

Тренд увеличения содержания от доядерного периода к современному в составе брусники (*Vaccinium vitis-idaea*) юга Сибири имеют следующие элементы: Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U. Уменьшение содержания во времени характерно для Ag, Nd. Региональные тенденции по Томской обл. характеризуются высоким содержанием Rb, Sr, Ag, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Ta, Th, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Lu, Au, U в составе брусники в ядерный и современный периоды времени. Уменьшение содержания во времени в бруснике Томской обл. характерно для Nd, Tb, Ta. С 1964 г. по 1986 г. повышенное содержание в составе брусники характерно для Sb, Cs, Hf. Также, необходимо отметить, что по величинам соотношений Th/U и La/Yb фиксируется резкая смена геохимической обстановки между ядерным и постядерным периодом.

Установлено, что измеряемо значимые активности ^{239}Pu и ^{238}Pu обнаруживаются в гербарных сборах растительности, отобранных в период 1945–1963 гг. на всех характеризуемых территориях, тогда как в период доядерного техногенеза они не обнаруживаются на детектируемом уровне измерения. В современный временной период изотопы Pu обнаруживаются только в Томском регионе на уровне 0,15 Бк/кг ^{239}Pu и 0,06 Бк/кг ^{238}Pu , что, с высокой долей вероятности, объясняется функционированием в этой местности плутониевых производств на Сибирском химическом комбинате.

Отношение изотопов ^{238}Pu к ^{239}Pu для растительности юга Сибири колеблется от 0,3 до 2,7 в материале гербарных сборов, характеризующих ядерный временной период. В Томском р-не в современный период этот показатель составляет 0,4. Эти показатели значительно выше, чем показатели этого отношения, взятые за характеристику глобальных аэрозольных выпадений от испытания ядерного оружия в атмосфере (около 0,02–0,04 при изучении почв, донных отложений, льда, воды). Это, как нам представляется, обусловлено спецификой миграции и накопления ^{238}Pu в живом веществе.

Таким образом, проведенные исследования показали, что растительность отражает в динамике процессы, происходящие в биосфере под воздействием техногенеза, в том числе, ядерного техногенеза, с его спецификой проявления на разных этапах испытания ядерного оружия.

1. Булатов В. И. Россия радиоактивная. Новосибирск: ЦЭРИС, 1996. 271 с.
2. Гаишин В. М. Свидетельства фракционирования химических элементов в атмосфере Западной Сибири по данным исследования верхового торфяника // Геохимия. 2003. № 12. С. 1337–1344.
3. Межибор А. М. Экогеохимия элементов-примесей в верховых торфах Томской области. Томск, 2009. 22 с.
4. Небел Б. Наука об окружающей среде: Как устроен мир. М.: Мир, 1993. Т. 1. 424 с.
5. Рихванов Л. П., Архангельская Т. А., Замятина Ю. Л. Дендрорадиография как метод ретроспективной оценки радиэкологической ситуации. Томск: Изд-во ТПУ, 2015. 148 с.
6. Удачин В. Н. Экогеохимия горнопромышленного техногенеза южного Урала. Томск, 2012. 44 с.
7. Herpin U., Markert B., Weckert V. Retrospective analysis of heavy metal concentrations at selected locations in the Federal Republic of Germany using moss material from a herbarium // The Sci. of the Total Environ. 1997. Vol. 205. P. 1–12.
8. Olivier S., Bajo S., Fifield L. K. et al. Plutonium from Global Fallout Recorded in an Ice Core from the Belukha Glacier, Siberian Altai // Environ. Sci. Technol. 2004. 38 (24). P. 6507–6512.
9. Shotbolt L., Buker P., Ashmore M. R. Reconstructing temporal trends in heavy metal deposition: Assessing the value of herbarium moss samples // Environ. Pollution. 2007. Vol. 147. P. 120–130.
10. Lavoie C. Biological collections in an ever changing world: Herbaria as tools for biogeographical and environmental studies // Perspectives in Plant Ecology, Evolutions and Systematics. 2013. Vol. 15. P. 68–76.
11. Minganti V., Drava G., Pellegrini De R. Temporal trends (1981–2007) of trace and rare earth elements in the lichen *Cetraria islandica* (L.) Ach. from Italian herbaria // Chemosphere. 2014. Vol. 99. P. 180–185.
12. Weiss D., Shotyck W., Kramers J. D. Sphagnum mosses as archives of recent and past atmospheric lead deposition in Switzerland // Atmospheric Environ. 1999. Vol. 33, P. 3751–3763.

УДК 550.4

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ОТХОДОВ КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА В УСЛОВИЯХ ГИПЕРГЕНЕЗА

Б. А. Бачурин, А. Ф. Сметанников, Е. С. Хохрякова

Горный институт УрО РАН, ул. Сибирская 78а, 614007 Пермь, Российская Федерация; bba@mi-perm.ru

Освоение минеральных ресурсов неизбежно сопровождается образованием значительного объема отходов горного производства, объекты складирования которых выступают в качестве основных источников эмиссии широкого спектра загрязняющих веществ в окружающую природную среду. Не

являются исключением калийные предприятия Верхнекамского месторождения солей (ВКМС), на которых ежегодно образуется 16–18 млн т солеотходов и около 3 млн т глинисто-солевых шламов. Несмотря на то, что часть отходов используют в производстве и закладывают в выработанное пространство, основную их массу складировуют на земной поверхности. В настоящее время в существующих солеотвалах накоплено более 270 млн т галитовых отходов, а количество глинисто-солевых шламов превышает 30 млн м³.

Анализ применяемых технологий обогащения калийных руд показывает, что их переработка приводит к протеканию различных физико-химических реакций, формирующих в отходах сложные органо-минеральные комплексы с участием технологических химреагентов [1]. Установлено, что большая часть содержащихся в калийных рудах токсичных микроэлементов (МЭ) и тяжёлых металлов (ТМ) в процессе их переработки переводится в глинисто-солевые шламы (ГСШ), сбрасываемые в шламохранилища [2]. Это касается, в первую очередь, сидерофильных (Fe, Ni) и литофильных (Mn, V, Ti) элементов, содержащихся в калийных рудах преимущественно в виде таких труднорастворимых минералов, как хлорит, пирит, гематит, гидрослюда, что определяет концентрацию их основного количества (87–99 %) в нерастворимом остатке (Н.О.) руд. Халькофильные элементы Zn и Cu на 40–75 % содержатся в растворимой части калийных руд в виде сульфатов и карбонатов; оставшаяся их часть, представленная в форме сульфидов, также концентрируется в Н.О. Ва в карналлитах практически полностью находится в виде легкорастворимого нитробарита, в то время, как в сильвинитах, – в виде труднорастворимых барита и виверита, что также определяет его накопление в Н.О. Вместе с тем, практически весь Вг, находящийся в виде примесей в карналлите, сильвине и галите, находится в водорастворимой форме, что определяет переход его большей части в избыточные рассолы.

Как показывает изучение ГСШ, содержание в них большинства ТМ значительно выше, чем в калийных рудах (коэффициенты концентрации валового содержания достигают 1,4–2,3) [2]. Доля кислоторастворимых соединений ТМ колеблется от 27 до 78 % валового содержания, увеличиваясь в ряду Cr, Mn, Си < Zn, Со < Pb, Ni. Данная форма ТМ отражает их максимальное количество, которое может стать миграционно-способным при кардинальном изменении геохимической обстановки, приводящей к перестройке структуры минеральной матрицы. Доля подвижных соединений, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором, колеблется от 57–53 % (Mn, Со) до 35–30 % (Pb, Cu, Ni), достигая минимальных значений для Fe, Cr, Zn (15–16 %). Еще более низкой является доля водорастворимых форм ТМ (0,2–1 %), что свидетельствует об их нахождении в шламах в виде гидрофобных органо-минеральных комплексов.

Для оценки возможных масштабов выщелачивания из ГСШ потенциально подвижных форм ТМ атмосферными осадками выполнена серия лабораторных экспериментов, моделирующих многоэтапное воздействие на шламы воды. Полученные результаты свидетельствуют, что при взаимодействии шламов с водой происходит разрушение гидрофобных органо-минеральных комплексов, приводящее к высвобождению ТМ из связанного состояния и переводу их в подвижные формы. Наименее растворимыми элементами являются Fe, Mn и Cu, хорошо поддаются выщелачиванию Sr, Cd, Zn, Cr, Со, Ni.

Органическая составляющая ГСШ представлена преимущественно продуктами трансформации технологических химреагентов. Физико-химические процессы, протекающие в системе «реагент–вода», неизбежно приводят к существенным изменениям химического облика водорастворённой органики (аквабитумоидов), в составе которой обнаруживаются как исходные структуры реагентов, так и продукты их гидролитических преобразований. Основными продуктами преобразования используемых технологических реагентов являются полиэтоксильные соединения (полигликоли, полиоксиалканола и их эфиры, диоксоланы, диоксаны и др.), аммонийные соединения и азотистые гетероциклы, углеводородные структуры (УВ), включая полициклическую ароматику (ПАУ).

Следует отметить, что складирование глинисто-солевых шламов в шламохранилищах под слоем рассолов значительно снижает масштабы их выщелачивания и включение находящихся в них поллютантов в миграционные потоки.

Галитовые отходы, образующиеся на этапе флотационного обогащения сильвинита, характеризуются значительно меньшим уровнем загрязнения ТМ и органическими соединениями. Основная часть данных соединений относительно быстро переходит в отжимные рассолы в процессе гравитационного уплотнения отходов и поступает в рассолосборники и шламохранилища. Зафиксировано, что уже через 2–3 сут на поверхности солеотходов появляется корка, представляющая собой техно-

генную кристаллическую породу, снижающую масштабы выщелачивания отходов атмосферными осадками [3].

Так, результаты инженерно-экологического опробования солеотвала СКРУ-1, являющегося самым старым солеотвалом ВКМС, показывают, что максимальное содержание нерастворимого остатка (Н.О.), отражающего степень выщелачивания пород атмосферными осадками, приурочено к его верхнему слою: на глубине 0,15–0,25 м содержание Н.О. колеблется от 6,6–12 % (верхняя часть отвала) до 10,5–48 % (его нижняя часть); в нижележащей части разреза Н.О. не превышает 1,41–3,6 %, что соответствует «свежим» галитовым отходам флотофабрики. Минимальное содержание галита (24–67 %) отмечается в приповерхностной части солеотвала, что связано с его растворением и выносом атмосферными осадками. Особенностью минерального состава Н.О. пород отвалов является присутствие сульфата Са в виде гипса с примесью ангидрита во всём объёме солеотвала, в то время как в «свежих» галитовых отходах сульфат Са представлен только ангидритом. Это свидетельствует о том, что гипергенные преобразования, связанные с выщелачиванием галита, охватывают лишь приповерхностную часть солеотвалов (на глубину до 0,5 м), а изменения, связанные с гидратацией ангидрита и преобразованием его в гипс, прослеживаются во всем «теле» солеотвала [4].

Таким образом, преобразование солевой части отвала под влиянием атмосферных осадков происходит только в интервале глубин 0–0,5 метра и связано с выносом NaCl и относительным накоплением Н.О. Ниже этого интервала происходит литификация пород солеотвала с формированием техногенной соляной породы – галитита, а изменения касаются только преобразования минерального состава Н.О. В первую очередь, это связано гидратацией ангидрита и преобразованием сульфатов Са в гипс; магнезит, а особенно кварц и полевые шпаты, в процессе преобразования Н.О. инертны. Установлено, что процессы формирования минеральных новообразований оказывают существенное влияние на распределение элементов-микропримесей [4].

Процессы гипергенеза солеотвалов отражаются и в органической составляющей галитовых отходов. Основными компонентами битумоидов ХБА являются УВ, представленные практически одной алифатикой, и О-содержащие соединения во главе с фталатами. Максимальное содержание УВ характерно для приповерхностной части солеотвала, что связано с увеличением в результате выщелачивания солей доли нерастворимого остатка, депонирующего основную массу данных соединений. Подвижность УВ весьма незначительная, о чём свидетельствует их низкое содержание в водных вытяжках. Вниз по разрезу солеотвала содержание УВ в составе битумоидов снижается при одновременном увеличении в ХБА доли О-содержащих соединений.

Подобная дифференциация основных компонентов ХБА свидетельствует о геохимической трансформации ОВ и его битуминозной части, происходящей в процессе литификации пород солеотвала. На это, в частности, указывают полиэлементные соединения, которые, несмотря на свою минорность, достаточно чутко отражают геохимические изменения: содержание полиэлементных соединений (N + O; S + O; Si + O; NaI + O; N + S; N + O + NaI) в нижней части разреза солеотвала почти в 24 раза больше, чем в его приповерхностной зоне. По результатам лабораторного моделирования выщелачивание галитовых отходов приводит к загрязнению вод битумоидами на уровне 0,69–1,93 мг/дм³, в составе которых углеводородные соединения носят подчинённый характер (нефтепродукты – 0,01–0,12 мг/дм³). Основой аквабитумоидов являются кислородсодержащие соединения, и в первую очередь, фталаты.

Таким образом, результаты проведённых исследований свидетельствуют, что в солеотвалах проявляются процессы преобразования галитовых отходов двух типов [4]. Первый – это выщелачивание галитовых отходов атмосферными осадками с выносом NaCl и относительным накоплением Н.О. Глубина охвата солеотвала данными процессами не превышает 0,25–0,5 м, достигая максимальных значений на вершине солеотвала. Незначительным масштабам данных процессов способствует быстрое уплотнение отходов, приводящее к формированию на поверхности солеотвала корки сцементированных пород, и сохранение в их межзерновом пространстве остаточных рассолов. Выпадающие атмосферные осадки стекают по поверхности солеотвала, смывая (часто чисто механически) незначительную часть отходов и формируя зону гипергенных преобразований небольшой мощности.

Преобразования второго типа характерны для нижележащей части разреза солеотвала, где происходит литификация галитовых отходов с формированием техногенной соляной породы – галитита. Замкнутость трансформируемого объёма солеотвала, наличие в галитовых отходах остаточных рассолов (5–7 %) и процессы гравитационного уплотнения способствуют гидратации ангидрита, преобра-

зованию РОВ и окислительному минеральному новообразованию, приводящему к аккумуляции элементов-микропримесей в минеральных и органо-минеральных фазах. В целом данный процесс можно классифицировать как метаморфизм в условиях гипергенеза.

Таким образом, солеотвал можно оценивать как относительно замкнутую стабильную техногенную систему, где гипергенные процессы, приводящие к эмиссии загрязняющих веществ в окружающую среду, затрагивают не более 4–5 % объёма галитовых отходов.

Исследования выполнены в рамках проекта № 15-11-5-24 программы УрО РАН.

1. Бачурин Б. А. Технологическая экогеохимия горного производства // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2006. № 8. С. 148–153.

2. Бабошко А. Ю., Бачурин Б. А. Тяжёлые металлы в отходах калийной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № 5. С. 369–376.

3. Николаева Т. Н. Инженерно-геологическое обоснование рационального размещения отходов калийного производства. СПб., 1998. 20 с.

4. Сметанников А. Ф., Оносова Е. Ф. Минеральные преобразования в солеотвалах как следствие гипергенного метаморфизма // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения 2016). Сыктывкар. 2016. С. 252–255.

УДК 550.4

СОВРЕМЕННЫЕ ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ТЕХНОГЕНЕЗА В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

А. А. Борисов, Б. А. Бачурин

Горный институт УрО РАН, ул. Сибирская 78а, 614007 Пермь, Российская Федерация; borissoff@mail.ru, bba@mi-perm.ru

Явление газового обмена земных недр с атмосферой, названное В. И. Вернадским «газовым дыханием Земли», послужило теоретической основой использования различных модификаций поверхностных газовых съёмки для решения широкого спектра геологических задач (картирование разрывных нарушений, контроль изменения напряжённо-деформированного состояния горного массива, прогноз геодинамических процессов, выявление нефтегазоперспективных объектов, контроль за подземными газохранилищами и др.). Проведённые исследования показали, что газы литосферы, являющиеся наиболее мобильным её компонентом, несут важнейшую информацию о состоянии недр и происходящих в них природных и природно-техногенных процессах. В качестве индикаторов данных явлений предложено использование как инертных газов радиогенного происхождения (He, Rn) [3], так и углеводородных газов. Последние особенно информативны в случае наличия в недрах мощных источников углеводородов – залежей нефти и газа, метанонасыщенных угольных и калийных пластов.

Появление в последние годы современного поколения газоанализаторов, позволяющих в полевых условиях с высокой точностью осуществлять анализ состава газов, расширяет возможности использования методов газогеохимического зондирования. К этому поколению приборов относится и газоанализатор Ecorprobe-5 (производство фирмы RS DINAMICS Ltd, Чехия), позволяющий производить экспресс-анализ состава почвенного газа [4]. Сочетание в данном приборе фотоионизационного (ФИД) и инфракрасного (ИК) детекторов позволяет фиксировать в откачиваемых из шпуров глубиной 0,5–0,8 м газов концентрацию CH₄, CO₂, суммарного содержания углеводородов C₁–C₅ (чувствительность 20 млн⁻¹) и суммарного содержания летучих органических соединений (ЛОС – чувствительность 0,0001 млн⁻¹). Измерительный процесс в приборе построен таким образом, что замер всех параметров в процессе прокачки почвенного воздуха осуществляется по-интервально, т. е. имеется возможность контроля изменения концентрации с автоматическим выводом максимальных и средних значений.

С целью апробации возможностей данного прибора в Горном институте УрО РАН проведены опытно-методические исследования на различных объектах Пермского Предуралья, показавшие высокую его эффективность при нефтепоисковых и геоэкологических исследованиях [1]. Произошедшая в 2006 г. авария на руднике БКПРУ-1 ПАО «Уралкалий», приведшая к его затоплению, послужила толчком к внедрению разработанной технологии газогеохимического зондирования для контроля процессов техногенеза в геологической среде Верхнекамского месторождения солей (ВКМС).