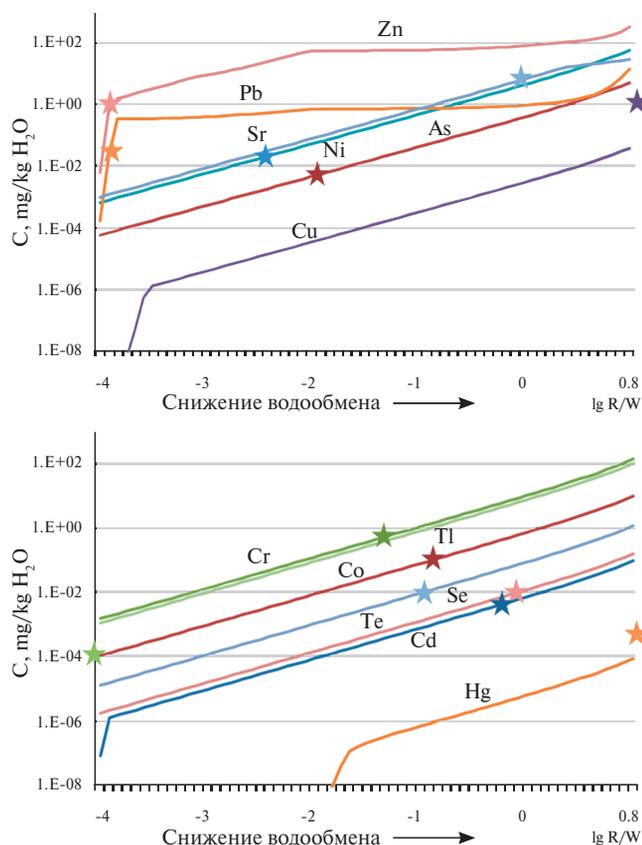


Рис. 3. Накопление нормированных элементов в водной фазе при изменении R/W (результаты моделирования). Звездочками отмечены ПДК в воде для соответствующих элементов.

рек и ручьев, где отбирались пробы. При значении $R/W \approx 0.8$ список элементов, превышающих ПДК, в модели и в природе наиболее совпадает, поэтому с этого отношения R/W созданная термодинамическая модель начинает описывать инфильтрацию атмосферных осадков и, соответственно, процесс загрязнения подземных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя, следует подчеркнуть, что для уточнения реального времени развития процесса загрязнения подземных вод в результате окислительного разложения основных сульфидов (пирита, галенита и сфалерита) необходимо привлечение метода равновесно-кинетического моделирования системы «порода–вода–газы», который принимает во внимание скорости окисления основных рудных минералов.

Термодинамическое моделирование систем «горные породы месторождения Павловское–вода–газы атмосферы» показало:

1) экспоненциальный рост большинства элементов-загрязнителей (Cr, Sr, Ni, Co, Ge, As, Ga, Se, Te, Cd, Cu) в водной фазе системы при снижении скорости водообмена (фактически рост модельного параметра R/W);

2) по элементному составу и порядку концентраций модельная водная фаза соответствует поверхностным водам месторождения, что указывает на адекватность сформированной термодинамической модели реальным условиям месторождения. Принятые при моделировании параметры (парциальные давления газов атмосферы, минеральный состав пирит-галенит-сфалеритовой рудной ассоциации) могут быть использованы для осуществления прогнозных решений при оценке воздействия разработки Павловского месторождения на окружающую среду;

3) при разработке месторождения необходимо принять во внимание, что модельный водный раствор, полученный при взаимодействии с рудной породой, имеет околонейтральные значения pH, но содержит ряд нормируемых микроэлементов (Zn, Pb, Sr, Ni, As, Cr, Co, Se, Te, Cd) в концентрациях, на порядки превышающих их ПДК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. (2007) Изд-во СО РАН. Т.2, 389 с.
- Геология и полезные ископаемые России (2004) (Под ред. И.С. Грамберга, И.А. Иванова, Ю.Е. Погребецкого) – Т. 5. – Кн. 1: Арктические моря. – СПб: ВСЕГЕИ, 468 с.
- Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. 2003.
- Губина Т.А. (2000) Минералогия и геохимия полиметаллических проявлений бассейна реки Безымянной (архипелаг Новая Земля). Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб.: С.-Петербург. гос. горный ин-т им. Г. В. Плеханова (технич. ун-т). 14 с.
- Ильченко В.О. (2004) Минералого-геохимические особенности и условия формирования полиметаллических руд Павловского месторождения (Арх. Новая Земля). Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб.: С.-Петербург. гос. горный ин-т им. Г. В. Плеханова (технич. ун-т). 163 с.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с.
- Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. (2015) Прогноз влияния кислотного дренажа на изменение

гидрогеохимической обстановки в районах сульфид-содержащих месторождений. *Геохимия* (10), 945–960.

Limantseva O.A., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. (2015) Prediction of the effects of acid mine drainage on variations in the hydrogeochemical environment at sulfide-bearing ore deposits. *Geochem. Int.* **53**(10), 922–936.

Мироненко М.В., Золотов М.Ю. (2012) Равновесно-кинетическая модель взаимодействий вода-порода. *Геохимия* (1), 3–9.

Mironenko M.V., Zolotov M.Y. (2012) Equilibrium-kinetic model of water-rock interaction. *Geochem. Int.* **50**(1), 1–7.

Рыженко Б.Н., Белова Т.П., Рябенко А.Е., Черкасова Е.В. (2015) Оценка кислотного дренажа на рудных месторождениях. *Геоэкология* (5), 415–424.

Северная Земля. Геологическое строение и минерализация (2000) (Под ред. И. С. Грамберга, В. И. Ушакова) — СПб.: ВНИИОкеангеология, 187 с.

Шваров Ю.В. (2008) HCh: новые возможности термодинамического моделирования динамических геохимических систем, предоставляемые Windows. *Геохимия* (8), 890–897.

Shvarov Yu.V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochem. Int.* **46**(8), 834–839.

Williamson M.A., Rimstidt J.D. (1994) Rate kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(2), 5443–5454.

ACIDIC DRAINAGE ON PAVLOVSKOE ORE DEPOSIT (ARCHIPELAGO NOVAYA ZEMLYA)

© 2019 O. A. Limantseva^a, B. N. Ryzhenko^a, E. V. Cherkasova^a

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences
119991 Russia, Moscow, Kosygin str. 19

Received: 31.05.2017

Received version received: 07.08.2018

Accepted: 08.08.2018

Thermodynamic modelling of the system of “Pavlovskoe rocks-water-atmosphere gases” is done. The modelling aqueous solutions are alkaline. The concentrations of normalized elements (As, Cd, Se, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ga, Ge, Sr, In) are much higher their mcl standards, especially on the ore storehouse sites.

Keywords: acidic drainage, thermodynamic modeling, hydrogeochemical system, ore deposit, groundwater pollution, mean possible concentration, water-rock contact time

(For citation: Limantseva O.A., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. Acidic Drainage on Pavlovskoe Ore Deposit (Archipelago Novaya Zemlya). *Geokhimiya*. 2019;64(5):538–547. DOI: 10.31857/S0016-7525645538-547)