

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА – ОБОСОБЛЕННОЕ  
ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

*На правах рукописи*

*Мазухина Светлана Ивановна*

**Эволюция природных и антропогенных систем Арктической зоны  
Российской Федерации в результате воздействия горнопромышленного  
производства: реконструкция, прогноз, способы защиты (на примере  
Кольского полуострова)**

Специальность [25.00.36](#) Геоэкология

**Диссертация**  
на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант  
Чудненко Константин Вадимович  
доктор геолого-минералогических наук

Апатиты – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	17
<b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ</b>	
<b>ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....</b>	<b>18</b>
1.1. Вопросы моделирования геоэкологического состояния природных систем .....	20
1.1.1. Задачи термодинамического моделирования .....	20
1.1.2. Методологические вопросы моделирования .....	22
1.1.3. Роль физико-химического моделирования в исследовании водных экосистем .....	24
1.1.4. Выветривание.....	27
1.1.5. Геохимическая подвижность химических элементов .....	31
1.1.6. Принцип построения моделей водных систем .....	33
1.1.7. Особенности интерпретации данных химических анализов .....	35
1.1.8. Химическое равновесие «вода-атмосфера» .....	36
1.1.9. Система «атмосфера-вода-углерод» .....	41
1.2. Методы исследования .....	52
1.2.1. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования.....	54
1.2.2. Принцип частичного равновесия.....	57
1.2.3. Открытые системы.....	59
1.2.4. Вычисление Eh.....	61
1.2.5. Резервуарная динамика.....	62
1.2.6. Термодинамическое моделирование в условиях неопределенности	66
<b>ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД В ПРЕДЕЛАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА.....</b>	
	<b>70</b>

2.1. Геологические особенности Хибинского массива.....	70
2.2. Краткий физико-географический очерк .....	77
2.3. Гидрогеологические условия .....	81
2.4. Углеводородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива .....	85
2.5. Выщелачивание нефелина. Системы $\text{NaAlSiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ – (синтетический нефелин) и $\text{Na}_3\text{Al}_4\text{SiO}_{16}\text{-H}_2\text{O}$ (идеальный нефелин) .....	93
2.6. Моделирование процессов формирования химического состава природных вод в пределах Хибинского массива .....	97
2.6.1. Формирование химического состава поверхностных вод .....	99
2.6.2. Формирование химического состава подземных вод .....	103
 <b>ГЛАВА 3 ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД ХВОСТОХРАНИЛИЩА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТОНЕФЕЛИНОВЫХ РУД НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.....</b>	
3.1. Экспериментальное и термодинамическое исследование сточных и поровых вод хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд .....	123
3.2. Объекты исследования и расположение хвостохранилищ .....	125
3.3. Экспериментальное исследование .....	127
3.4. Термодинамическое моделирование .....	130
3.5. Действующие хвостохранилища .....	140
3.5.1. Подземные воды в зоне влияния хвостохранилищ .....	140
3.5.2. Поверхностные воды в зоне влияния хвостохранилищ.....	144
3.6. Влияние техногенных сточных вод на физико-химические характеристики пресного водоема (на примере оз. Имандра, губа Белая) .....	150
3.6.1. Постановка задачи .....	153
3.6.2. Химическое равновесие «вода - донные осадки» .....	156
3.6.3. Резервуарная модель «стоки-атмосфера-озеро» .....	158
3.6.4. Моделирование влияния сточных вод апатитового производства	

АНОФ II на формирование качества вод озера Имандра в 1991-2001 гг. (губа Белая) .....	160
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СОСТОЯНИЕ ОЗЕРА БОЛЬШОЙ ВУДЬЯВР.....</b>	<b>167</b>
4.1. Антропогенное воздействие на оз. Большой Вудьявр .....	168
4.2. Восстановление химического состава озера Большой Вудьявр 1930 г.	172
4.3. Исследования трансформации органических веществ .....	177
4.4. Современное состояние оз. Б. Вудьявр (на основании данных 2001 г.) ...	188
<b>ГЛАВА 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РЕЖИМЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ .....</b>	<b>194</b>
5.1. Моделирование состава природных вод в режиме неопределенности .....	194
5.2. Распределение по фазовым группам .....	200
<b>ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ .....</b>	<b>206</b>
6.1. Методика экспериментов .....	209
6.2. Результаты моделирования и их обсуждение .....	216
6.3. Моделирование процессов цементации меди в физико-химических геотехнологиях .....	221
6.4. Исследование осаждения железа .....	229
6.5. Обобщение результатов исследования .....	231
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>237</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>240</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Справки о практической реализации работы, патент .....</b>	<b>278</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Физико-химические взаимодействия в системе «человек — природа» оказывают определяющее влияние на состояние гидросферы суши, что обуславливает важность и актуальность исследования формирования природных вод и их трансформации в техногенно измененные воды не только для районов Крайнего Севера, но и других регионов России. Разработка полезных ископаемых на Кольском полуострове привела к созданию огромного количества отходов в результате деятельности горнопромышленного комплекса. В данной работе уделено внимание отходам обогащения медно-никелевого производства и апатитнефелиновых руд. Складирование и хранение этих отходов имеют два аспекта — экологический и экономический. Согласно исследованиям акад. В.А. Чантурии, интенсивность воздействия горной промышленности на природную среду по сравнению с другими отраслями оценивается как самая высокая [Чантурия и др., 2007]. Горнопромышленный комплекс является крупнейшим источником промышленных отходов при экспоненциальном росте загрязнения окружающей среды [Чантурия, Корюкин, 1998]. Реализация концепции рационального недропользования предполагает широкое вовлечение в разработку техногенных месторождений. Многочисленные работы по изучению процессов, протекающих при хранении отходов разного типа, позволили сделать заключение о том, что самый радикальный способ снижения нагрузки на окружающую среду — их переработка, которая при ее технической сложности имеет два несомненных положительных эффекта: сокращение расходов первичных ресурсов и снижение нагрузки на окружающую среду. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания методологической основы для решения задач прогнозирования формирования химического состава вод, изменения свойств отходов горнорудной промышленности в процессе их хранения и защиты вод в условиях техногенной нагрузки.

**Степень разработанности проблемы.** В настоящее время методом термодинамического моделирования могут решаться многие задачи геохимии,

гидрохимии, химической технологии, применения геохимических барьеров, экологии и т. д. Перечисленные задачи и их решения представлены в работах С. А. Кашика и И. К. Карпова [1978, 1980, 1988], И. К. Карпова с соавторами [1995, 1999, 2001], В. А. Копейкина [1982, 1988], А. А. Дроздовской [1983, 1990], С. Р. Крайнова с соавторами [1980, 1984, 1988, 1991, 1994, 1996, 2001, 2004], В. Н. Шобы [2001], В. Н. Макарова с соавторами [1999, 2001, 2002], Р. П. Рафальского [1978], Б. Н. Рыженко с соавторами [1996, 1997, 2003], Г. С. Бородулиной с соавторами [2001, 2002, 2008], О. В. Авченко с соавторами [2009, 2018], К. В. Чудненко [2010], М.В. Чарыковой и др. [2008] и др.

Среди работ изучающих взаимодействие «вода-порода» с учетом кларковых содержаний серы, углерода, хлора и миграции элементов особо выделим работу С.Р. Крайнова и Б.Н. Рыженко [1996], С.Л. Шварцева [1998], А.И. Перельмана [1989], А.А. Кухаренко с соавторами [1968].

В последние три десятилетия благодаря использованию термодинамического моделирования достигнуто более глубокое понимание и объяснение процессов, которые связаны с физико-химическим взаимодействием в основополагающей для земной коры системе «вода - порода - газ - органическое вещество». Здесь необходимо упомянуть работы Г. Хелгесона с соавторами [Helgeson et al, 1993], С.Х. Павлова с соавторами [2006, 2008], К.В. Чудненко с соавторами [2008]. Важнейшие механизмы преобразования углеводородов при попадании нефти в водные среды представлены в работах А.В. Леонова и В.М. Пищальника [2005], В.В. Батояна [1981], С.И. Шапоренко [1997], В.М. Швеца [1973] и других авторов [Baker et al., 1990; Grahi-Nielsen, 1987] и др.

Проблема влияния складированных отходов горнорудной промышленности на окружающую среду возникла несколько десятилетий назад. Комплексное исследование складированных отходов обогащения сульфидных руд представлено в работе [Бортникова и др., 2006]. Изменение вещества хвостохранилищ разного типа рассматривается в работах О.Л. Гаськовой [2005] и других исследователей. В работах В.А. Чантурии с соавторами показаны: 1)

общая структура техногенных отходов [Чантурия, Корюкин, 1998], 2) классификация сульфидсодержащих отходов по типу возможных минеральных ассоциаций [Чантурия и др., 2005], предложена схема управления отходами горнопромышленного комплекса и слагаемые экономического эффекта [Чантурия и др., 2007].

С Хибинским щелочным массивом связаны крупнейшие месторождения апатито-нефелиновых руд, разработка которых привела к созданию техногенных месторождений. Это потребовало исследования химического и минерального состава как массива, так и процессов, происходящих в хвостохранилищах [Дорфман, 1962; Костылева-Лабунцова и др., 1978; Дудкин, 1996; Лащук и др., 2007] и т.д. О.Б. Дудкиным (1996) указана необходимость исследования роли флотореагентов и состав влаги, заполняющей межзерновые пространства.

С освоением Севера началось и загрязнение природных вод. Мониторинг состояния поверхностных вод Кольского полуострова и, в частности, Хибинского горного массива, сточных вод хвостохранилищ включал в себя лишь гидробиологические и гидрохимические показатели и химический состав донных отложений (ДО), по совокупности которых и делались выводы о состоянии и динамике развития водных экосистем [Каныгина, 1940; Моисеенко и др., 1997, 2002]. В основе современной системы геоэкологического мониторинга должен преимущественно лежать принцип прогнозирования (своевременного предупреждения) нежелательной ситуации, а не реагирование на уже сложившуюся ситуацию [Лобковский и др., 2005, с. 9]. Количественный прогноз изменений химического состава природных вод, происходящих во времени и в пространстве под влиянием естественных и искусственных факторов, может быть выполнен только на основе моделирования гидрогеохимических явлений [Крайнов и др., 1988]. Только с помощью моделирования можно исследовать процессы миграции элементов и разные миграционные формы одного и того же элемента в природной среде. Формы элементов иногда резко различаются по степени токсичности. Последнее необходимо учитывать, чтобы правильно интерпретировать и прогнозировать процесс.

Процессы осадкообразования в современных озерах и реках должны изучаться с учетом полного комплекса возможных взаимодействий в сложной полифазной, многокомпонентной физико-химической системе «вода - твердые фазы (ДО и взвеси) - газовая фаза». Понятно, что только совокупность этих данных позволяет судить о среде обитания гидробионтов [Мазухина и др., 2009а].

**Основной целью** работы является исследование процессов формирования химического состава как природных вод, так и формирующихся под воздействием антропогенного загрязнения и разработка современных методов очистки промышленных сточных вод. Для достижения поставленной цели потребовалось обобщение и дополнение имеющихся данных аналитических и лабораторных исследований на качественно новом уровне с применением современного средства моделирования физико-химических процессов.

**Задачи исследования:**

1) изучить с помощью физико-химического моделирования формирование химического состава вод в рамках системы «вода — порода», выяснить геохимическую причину некондиционности вод Хибинского массива;

2) исследовать химический состав техногенных вод хвостохранилищ и оценить их воздействие на химический состав поверхностных и подземных вод, находящихся в зоне влияния хвостохранилищ;

3) дать количественную оценку влияния деятельности горнопромышленного производства на изменение химического состава поверхностных вод;

4) оценить адекватность моделей природных вод в режиме неопределенности;

5) обосновать использование искусственных геохимических барьеров на основе местного сырья.

**Объекты исследования.** Объектами исследования были поверхностные воды, формирующиеся в пределах Хибинского щелочного массива, воды рек, берущих начало в Хибинском массиве и подземные воды из скважин, расположенных в долинах рек; озера Имандра и Большой Вудъявр,



хвостохранилища и технологические стоки АО «Апатит», породы Ковдорского месторождения комплексных руд, серпофит из массива Пильгуйярви (Печенгское рудное поле, Кольский полуостров). Породы были изучены в качестве барьеров для осаждения ионов железа, никеля и меди, что актуально для районов добычи сульфидных медно-никелевых руд, в частности, Кольского полуострова.

**Предмет исследования:** процесс взаимодействия поверхностных и подземных вод Хибинского массива, влияние хозяйственной деятельности на химическое загрязнение рек и озер, разработка научных основ защиты водных систем от загрязнения. Исследование выполнено в соответствии с разделами «1.6. Глобальные и региональные экологические кризисы – комплексные изменения окружающей среды, приводящие к резкому ухудшению условий жизни и хозяйственной деятельности. Геоэкологические последствия природных и техногенных катастроф», «1.8. Природная среда и геоиндикаторы ее изменения под влиянием урбанизации и хозяйственной деятельности человека: химическое и радиоактивное загрязнение почв, пород, поверхностных и подземных вод и сокращение их ресурсов, наведенные физические поля, изменение криолитозоны», «1.10. Разработка научных основ рационального использования и охраны водных, воздушных, земельных, рекреационных, минеральных и энергетических ресурсов Земли, санация и рекультивация земель, ресурсосбережение», «1.14. Моделирование геоэкологических процессов» Паспорта специальностей ВАК «25.00.36 Геоэкология».

**Исходные материалы и метод исследования.** Решение поставленных задач основано на многолетних исследованиях (1996-2010 гг.), выполнявшихся в рамках научно-исследовательских программ. В работе использованы опубликованные источники, а также материалы отчетов, выполненных по заказу ОАО «Апатит», в которых представлены результаты совместных исследований, и разрешенные для использования отчеты геофондов.

**Основным методом** исследования является метод физико-химического (термодинамического) моделирования, реализованный в программном комплексе (ПК) «Селектор», разработанном под руководством проф. И. К. Карпова

(Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, Иркутск) версии 2007 г. [Чудненко, 2007]. ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности. Используемый алгоритм [Чудненко, 2010] позволяет производить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз. С помощью ПК можно исследовать как многокомпонентные гетерогенные системы, так и мегасистемы, состоящие из взаимодействующих систем (резервуаров), связанных между собой и окружающей средой потоками вещества и энергии. В настоящей работе превалирует использование ПК в режиме физико-химического моделирования в системе «вода — порода».

Работа выполнена в Институте промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН в рамках тем НИР: «Моделирование процессов выщелачивания техногенных месторождений под воздействием антропогенных осадков и оценка их экологической опасности» (№ гос. регистрации 01960005007); «Разработать методические основы оценки и прогноза состояния воздушной среды в зоне действия объектов горнопромышленного комплекса (№ гос. регистрации 01.09.10 053863); «Моделирование антропогенного воздействия на окружающую среду Арктики» (№ гос. регистрации 01.20.0002903); «Исследование геохимических процессов в биосфере» (грант № 14.В37.21.0880) федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант Правительства РФ (договор № 11.G34.31.0078) для поддержки исследований под руководством ведущих ученых.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (гранты 97-05-65558, 06-05-64708, 10-05-98805-Р-Север-а) и Программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН ОНЗ-3 «Техногенное преобразование недр Земли: развитие теоретических основ эффективного использования и сохранения георесурсов».

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Условия формирования состава природных вод с учетом диспропорционирования, коэффициентов миграции, степени взаимодействия в системе вода-порода, влияния летучих компонентов, определяющие причины некондиционности вод Хибинского массива.

2. Количественная оценка эволюции техногенной системы и влияния сточных вод выведенных из эксплуатации и действующих хвостохранилищ на химический состав поверхностных и подземных вод.

3. Оценка влияния сточных вод горнорудной промышленности на водные объекты в рамках системы «сточные воды — озеро», обосновывающая качественную картину функционирования водного объекта в рамках последовательной смены событий — в пространстве и в реальных единицах времени.

4. Методология послойного очищения техногенных вод хвостохранилища медно-никелевых руд с выделением селективных концентратов цветных металлов.

**Научная новизна** работы определяется следующими положениями:

- на основе количественного анализа процесса формирования природных поверхностных и подземных вод впервые выполнена детализация влияния основных факторов и приведена численная оценка конкретных физико-химических параметров в пределах Хибинского щелочного массива. Показано, что степень взаимодействия «вода — порода» и температура оказывают влияние на изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют увеличению значений рН, концентраций фтора, алюминия, иона  $\text{HCO}_3^-$ ;

- впервые исследованы процессы в выведенном из эксплуатации и действующих хвостохранилищах и дана количественная **оценка эволюции техногенной системы и оценка влияния** хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд на окружающую среду. Показано, что в хвостохранилище происходит процесс выветривания, наличие высокого содержания органического вещества (остатки флотореагентов) приводит к формированию

восстановительных условий, образованию метастабильных соединений, содержащих органические соединения. Наличие фтора, хлора и их соединений с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , образование органических соединений, переход в раствор  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивают подвижность компонентов, что способствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных соединений ( $\text{MgCH}_3\text{COO}^+$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$ ) может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системах «водный раствор — углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов (Ca, Mg, Na);

- впервые предложен новый подход к исследованию эволюции вод с помощью резервуарной модели «техногенные стоки — озеро», которая адекватно отражает изменение физико-химических параметров водоемов в зависимости от химического состава вод, техногенных вод и их объема во времени;

- впервые теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность очистки сточных вод с одновременным селективным осаждением цветных металлов и железа хвостов обогащения медно-никелевых руд на геохимических барьерах разного типа;

- показана устойчивость разработанных моделей в режиме неопределенности (погрешности), что подтверждает правильность расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость работы определяется созданием методологической основы для решения задач прогнозирования формирования химического состава вод, изменения свойств отходов горнорудной промышленности в процессе их хранения и защиты вод в условиях техногенной нагрузки.

Результаты исследований служат основой количественного анализа современного состояния природных вод, реконструкции и прогноза последствий антропогенеза или изменения природных факторов. Результаты исследований используются для прогноза формирования химического состава вод в пределах

Хибинского массива, для исследования сточных вод с хвостохранилищ и оценки их отрицательного воздействия на окружающую среду, для определения эффективности очистки сточных вод на различных геохимических барьерах на объектах АО «Апатит». Разработанные модели могут использоваться в центрах мониторинга окружающей среды для восстановления газового состава вод с целью повышения достоверности данных химического анализа, а также для прогноза экологической ситуации на аналогичных, но менее изученных объектах. Предложенная технологическая схема послойной очистки сточных вод, содержащих медь, никель, железо с селективным осаждением металлов, может быть использована для организации мероприятий по водоочистке и водоподготовке, доизвлечения цветных металлов и защиты окружающей среды (патент № 2502869 от 27.12.2013).

**Личный вклад автора** состоит в постановке цели и задач исследований, определении путей их исследования, разработке системы научно обоснованных прогнозных оценок изменения физико-химического состава природных вод и трансформации их в техногенно измененные воды при различных сценариях загрязнения, в проведении расчетов, обобщении результатов исследований и разработке рекомендаций, формулировании выводов и обосновании защищаемых положений. Основная часть научных публикаций, выполненных в соавторстве, написана автором.

**Достоверность результатов.** Результаты исследований базируются на фундаментальных законах термодинамики. Достоверность результатов обеспечена применением комплекса современных методов анализа в аккредитованных лабораториях (ОАО КГИЛЦ, ИППЭС КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН), использованием физико-химических исследований (ИКС, РФА, ДТА). Результаты термодинамического исследования химического состава природных вод с учетом погрешности входной аналитической информации показали устойчивость исследуемых систем и стабильность получаемого в решениях доминирующего набора фаз, что является подтверждением правильности расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций.

Построенные физико-химические модели отражают основные закономерности природных и техногенных процессов и хорошо согласуются с данными мониторинга химического состава природных и антропогенно-измененных вод, минерального состава Хибинского массива и лабораторных экспериментов.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты исследования автора по теме диссертации опубликованы более чем в 100 научных работах, из них более 25 статей в центральных и реферируемых журналах, доложены и обсуждены более чем на 15 российских и международных конференциях, в том числе: «Экологические проблемы Севера Европейской части России» (Апатиты, 1996), на конференции «Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова» (Апатиты, 1998), на Всероссийском совещании и выездной научной сессии «Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологические последствия» (Апатиты, 1998), на Интернациональной секции «Математические методы в геологии» (Прага, 1999), на второй международной конференции "Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. (Москва, 2003 г), на международной конференции «Экологическое состояние континентальных водоемов Арктической зоны в связи с промышленным освоением северных территорий» (Архангельск, 2005), на международном симпозиуме «Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы» (Санкт-Петербург, 2007), на Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (Апатиты, 2008), на Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения» (Апатиты, 2008), на Международной конференции «Современные экологические проблемы Севера (к 100-летию со дня рождения О.И. Семенова-Тян-Шанского)» (Апатиты, 2006), на международном совещании «Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения)» (Апатиты, 2007), на Международном симпозиуме «Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы» (Санкт-

Петербург, 2007), на Международном совещании «Инновационные процессы в технологиях комплексной экологической безопасной переработки минерального и нетрадиционного сырья», (Новосибирск, 2009), на III Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы и пути их решения», (Апатиты, 2010). European Geosciences Union General Assembly 2011 (Vienna, 2011), на IV Всероссийской научной конференции с международным участием, (Москва, ИВП РАН, 2015). Результаты исследований вошли в отчетный доклад Президиума Российской Академии Наук в 2012 г. Предложенный способ очистки сточных вод, по которому получен патент (№ 2502869 от 27.12.2013), может быть с успехом применен для предотвращения загрязнения водной среды тяжелыми металлами.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из 6 глав, содержит 283 страницы, включая рисунки - 62, таблицы - 49, список литературы, состоящий из 375 наименований, приложения.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность всем коллегам аналитикам и соавторам, творческое сотрудничество с которыми сделало возможным выполнение данной работы. Неоценимая поддержка диссертанту в исследованиях была оказана докторами наук К.В. Чудненко, В.Н. Макаровым, Д.В. Макаровым, В.А. Маслобоевым, О.Б. Дудкиным, Г.А. Евдокимовой. Очень плодотворным было общение с профессором Б.Н. Рыженко. Автор глубоко признателен к.г.-м.н. В.А. Бычинскому, к.б.н. О.И. Вандыш, к.б.н. Д.Б. Денисову, к.г.н. С.С. Сандимирову, Ю.П. Меньшикову, Д.П. Нестерову, О.А. Залкид, В.В. Лашуку, Г.С. Мелиховой. Особенно автор благодарен основоположнику компьютерного моделирования профессору И.К. Карпову и сотрудникам его лаборатории в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск), творческое сотрудничество с которыми продолжается, начиная с 1980 г.

**Содержание работы.** Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, оценивается научное и практическое значение работы, показан личный вклад диссертанта.

В **первой главе** дано представление о степени разработанности проблемы и основном методе исследования — термодинамическом моделировании, реализованном в ПК «Селектор».

**Вторая глава** посвящена изучению химического состава поверхностных и подземных вод, формирующихся в пределах Хибинского щелочного массива.

В **третьей главе** дана оценка и прогноз влияния хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд на окружающую среду. Показано влияние техногенных стоков апатитового производства АНОФ-2 на формирование качества вод озера Имандра в 1991-2001 гг. (губа Белая).

В **четвертой главе** реконструирована гидрохимическая обстановка, сложившаяся во время экологической катастрофы в озерно-речной системе «озеро Большой Вудъявр - река Юкспорйок» 1930-х гг.

**Пятая глава** посвящена моделированию химических систем в режиме неопределенности. Исследовались изменения химического состава раствора контрольной зоны оз. Имандра с учетом погрешности аналитических данных и состава новообразованных фаз.

В **шестой главе** рассмотрены геохимические барьеры в решении экологических и технологических задач.

В **заключении** кратко изложены наиболее важные результаты исследования.



## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$T$  - температура в К или °С

$P$  - давление в барах

$T_r$  - отчетная температура (298.15 К)

$P_r$  - отчетное давление (1 бар)

$R$  - универсальная газовая постоянная (выраженная в соответствующих единицах)

$L$  - множество индексов  $j$ , обозначающих зависимые компоненты в системе

$N$  - множество индексов  $I$ , обозначающих независимые компоненты в системе

$x_j$  - (искомое) мольное количество  $j$ -го компонента

$X_\alpha$  - сумма мольных количеств зависимых компонентов в  $\alpha$ -й фазе

$G(x)$  - нормализованная суммарная энергия Гиббса системы

$g_j$  - эмпирическая функция для  $j$ -го зависимого компонента, принимаемая вместо неизвестного истинного значения изобарно-изотермического потенциала с соответствующим стандартным состоянием и шкалой отсчета

$\gamma_j$  - коэффициент активности (фугитивности) для  $j$ -го зависимого компонента в масштабе, согласованном с масштабом, принятым для  $g_j$

$A = a_{ij} (i=1, N; j=1, L)$  - матрица коэффициентов, показывающая число молей стехиометрической единицы  $i$  в компоненте  $j$

$b' = b_i (i=1, N)$  - вектор исходного химического состава системы, элемент которого  $b_i$ , есть число молей стехиометрической единицы  $i$  в системе.

### ФОРМУЛЫ МИНЕРАЛОВ

Apt (апатит) —  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Msc (мусковит) —  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{O}_2\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$

St (стильбит) —  $\text{Ca}_{1.02}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.01}(\text{Al}_{2.18}\text{Si}_{6.82}\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_7$

Gt (гетит) —  $\text{FeO}(\text{OH})$

Мезолит —  $\text{Na}_{0.68}\text{Ca}_{0.66}(\text{Al}_{1.99}\text{Si}_{3.01}\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_{2.65}$

Смектиты —  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Селадониты —  $\text{KFeAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Mnt (монтмориллонит) —  $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

## ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Вопросы взаимодействия человека и природы относятся к вечной и неисчерпаемой теме. Сохранение природы и жизнеобеспечивающих природных ресурсов является одной из важнейших глобальных проблем человечества. Актуальность и многогранность этой проблемы привела в последние годы к «экологизации» многих естественных и гуманитарных наук. Более широкое толкование получил сам термин «экология»: наряду с чисто биологическим определением, сформулированным в 1866 г. Э. Геккелем. Он стал использоваться для описания широкого круга проблем взаимодействия общества и природы, а экологический подход был признан общенаучным в сфере изучения природы и человеческой деятельности. Термин «геоэкология» впервые предложен в 1939 г. К. Троллом применительно к изучению природных неизменяемых ландшафтов, хотя фундаментальные аспекты этой науки были заложены значительно раньше. Углубленный и исчерпывающий анализ развития идей взаимоотношения общества и природы подробно изложены в статьях и монографиях [Осипов, 1993, 1997; Карлович, 2005; Заиканов, Минаков, 2005 и др.]. В.И. Осипов обращает внимание, что в основе дефиниции геоэкологии лежит корень «геос», означающий связь с Землей, и поэтому слово геоэкология следует трактовать как сокращенное понятие «экологические проблемы Земли» [Осипов, 1997].

Объектом геоэкологии является неживое (косное и биокосное) вещество геосферных оболочек Земли (верхней части литосферы, педосферы, атмосферы, гидросферы). Геооболочки при этом рассматриваются как часть окружающей среды, определяющей развитие биосферы. Предметом геоэкологии следует считать всю сумму знаний о геосферных оболочках и их изменений под влиянием природных и техногенных факторов. Исходя из сказанного, можно сформулировать понятие геоэкологии следующим образом. Геоэкология – междисциплинарная наука, изучающая неживое (абиотическое) вещество геосферных оболочек Земли, как компоненту окружающей среды и минеральную

основу биосферы. В центре внимания геоэкологии находится верхняя часть литосферы и процессы, происходящие в ней под влиянием природных и техногенных факторов.

Основной задачей геоэкологии на современном этапе является выработка принципов и механизмов природоохранной политики с целью уменьшения антропогенного воздействия на геосферы Земли, рационального и комплексного использования их природных ресурсов и прогноз, предупреждение экстренных мер по предотвращению или смягчению последствий природно-техногенных катастроф [Осипов, 1997]. Одним из методов прогноза изменения техногенных объектов и их влияния на гидросферу является метод термодинамического моделирования. Термодинамика создавалась во второй половине XIX в., когда на огромном, хорошо изученном эмпирическом материале было выработано представление об особых физических состояниях вещества: существование трех физических состояний — фаз для каждого вещества [Вернадский, 2003, с. 597]. Работы Гиббса, Дюгема, Ле Шателье дали прочную теоретическую базу о связи физических агрегатных состояний с термодинамическими оболочками, в которых существование физической фазы того или другого физического состояния определялось температурой и давлением [Вернадский, 2003, с. 597]. В термодинамике всякая система находится в некотором термодинамическом состоянии, характеризуемом совокупностью термодинамических параметров (свойств): температурой, давлением, массой и химическим составом фаз и т.д. Изменение любых термодинамических параметров (свойств) приводит к изменению термодинамического состояния системы [Геологическая эволюция....,2005, т. 1, с. 24].

Применение математического программирования в термодинамике и компьютеризация сделало возможным отобразить в своих структурах природные объекты, процессы, явления и служить инструментом познания сложных природных систем, которые невозможно изучить классическими методами анализа [Карпов, 1981, с. 3]. Теоретические основы физико-химического (термодинамического) моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных

уравнений баланса масс. Математически расчет многокомпонентных систем сводится к решению задачи выпуклого программирования, термодинамически — к нахождению минимума энергии Гиббса равновесной термодинамической системы [Карпов, 1981].

## **1.1. Вопросы моделирования геоэкологического состояния природных систем**

### **1.1.1 Задачи термодинамического моделирования**

В настоящее время методом термодинамического моделирования могут решаться многие задачи геохимии, гидрохимии, химической технологии, геохимических барьеров, экологии, геоэкологии и других областей физико-химических приложений:

- расчет сложных химических равновесий в изобарно-изохорических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма;
- изучение метастабильных, неполных и промежуточных равновесий с включением дополнительных ограничивающих условий;
- исследование неравновесной эволюции систем на основе принципа частичного равновесия;
- моделирование природных процессов при комплексном рассмотрении проблем источника, переноса и отложения компонентов (решение проблемы формирования состава природных водных растворов при изучении системы «порода - раствор - газ»; изучение метасоматической зональности гидротермальных месторождений, процессов формирования кор выветривания и др.);
- различные технологические задачи (проблема извлечения полезных компонентов из современных гидротермальных растворов; процессы

- выщелачивания рудных компонентов при переработке руды и т.п.);
- количественный анализ современного состояния почв и прогноз последствий антропогенеза при внесении удобрений, мелиорантов, орошения и т.д.;
  - расчет продуктов и параметров горения и взрыва; экологические задачи: подбор реагентов для очистки технологических растворов от загрязнения тяжелыми металлами, оценка влияния хвостохранилищ на окружающую среду;
  - вспомогательные задачи: планирование эксперимента (моделирование систем с целью предварительного выявления узловых точек для последующей экспериментальной проверки); проведение численного эксперимента с целью интерпретации результатов опытов; получение новых термодинамических данных путем обработки экспериментов (решение обратных термодинамических задач):
  - моделирование физико-химической динамики взаимодействующих между собой резервуаров с обменными и сквозными потоками вещества в виде групп подвижных фаз;
  - расчеты в режиме влияния неопределенности исходной термодинамической информации и химического состава на точность решения.

Перечисленные задачи и их решения представлены в работах С.А. Кашика и И.К. Карпова [1978, 1980, 1988], И.К. Карпова с соавторами [1995, 1994, 1999, 2001а, б], В.А. Копейкина [1982, 1988], А.А. Дроздовской [1983а, б, в, 1990], С.Р. Крайнова с соавторами [1980, 1984, 1988, 1991, 1994, 1996, 2001, 2004], В.Н. Шобы [2002], В.Н. Макарова с соавторами [1999, 2001, 2002], Р.П. Рафальского [1978], Б.Н. Рыженко с соавторами [1996, 1997, 2003, 2013], Г.С. Бородулиной с соавторами [2001, 2002, 2008], О.В. Авченко с соавторами [2009], М.В. Чарыковой и др. [2008], С.Б. Бортниковой и др. [2006], О. Л. Гаськовой [2005], О. Л. Гаськовой и др., [2015, 2017], О.А. Лиманцевой и др. [2015, 2018], Т.П. Беловой и др. [2015], В.П. Зверевой и др. [2016].

Важным методологическим вопросом исследования геохимических систем является взаимосвязь экспериментального изучения и количественного

термодинамического моделирования. В настоящее время стало ясно, что прямое экспериментальное моделирование сложных природных процессов практически невозможно. Главным препятствием на пути эксперимента являются: 1) многокомпонентность природных систем; 2) время их существования и функционирования; 3) метастабильность многих реакций в эксперименте; 4) неизбежность упрощения и изменения систем; 5) необходимость проведения большого числа экспериментов и т.д. и т.п.

Термодинамическое моделирование практически не имеет этих ограничений и может выступать как альтернатива моделирующего эксперимента. В то же время большое значение имеют опорные экспериментальные исследования достаточно сложных систем, которые в случае их надежности могут контролировать данные количественного термодинамического расчета [Крайнов и др., 1988].

### **1.1.2. Методологические вопросы моделирования**

Физико-химическое моделирование процессов, происходящих в природе, является инструментом познания сложных геохимических процессов, который позволяет представить систему во всей ее сложности и многообразии.

Моделирование - многоэтапный процесс, каждая ступень которого - самостоятельное исследование, несущее важную информационную нагрузку. Такими ступенями являются:

- создание феноменологической модели (включает характеристику распределения макро- и микроэлементов в водном растворе, породах и минералах изучаемых систем, обзор геологической истории региона);
- разработка концептуальной генетической модели (анализ имеющейся экспериментальной информации, критический обзор гипотез, обоснование различных вариантов процесса);
- подбор и расчет термодинамической информации (создание или использование имеющихся баз данных). Составление матрицы составов и

- мультисистемы (набор фаз и форм существования химических элементов в моделируемой системе);
- определение параметров внешней среды (P, T, pH, Eh), состава пород и растворов, изменение которых влияет на физико-химические параметры системы;
  - расчет систем, открытых по определенному набору компонентов, выявление влияния отдельных параметров на существование системы в определенных границах;
  - создание физико-химической модели процесса (анализ всей совокупности геологической, аналитической и экспериментальной информации) [Сутурин, 1988; Рыженко и др., 2003].

Для системы «порода - вода - атмосфера (газы)» характерны четыре типа химических реакций:

- 1) растворение - осаждение твердого вещества в водном растворе;
- 2) электролитическая диссоциация - ассоциация растворенных в водной фазе частиц;
- 3) окисление - восстановление компонентов переменной валентности водного раствора;
- 4) сорбция - десорбция (ионный обмен) компонентов между твердой (газовой) и водной фазами.

При термодинамическом моделировании природных систем предполагается, что рассматриваемые процессы успевают достигнуть равновесного состояния быстрее, чем произойдет изменение внешних параметров состояния и баланса масс. Для каждого объекта моделирования требуется подтверждение этого условия либо разбиение задачи на серию подзадач для постоянных значений внешних параметров и баланса масс. В реальной природной системе «порода - вода» баланс масс реагирующих компонентов зависит от скорости химических реакций, протекающих в системе.

Скорости реакций электролитической ассоциации - диссоциации в водном растворе в природных процессах можно принять практически мгновенными.

Скорости реакций окисления - восстановления (без участия  $O_2$  или  $H_2O$ ) и сорбции - десорбции (ионного обмена) также достаточно высоки. Редокс-реакции деструкции органического вещества или реакции в сопряженных парах, в которых участвуют  $O_2$  или  $H_2O$  (например,  $SO_4^{2-} \Leftrightarrow S^{2-}$ ), происходят более медленно (период полуреакции составляет сутки-годы). Медленными в системах «порода - вода» являются реакции растворения большинства минералов. В условиях земной поверхности в околонеutralных водных растворах начальные скорости растворения минералов составляют  $10^{-17}$ - $10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>с, т.е.  $10^{-12}$ - $10^{-4}$  моль/ см<sup>2</sup> за сутки [Рыженко и др., 2003]. Учитывая скорость фильтрации ( $10^{-5}$  см/с) и площадь соприкосновения воды с породами, можно предположить, что уже в течении 1 года раствор на пути своего нисходящего движения успевает прореагировать с минеральными зёрнами, и в системе вода-порода вдоль потока успевает установиться равновесие между зёрнами и новообразованными минералами, количество которых в первые годы весьма незначительно. В ходе самого процесса вследствие изменения pH, Eh, концентрации компонентов и т.п., кинетические параметры реакций также меняются [Кашик, Карпов, 1988]. Как известно, содовый раствор хорошо растворяет кремнезем силикатов и алюмосиликатов [Костылева-Лабунцова и др., 1978, т. 2; Вернадский, 2003, с.431].

### **1.1.3. Роль физико-химического моделирования в исследовании водных экосистем**

Современное состояние водных экосистем в ареалах, подверженных техногенному загрязнению, вызывает обоснованную тревогу [Данилов-Данильян, 2005]. Для контроля за состоянием поверхностных вод и населяющих их гидробионтов в работе [Мазухина и др., 2009а] сделана попытка комплексной оценки условий формирования качества вод на основе методов физико-химического моделирования [Карпов, 1981], палеоэкологического [Диатовый анализ, 1949] и гидробиологического изучения [Балушкина, Винберг, 1979; Вехов, 1976; Смельская, 1994].



Палеоэкологический метод, основанный на изучении диатомовой флоры донных отложений (ДО), позволяет судить об историческом развитии водных экосистем. В работах [Денисов, 2005; Денисов и др. 2006] представлены методы исследования гидрохимического состава и диатомовой флоры ДО и изучено историческое развитие ряда озер в пределах одной озерно-речной системы (Хибинский горный массив).

Контроль качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям является приоритетным с точки зрения обеспечения возможности прямой оценки современного состояния водных экосистем, испытывающих влияние вредных антропогенных факторов.

Роль зоопланктона в оценке экологического состояния водных экосистем долгое время недооценивалась на том основании, что большинство видов являются эврибионтами и имеют почти повсеместное распространение. Кроме того, существует мнение, что зоопланктон не характеризует качество воды в месте отбора проб в условиях высокой динамики водных масс. Однако эта точка зрения в настоящее время меняется (Смельская, 1994). Зоопланктонное сообщество, тесно связанное со всеми остальными звеньями биоты (фито- и бактериопланктоном, рыбами, бентосом), является чувствительным индикатором состояния водной среды, что позволяет включить его в систему мониторинга водных объектов.

Методические особенности исследования водных объектов с использованием комплекса перечисленных методов представлены на рисунке 1.1.

Если ранее мониторинг состояния поверхностных вод Кольского полуострова и, в частности Хибинского горного массива, включал в себя лишь показатели гидробиологические, гидрохимические и химического состава ДО, на совокупности которых и делались выводы о состоянии и динамике развития водных экосистем, то объединение этих показателей с физико-химическим моделированием позволяет получить качественно новые представления о процессах, происходящих в водных экосистемах, подверженных техногенному стрессу.

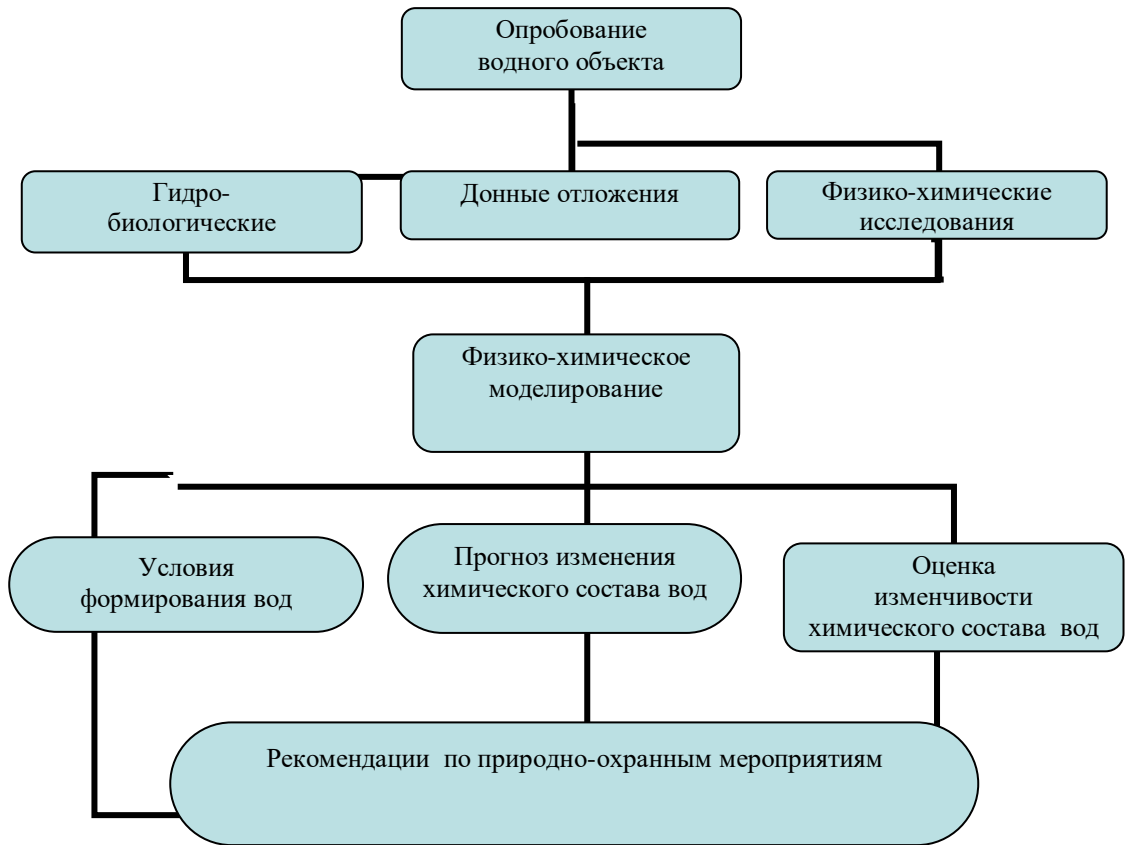


Рисунок 1.1 -Методические особенности исследования водных объектов

Количественный прогноз изменений химического состава природных вод, происходящих во времени и в пространстве под влиянием естественных и искусственных факторов, может быть выполнен только на основе моделирования гидрогеохимических явлений [Крайнов и др., 1988].

Метод физико-химического моделирования позволяет существенно скорректировать накопившийся объем гидрохимических показателей природных вод. Существующие аналитические процедуры не обеспечивают надежного соответствия лабораторного химического состава природных вод действительному гидрохимическому составу, который существовал в момент взятия пробы. Задача заключается в том, чтобы вернуть аналитические данные к температуре, давлению и газовому режиму той природной системы, которую представляют геохимические пробы. В большинстве случаев с момента отбора

проб воды до выполнения лабораторных анализов проходит немало времени и иные температурные и барические условия, иной газовый режим могут существенно отразиться на результатах анализов, особенно на величинах Eh и pH. Необходимо учитывать и то обстоятельство, что разные миграционные формы одного и того же элемента в природной среде иногда резко различаются по степени токсичности. Поэтому процессы миграции элементов и их распределение в природных водах невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать, не зная их миграционных форм.

Процессы осадкообразования в современных озерах и реках должны изучаться с учетом полного комплекса возможных взаимодействий в сложной полифазной, многокомпонентной физико-химической системе «вода - твердые фазы (ДО и взвеси) - газовая фаза». Понятно, что только совокупность этих данных позволяет судить о среде обитания гидробионтов [Мазухина и др., 2007].

О применении метода физико-химического моделирования в исследовании водных экосистем необходимо упомянуть работы Г.А. Леоновой с соавторами [2006, 2007а, б, 2009], направленные на определение формы нахождения элементов в водных экосистемах. Потенциальная опасность тяжелых металлов для водных организмов напрямую зависит от химических форм существования металлов в водном растворе, а также от их биодоступности. Оценки производятся расчетным путем с помощью программных комплексов WATEQ4F [Ball., Nordsrom, 1991] и «Селектор-С» [Karpov et al., 2002]. Из анализа литературных данных следует, что наиболее доступными для гидробионтов являются комплексные соединения металлов с органическими веществами, имеющими низкую и среднюю молекулярную массу (не превышающую нескольких тысяч), а также свободные гидратированные ионы металлов и их соединения с неорганическими лигандами [Линник, Набиванец, 1986].

#### **1.1.4. Выветривание**

Под химическим выветриванием понимается комплекс физико-химических

процессов, происходящих при взаимодействии горной породы с водными растворами в контакте или вне контакта с атмосферой [Казанский, 1983]. Главными среди таких процессов являются гидратация, катионный обмен, гидролиз и окисление.

**Гидратация** осуществляется путем присоединения воды к минералу. Как самостоятельный процесс она наблюдается при переходе безводных или маловодных соединений в соединения, более богатые водой. К их числу можно отнести преобразование окислов в гидроокислы (гематита в гетит, гидрогетит, ангидрита - в гипс). Кроме того, гидратация сопровождает более сложные процессы изменения силикатов, в том числе глинистых минералов.

**Катионный обмен** объединяет обменные реакции в системах «минерал - минерал» и «минерал - реагент», захватывая, главным образом, слабосвязанные катионы, такие как ионы водорода, калия, натрия, кальция, магния, железа и др. На способность минералов к катионному обмену влияют примеси, увеличивающие скорость процесса, такие как органические кислоты, сероводород, растворенный углекислый газ и др. [Казанский, 1983].

Термин «гидролиз» применяется для процессов расщепления вещества водой, которые отличаются тем, что составные части воды (H-ионы) соединяются с продуктами расщепления. Первоначально происходит обмен между катионами силиката и протонами воды без нарушения кристаллической решетки минерала и лишь после того, как закончится ионный обмен, начинается высвобождение Al и Si из тетраэдра, приводящее к перестройке минерала [Кашик, Карпов, 1978].

Термин «окисление» можно определить тремя способами:

- как присоединение кислорода к какому-либо веществу;
- как удаление водорода из какого-либо вещества;
- как потерю электронов каким-либо веществом.

Термин «восстановление» тоже можно определить тремя способами:

- как удаление кислорода из какого-либо вещества;
- как присоединение водорода к какому-либо веществу;
- как присоединение электронов каким-либо веществом [Фримантл,

1991, т. 1, с.472].

Таким образом, при гидролизе идут окислительно-восстановительные процессы.

По определению Д.С. Коржинского [Коржинский, 1969], понятие процесса выветривания подразумевает процесс инфильтрационного метасоматоза, при котором замещение одного минерала другим под действием фильтрующегося раствора происходит таким образом, что новая минеральная фаза занимает место старой, и порода в течение всего процесса в целом сохраняет твердое состояние. Переход «твердое - твердое» - одна из основных причин сохранения вторичными продуктами структуры и текстуры исходных пород, т.е. широко развитого в корях выветривания явления псевдоморфизма, одного из важнейших признаков и свойств метасоматических процессов.

Растворение первичных минералов и немедленное отложение вторичных обусловлены инконгруэнтным гидролизом алюмосиликатов, в результате которого при взаимодействии «вода - порода» возникают новые минеральные фазы, более устойчивые в данной геологической обстановке. Процесс инконгруэнтного растворения алюмосиликатов при выветривании является ведущим [Гаррелс, Маккензи, 1974; Кашик, Карпов, 1978], он идет уже на самых ранних стадиях гипергенеза.

Как показали С.А. Кашик и И.К. Карпов [1988, с. 100] преобразование пород в поверхностных условиях «... представляет собой типичный гипергенный инфильтрационный метасоматоз, осуществляемый через посредство инконгруэнтного гидролиза, для которого выполняется принцип частичного равновесия, допускающий наличие равновесных состояний между раствором, растворенными компонентами и новообразованными фазами в процессе необратимого и в целом неравновесного взаимодействия фильтрующейся воды с замещаемым эдуктом».

Согласно таким представлениям, процесс выветривания будет определяться физико-химическим состоянием воды (температура, рН, Eh, состав растворенных газов), с одной стороны, и составом пород - с другой [Кашик, Мазилев, 1987]. При

этом необратимая эволюция мультисистемы (компьютерный аналог реальной системы), ее характеристики по  $P_{CO_2}$ ,  $P_{O_2}$ , Eh, pH, последовательность и минеральный состав зон метасоматической колонки будут всецело контролироваться независимыми термодинамическими факторами состояния: температурой, общим давлением и величиной вектора мольных количеств независимых компонентов, являющихся, в свою очередь, функцией независимой координаты всего неравновесного процесса - параметра  $v$ .

Моделирование процессов выветривания горных пород проводилось применительно к различным типам в условиях, приближенных к реальной природной ситуации по T, P,  $CO_2$ , pH и т.д. В качестве примера приведем профиль выветривания нефелиновых сиенитов [Кашик, Карпов, 1978]. Выветривание нефелиновых сиенитов при воздействии вод, равновесных с газовой фазой атмосферного воздуха, приводит к метасоматической колонке с минеральным составом: |гиббсит|каолинит|каолинит + гетит|монтмориллонит|монтмориллонит + кальцит + кремнезем|. Реакция щелочных пород с водами, насыщенными углекислотой ( $P_{CO_2}=10^{-1.5}$ ), дает несколько иную последовательность минералообразования. а именно: гиббсит| каолинит||каолинит + гетит| кремнезем| монтмориллонит + кремнезем|.

Образование метасоматической колонки происходит по-разному в зависимости от конкретных гидродинамических условий, структуры, текстуры и трещиноватости породы. Это необходимо учитывать при переносе теоретических соотношений в модели на реальные природные объекты.

Возникновение всех теоретически предсказанных зон возможно лишь в случаях непрерывной фильтрации воды через породы со скоростью, достаточной для установления частичных равновесий между просачивающимся раствором и новообразованными минералами по всей длине метасоматической колонки. Чрезвычайно сильный дренаж и высокая скорость фильтрации воды приводит к формированию преимущественно одной верхней зоны, поскольку из-за кратковременности контакта циркулирующих растворов с исходными породами, концентрации растворенных компонентов поддерживаются на уровне, близком к

начальным условиям протекания процесса. При застойном гидродинамическом режиме в зоне выветривания, наоборот, развиваются минеральные ассоциации, соответствующие высоким степеням процесса взаимодействия дождевой воды с горными породами.

В природной обстановке возможна реализация многих путей необратимой эволюции мультисистемы, моделирующей взаимодействие воды с горными породами. Наличие в горных породах минералов поливалентных элементов (серы, железа, марганца, урана, ванадия, меди и др.), а также органики вынуждают мультисистему каждый раз прокладывать свой путь развития в направлении полного равновесия. При выветривании даже сходных по минеральному составу горных пород траектории необратимой эволюции могут различаться в зависимости от соотношения минералов поливалентных элементов и скорости горения органики. В природе полный профиль выветривания на нефелиновых сиенитах нигде не зафиксирован, обычно наблюдаются его фрагменты или сокращенные варианты.

С учетом всего изложенного при построении моделей мы также учитывали геохимическую подвижность химических элементов [Полынов, 1934].

### **1.1.5. Геохимическая подвижность химических элементов**

Это направление научных исследований связано, прежде всего, с работами Б.Б. Полынова [1934], который ввел понятия «подвижность химических элементов» и «стадийность выщелачивания» последних из алюмосиликатных горных пород. Эти и другие идеи Б.Б. Полынова получили дальнейшее развитие в работах А.И. Перельмана, который установил основные факторы подвижности, оценил интенсивность водной миграции, предложил методы ее определения, установил разнообразие миграции в разных геохимических обстановках, разработал геохимическую классификацию элементов, классификацию классов водной миграции, геохимических барьеров и т.д.

Для оценки подвижности химических элементов А.И. Перельманом предложен коэффициент водной миграции  $K_x$ , определяемый по формуле;

$$K_x = m_x \cdot 100 / \alpha n_x, \quad (1.8)$$

где  $\alpha$  - сумма минеральных веществ, растворенных в воде, г/л;  $m_x$  – содержание того же элемента  $x$  в воде, г/л;  $n_x$  – содержание того элемента в породах, %.

По значениям  $K_x$  А.И. Перельман составил ряды миграции элементов (интенсивности выноса) химических элементов из коры выветривания. Интенсивность миграции характеризуется как очень сильная ( $n \cdot 10 - n \cdot 100$ ), сильная ( $n - n \cdot 10$ ), средняя ( $0.1n - n$ ), слабая и очень слабая ( $0.01n$  и менее). При этом интенсивность миграции конкретного ряда практически не меняется в разных зонах выветривания, т.е. сильно мигрирующие остаются таковыми. Исключение составляют элементы с переменной валентностью (Fe, Se, U, Mo, Mn и др.), интенсивность миграции которых резко меняется с изменением характера геохимической среды (изменение окислительно-восстановительных условий). Анализ подвижности элементов в разных типах вод позволил С.Л. Шварцеву сделать вывод, что путем, предложенным А.И. Перельманом, удастся оценить подвижность только относительно друг друга [Перельман, 1989 с. 138-139; Шварцев, 1998, с. 270-271].

Как отмечено в работе [Швец, 1973, с. 50], органическое вещество существенно отличается от неорганических соединений своей подвижностью и способностью участвовать в разнообразных, иногда весьма быстро протекающих процессах. Поскольку природные воды взаимодействуют с различными горными породами, то методически правильно в качестве величины  $n_x$  использовать не состав конкретной породы, а кларки земной коры или крупных групп пород (кислых, основных и т.д.) [Перельман, 1989]. Хотя полученные  $K_x$  будут приближенными, они дадут представление об интенсивности миграции и концентрации отдельных элементов. С.Л. Шварцев, используя тысячи анализов, вычислил среднее содержание элементов в подземных водах зоны гипергенеза (кларки). В этом случае при расчете  $K_x$  в качестве величины  $n_x$  использованы кларки земной коры. Величина  $\alpha$  - по Шварцеву, - составляла 0.43 г/л [Перельман,



1989, с.138]. На основании аналитических данных подземных вод, находящихся в пределах Хибинского массива, рассчитаны  $K_x$  некоторых элементов, но с учетом кларков Хибинского массива [Кухаренко и др., 1968]. В нашем случае  $\alpha$  составляет 0.043 г/л (таблица 1.1).

Таблица 1.1- Интенсивность миграции элементов в подземных водах зоны гипергенеза

Элемент	$m_x$ , по С.Л. Шварцеву	Кларки по А.П. Виноградову, % (1962)	$K_x$ , по А.И. Перельману	$m_x$ , подземных вод Хибинского массива	Кларки Хибинского массива, %	$K_x$
Cl	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	644	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$	87
Mg	$1.86 \cdot 10^{-2}$	1.87	2.3	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.39	0.954
Ca	$4.3 \cdot 10^{-2}$	2.96	3.3	$5 \cdot 10^{-4}$	1.29	0.9
Na	$4.55 \cdot 10^{-2}$	2.5	4.2	$9.425 \cdot 10^{-3}$	7.28	2.9
F	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	1.6	$2.09 \cdot 10^{-4}$	0.12	4
K	$4.59 \cdot 10^{-3}$	2.5	0.43		5.41	
P	$5.75 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-2}$	0.14		0.12	
Al	$2.79 \cdot 10^{-4}$	8.05	0.008	$7.4 \cdot 10^{-5}$	11.25	0.015
Si		29.5		$1.753 \cdot 10^{-3}$	24.87	0.163
C		$2.3 \cdot 10^{-3}$		$3.95 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	242
S		$4.7 \cdot 10^{-2}$		$1.098 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	122

Примечание - коэффициент  $K_x$  рассчитан по работе [Мазухина, Сандимиров, 2005].

Сопоставление наших результатов с результатами А.И. Перельмана показало хорошее совпадение по интенсивности миграции элементов (Na, Al). Различие в интенсивности миграции элементов нами использовалось при исследовании взаимодействия системы «вода - порода» как различие в степенях взаимодействия элементов, а именно: если такие элементы, как F, Na, Mg, Ca, имели степень взаимодействия 1, то C, S, Cl - на 1-2 порядка больше.

### 1.1.6. Принцип построения моделей водных систем

Построение моделей водной экологической системы представляет собой средство для решения той или иной гидробиологической, лимнологической или океанологической задачи. Назовем некоторые из них: выяснение достаточности принятых в модели описаний процессов для объяснения наблюдаемой динамики экосистемы конкретного водоема; прогноз возможных состояний экосистемы конкретного водоема при различных вариантах внешних воздействия как

природных, так и антропогенных факторов; прогнозирование действия на водную экосистему загрязняющих веществ и определение допустимых норм выбросов, гарантирующих сохранение состояния системы в принятых границах; минимизация числа и объема наблюдений над состоянием экологической системы, обеспечивающих адекватное отображение ее состояния с заданной точностью (задачи мониторинга). Примеры задач моделирования водных экосистем можно продолжить, но уже приведенное перечисление показывает существенное разнообразие проблем, охватываемых разбираемым методом. Если к тому же добавить разнообразие типов природных водоемов (пруд, озеро, водохранилище, море и т.п.), то становится ясно, что ни о какой универсальной модели не может быть и речи. Можно говорить только об универсальных принципах построения подобных моделей.

После установления цели построения модели водной экологической системы встает вопрос о границах моделируемого объекта, общий принцип выбора которых заключается в том, чтобы потоки вещества и энергии через эти границы были минимальны и хорошо известны.

Следующий этап построения модели водной экологической системы заключается в установлении внешних связей изучаемой системы. Естественно, что выбор входов и выходов модели определяется целями моделирования. Целесообразно различать управляемые (т.е. поддающиеся воздействию человека) и неуправляемые входы водной экосистемы. Примером управляемых входов могут служить регулирование уровня, сброс загрязняющих веществ и т.п. К неуправляемым входам могут относиться атмосферные осадки, речной сток, солнечная радиация и т.д.

Выходные параметры модели играют существенную роль в том случае, когда разрабатываемая модель водной экосистемы представляет собой часть более сложной модели, например, модель стока из озера. Другой аспект выходных величин заключается в получении необходимой информации о функционировании модели. Если для проверки модели выводятся обычно те величины, которые наиболее надежно измеряются в природе; то в

исследовательских целях, наоборот, выводятся величины, которые трудно или невозможно определить путем натурных измерений.

Основополагающей характеристикой модели водной экосистемы является ее пространственная структура и разбиение на ячейки (резервуары). Если, исходя из условий задачи и специфики водоема, можно не учитывать неоднородность характеристик экосистемы по глубине, то модель называется точечной (однорезервуарной), и пространственная структура отсутствует.

В общем случае пространственной неоднородностью водной экосистемы пренебрегать нельзя. В связи с этим вводится понятие ячейки (резервуара), в котором распределение всех характеристик экосистемы полагается равномерным и может быть заменено средними значениями. Процессы, происходящие внутри ячейки, называются процессами преобразования, а процессы, в которых участвуют соседние ячейки, - процессами обмена.

Процессы преобразования включают в себя такие явления, как химические реакции, растворение веществ и их выделение в твердом или газообразном состоянии и т.д. Процессы обмена есть процессы перемещения водной фазы с растворенными в ней компонентами из одного резервуара в другой.

Переход модели водной системы из одного состояния в следующее осуществляется в дискретные моменты времени, расстояние между которыми называется временным шагом. Выбор величины временного шага является ответственным моментом при построении модели, так как все процессы, характерные времена которых оказываются больше величины шага, выпадают из рассмотрения [Меншуткин, 1993].

### **1.1.7. Особенности интерпретации данных химических анализов**

Применяемые в гидрогеохимических исследованиях стандартные методы химического анализа дают для большинства компонентов данные, которые могут быть непосредственно использованы в термодинамических расчетах. Однако такие важные характеристики химического состава природных вод, как pH, Eh,

окисляемость, нельзя непосредственно перевести в содержания компонентов системы. Часто при анализе природных вод не определяются концентрации растворенных газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и др.), поэтому во многих случаях стандартный гидрогеохимический анализ не позволяет точно определить содержание Н, О, С и органических соединений в системе.

Если в природной воде измерен рН, то содержание С, Н, О определяется в процессе расчета термодинамической модели варьированием  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  в системе таким образом, чтобы расчетные равновесные значения рН соответствовали аналитически определяемым. Изменение в пределах  $\pm 0.1$  ед. рН характеризует хорошее качество теоретического описания кислотно-щелочных равновесий в системе. Наиболее характерные причины отклонений - потеря растворенной углекислоты за время между измерением рН и химическим анализом воды и несоответствие температуры, для которой взяты термодинамические константы, температуре пробы.

Традиционные методы получения аналитических данных по состоянию природных вод позволяют говорить лишь о валовых концентрациях катионов и некоторых анионов. В большинстве случаев получаемые таким образом данные не учитывают концентрации растворенных газов, валентные состояния серы, железа и других поливалентных элементов, токсичность которых зависит от форм нахождения элементов в природных водах. Рядовые анализы природных вод не дают никакого представления о реальных формах существования растворенных компонентов, то есть факторов, в значительной степени определяющих физико-химические свойства природных вод. Поэтому построение адекватных моделей природных вод следует рассматривать как необходимый и весьма важный этап моделирования [Крайнов и др. 1988].

### **1.1.8. Химическое равновесие «вода - атмосфера»**

Построение термодинамических моделей природных вод состоит в расчете равновесного состояния для системы «водный раствор - атмосфера». При этом в

растворе фиксируется (задается) содержание только для элементов-катионов (Na, K, Ca, Mg, Fe) и некоторых элементов-анионов (P, Cl, N, S, Si), концентрации которых соответствуют аналитическим. Содержание атмосферных элементов-анионов (C-H-O) определяется в процессе расчета термодинамической модели. Варьированием  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  достигается соответствие аналитически определяемых расчетным равновесным значениям pH. Таким образом, достигалось полное соответствие расчетных и аналитических значений химических параметров природных вод и оценивалась реальная степень насыщения природной воды газовыми компонентами воздуха.

В таблице 1.2 представлены результаты химического анализа воды четырех скважин месторождения «Марциальные воды» (опробование 26.08.2002) и результаты моделирования состава воды. Соответствие расчетных и аналитических значений pH и Eh характеризует хорошее качество теоретического описания кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий системы (таблица 1.2).

Определение миграционных форм химических элементов в минеральной (в частности, железистой) воде имеет большое значение, так как биологически активным компонентом в этом случае является  $\text{Fe}^{+2}$ , равновесная концентрация которого оказывается меньше, чем аналитическая.

Существование многочисленных комплексных форм железа, в данных условиях наиболее значимым из которых является  $\text{FeSO}_4^0$ , вызывает интерес с точки зрения влияния этих соединений на организм человека.

Таблица 1.2 - Результаты анализа подземных вод и моделирования (мг/л)

	Анализ				Моделирование				
	Скв.1	Скв.2	Скв.3	Скв.4		Скв.1	Скв.2	Скв.3	Скв.4
pH	6.41	6.12	6.14	6.08	pH	6.44	6.14	6.08	5.90
Eh, мВ	193	204	203	193	Eh	193	206	231	220
Ca <sup>+2</sup>	26.6	46.5	42.0	76.3	Ca <sup>+2</sup>	24.41	38.51	34.23	50.69
					CaOH <sup>+</sup>	1.58E-06	1.23E-06	9.59E-07	1.07E-06
					Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.934	1.99	1.77	3.25
					CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	9.023E-03	9.54E-03	7.42E-03	9.347E-03
					CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	6.18	24.42	23.98	68.95
					CaCl <sup>+</sup>	3.30E-04	5.13E-04	1.07E-03	2.40E-03
					CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.28E-05	2.46E-05	1.64E-05	1.06E-05
Cl <sup>-</sup>	0.6	0.6	1.4	2.0	Cl <sup>-</sup>	0.6	0.6	1.4	1.99
Fe	13.0	44.4	55.0	117.0	Fe <sup>+2</sup>	12.29	38.82	47.47	91.17
					FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1.92	15.14	20.41	70.13
					FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.94E-08	2.58E-07	9.93E-07	2.15E-06
					Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1.23E-04	8.00E-05	1.85E-04	7.26E-05
					Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8.14E-07	2.65E-07	5.34E-07	1.45E-07
					Fe <sup>+3</sup>	2.13E-09	1.15E-08	4.00E-08	4.83E-08
					FeOH <sup>+2</sup>	1.39E-05	3.66E-05	1.11E-04	9.12E-05
					FeOH <sup>+</sup>	5.06E-03	7.90E-03	8.44E-03	1.12E-02
					FeO <sup>+</sup>	4.37E-03	5.70E-03	1.51E-02	8.48E-03
					FeO <sup>0</sup>	1.87E-08	1.45E-08	1.36E-08	1.25E-08
					HFeO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1.25E-03	8.08E-04	1.87E-03	7.32E-04
					FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.86E-07	9.30E-08	1.88E-07	5.08E-08
					FeCl <sup>+</sup>	2.21E-04	6.87E-04	1.96E-03	5.30E-03
K <sup>+</sup>	2.4	4.3	4.6	6.1	K <sup>+</sup>	2.39	4.25	4.54	5.95
					KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4.10E-02	1.85E-01	2.18E-01	5.20E-01
					KCl <sup>0</sup>	1.28E-07	2.26E-07	5.65E-07	1.06E-06
Mg <sup>+2</sup>	12.8	29.1	34	58.2	Mg <sup>+2</sup>	11.51	23.05	23.4	38.67
					MgOH <sup>+</sup>	1.94E-05	1.92E-05	1.93E-05	1.96E-05
					MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	3.20E-03	4.30E-03	4.30E-03	4.95E-03
					Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.59	1.59	1.83	3.08
					MgCl <sup>+</sup>	3.47E-04	6.84E-04	1.,83E-03	3.77E-03
					MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	5.53	27.67	35.01	92.31
					MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,09E-05	4.24E-05	3.64E-05	2.14E-05
Na <sup>+</sup>	2.3	3.1	3.4	6.1	Na <sup>+</sup>	2.29	3.075	3.37	3.84
					NaOH <sup>0</sup>	1.40E-08	9.32E-09	8.93E-09	7.08E-09
					NaCl <sup>+</sup>	1.45E-05	1.93E-05	4.94E-05	7.99E-05
					NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.69E-02	1.26E-01	1.53E-01	3.16E-01
					NaHSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	4.09E-05	3.79E-05	3.10E-05	1.41E-05
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	77.2	222.2	248.7	519.5	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	67.15	173.04	190.62	351.55
					HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.39E-03	7.13E-03	9.09E-03	2.49E-02
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	14.7	20.4	17.6	10.5	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	4.04	5.61	4.84	2.91
					HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.50E-03	1.74E-03	1.30E-03	5.32E-04
					H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	17.0	26.66	20.4	12.14
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80.3	98.1	81.6	99.0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	83.14	113.78	114.16	133.14
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	70.3	198.3	228.6	370.8	CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	67.86	185.4	214.19	366.1
					CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	6.76E-03	4.67E-03	4.07E-03	3.26E-03

Как известно, окислительно-восстановительный потенциал подземных вод – величина малоустойчивая, поэтому погрешности при отборе проб воды и измерении  $E_h$  могут приводить к искажению реальных показателей. Аналитические концентрации кислорода в водах скважин очень низкие (0.1-0.24 мг/л), но даже при минимальных его концентрациях окислительно-восстановительный потенциал остается положительным. Не исключено, что кислород в реальных условиях вообще отсутствует. В таких условиях потенциал-задающими системами являются системы железа и серы, и их  $E_h$  соответствует рассчитанному, исходя из этих систем.

В таблице 1.3 представлены результаты моделирования состава воды в скважинах (№ 2, 4) с учетом расчетной и измеренной величины  $E_h$ , при этом приведены только те компоненты, концентрации которых изменились.

Из таблицы следует, что при значительном понижении окислительно-восстановительного потенциала (от +220 до -100 мВ) и неизменившейся величине рН в модельном растворе несколько увеличиваются концентрации простых ионов  $SO_4^{-2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ , и одновременно сокращается доля карбонатных и сульфатных комплексов кальция, магния, железа (II), на пять и более порядков уменьшаются и без того низкие концентрации  $Fe^{+3}$  и его гидрокомплексов. Термодинамическими расчетами показана возможность существования в растворе при низких значениях  $E_h$  различных форм гидросульфидной серы,  $FeCHO_2^+$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ .

В геохимии подземных вод имеются две универсальные потенциал-задающие системы:

- 1) кислород и сера;
- 2) железо и органические вещества, водород, азот [Крайнов и др., 1988].

Как видно из представленного выше примера, гидрогеологическая система содержит в достаточно высоких концентрациях серу, железо, органические вещества. Изменение значения рН  $\pm(0.01)$  ведет к изменению количественного и качественного химического состава подземных вод, а также окислительно-восстановительных условий.

Таблица 1.3 - Сравнение состава модельных растворов при измеренных и расчетных величинах Eh

Eh, мВ	Скв.2		Скв.4	
	измеренный	расчетный	измеренный	расчетный
	+206	-100	+220	-87
pH	6.14	6.13	5.90	5.89
Ca <sup>+2</sup>	38.51	39.35	50.69	56.17
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	1.99	1.87	3.25	3.13
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	24.42	21.73	68.95	64.07
Fe <sup>+2</sup>	38.82	39.46	91.17	93.12
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	15.14	13.41	70.13	64.84
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.58E-07	6.66E-13	2.15E-06	5.62E-12
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	8.00E-05	2.02E-10	7.26E-05	1.85E-10
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.65E-07	6.68E-13	1.45E-07	3.69E-13
Fe <sup>+3</sup>	1.15E-08	3.73E-14	4.83E-08	1.49E-13
FeOH <sup>+2</sup>	3.66E-05	1.04E-10	9.12E-05	2.55E-10
FeO <sup>+</sup>	5.70E-03	1.50E-08	8.48E-03	2.22E-08
HFeO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	8.08E-04	2.04E-09	7.32E-04	1.86E-09
FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	9.30E-08	2.35E-13	5.08E-08	1.29E-13
FeCHO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0	2.43E-08	0	7.00E-08
Mg <sup>+2</sup>	23.05	23.67	38.67	39.91
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	4.30E-03	3.90E-03	4.95E-03	4.64E-03
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	27.67	24.76	92.31	86.27
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	173.04	178.37	351.55	363.16
H <sub>2</sub> S	0	1.19E-03	0	7.36E-03
HS <sup>-</sup>	0	8.16E-05	0	3.01E-04
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	3.47E-10	0	1.28E-09
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0	3.25E-08	0	4.12E-07
HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	8.98E-13	0	1.96E-11
CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0	7.77E-11	0	1.63E-10
H <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0	1.45E-09	0	1.53E-09
HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	1.85E-07	1.70E-18	2.26E-07
H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0	8.06E-10	0	1.69E-09
CO <sup>0</sup>	0	7.09E-13	0	1.50E-12

Таким образом, с помощью физико-химического моделирования показано, что природные состояния многих элементов в подземных водах не соответствуют форме выражения химического анализа этих вод. Определение истинных форм элементов необходимо для изучения общих теоретических вопросов формирования химического состава подземных вод и, в частности, конкретных вопросов формирования состава железистых подземных вод, что особенно важно для вод, имеющих бальнеологическое значение [Бородулина, Мазухина, 2008].



### 1.1.9. Система «атмосфера - вода - углерод»

Углероду, как в природе, так и в моделировании многих природных систем, отведена особая роль. Как уже показано выше, углерод используется в системе «вода - атмосфера» для построения физико-химических моделей природных вод.

Метод насыщения системы углеродом - «углеродное титрование» - довольно часто применяется в моделировании различных систем. Он основан на идее Р. Гаррелса (1975) о возможности воссоздать обратную картину химической эволюции Земли путем удаления кислорода из современной системы «океан - атмосфера - литосфера», что впоследствии нашло применение в работах [Кашик, Карпов, 1980; Дроздовская, 1983а, б, в, 1990; Kulik, Harf, 1993; Мазухина, Моисеенко, 2000] и других авторов.

В нашем примере в системе «вода - атмосфера» степень взаимодействия углерода отражает просто содержание углерода. В работах А.А. Дроздовской (1983, а, б, в; 1990) «степень протекания процесса  $p_v$ » является временной координатой в системе «океан-атмосфера-литосфера». По данным моделирования в зависимости от содержания в системе кислорода выделяются 5 этапов эволюции, сопоставимых с определенными эпохами развития Земли. Окислительный этап отнесен к современному состоянию, восстановительный - к архею и т.д.

В природе резкие «всплески» содержания углекислоты могут быть вызваны усилением вулканической деятельности. Кроме того, интенсивное горение органики снижает парциальное давление кислорода. Наблюдения за современными почвами показали, что в них больше углекислого газа, чем в атмосфере, что связано с дыханием растений и процессами разложения органического вещества [Казанский, 1983].

Рассмотренная система «вода - атмосфера» довольно часто используется в моделировании для формирования метеорных вод, насыщенных к атмосфере [Карпов, 1981; Копейкин, 1988; Дроздовская, 1983а, б, в, 1990; Авченко и др., 1999] и т.д. Понятно, что присутствие в атмосфере серы, хлора, фтора скажется на

значениях рН и агрессивности сформировавшихся вод.

Наряду с этим роль углерода в моделировании претерпела качественное и количественное изменение, поскольку он является вездесущим и активным участником многообразных превращений, которые происходят на поверхности и в недрах Земли. В последние три десятилетия благодаря использованию термодинамического моделирования достигнуто более глубокое понимание и объяснение процессов, которые связаны с физико-химическим взаимодействием в основополагающей для земной коры системе «вода - порода - газ - органическое вещество».

К одному из наиболее важных результатов этой области науки относится формулирование [Helgeson et al, 1993] и развитие [Price and DeWitt, 2001] концепции гидролитического диспропорционирования органического вещества - «hydrolytic disproportionation of organic matter» (HDOM). Гидролитическое диспропорционирование - это химическое взаимодействие органического вещества с водой, в процессе которого вода является одновременно и окислителем, и восстановителем с образованием органических компонентов различной степени окисления углерода на пути к полному термодинамическому равновесию с конечными продуктами  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{(\text{ТВ})}$ . Образование значительного количества органических кислот - ключевая идея концепции HDOM. Согласно Хелгесону и его соавторам [Helgeson et al, 1993], диспропорционирование происходит таким образом, что реакции окисления в системе С-О-Н сбалансированы по степени окисления углерода реакциями восстановления. Если в условиях полного термодинамического равновесия часть компонентов, содержащих С, будут окислены до  $\text{C}^{4+}$  (карбонаты), то другая часть будет восстановлена до  $\text{C}^{4-}$  (метан).

В развитии концепции HDOM [Павлов и др., 2006, 2008; Мазухина, Сандимиров, 2005] установлена весьма характерная особенность процесса окисления-восстановления углерода в системе «углерод - водный раствор - газ». Независимо от формы существования углерода в процессе его взаимодействия с водой, он расщепляется по степеням окисления - восстановления. Твердый

углерод или уксусная кислота перераспределяется на две равные (по количеству молей) части: на зависимые компоненты с углеродом, имеющим степень окисления +4 и -4. Этот баланс относится, в целом, к системе «углерод - водный раствор - газ». Поэтому, если рассматривается взаимодействие в рамках этой системы, следует принимать во внимание фактор межфазового распределения углерода со степенью окисления +4 и -4. Углерод в виде слабо растворимого в воде метана со степенью окисления -4 будет концентрироваться в газовой фазе, а углерод со степенью окисления +4 будет накапливаться в водном растворе в виде карбонатных соединений. В результате этого водный раствор становится преимущественно карбонатным, а газовая фаза - метановой.

Установлено, что реакции окисления - восстановления протекают более медленно по сравнению с ионными, не сопровождающимися изменением валентности участвующих в них элементов [Рафальский, 1978, 1993]. Принимая во внимание это обстоятельство, схему взаимодействия в системе «углерод - вода - газ» можно детализировать. Предлагается трёхстадийная схема процесса взаимодействия углерода с водой: 1) образование карбоновых кислот, главным образом, уксусной кислоты; 2) достижение полного внутрифазового метастабильного равновесия между метаном, карбонатными и карбоновыми компонентами в водном растворе; 3) полное термодинамическое равновесие в подсистеме «водный раствор - газ». Выделение трех стадий - идеализация процесса. В реальных условиях они протекают одновременно, но с различной скоростью. Установлено, что период полураспада уксусной кислоты при 50°C равен 66 годам, поэтому метастабильная устойчивость промежуточных соединений углерода является одним из важнейших факторов, управляющих физико-химическими процессами в природных водах. За те временные интервалы, в течение которых происходит необратимый распад этих метастабильных комплексов, они «успевают» существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системах «водный раствор - газ - минералы - углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных (Al, Si, Ca, F) и других элементов в зонах выветривания [Павлов и др., 2006,

2008].

### **Процессы деградации органического вещества (нефти) в природных водах**

Многие поколения ученых работали над разрешением этой проблемы. Вначале это было описательное, качественное изучение процессов растворения, деградации углеродсодержащих веществ. По мере развития термодинамики геохимических процессов более детально стали изучать внутреннюю сущность химических процессов, прежде всего, те явления, которые лежат в их основе. Применение термодинамики позволило языком математики выразить закономерность геохимических процессов, объяснив многое, казавшееся ранее не ясным. Это новое направление получило развитие в работах ряда зарубежных (Дж. Гиббс, Р.М. Гаррелс, Г. Хельгесон) и отечественных (Д.С. Коржинский, И.К. Карпов, С.Л. Шварцев, Э.Б. Чекалюк) ученых. В настоящее время в геологических и геоэкологических исследованиях наиболее активно используются методы равновесной термодинамики. Прежде чем приступить к исследованию химических процессов преобразования нефти и нефтеподобных веществ в природных водах с помощью термодинамического анализа, необходимо не только описать возможности, ограничения этого метода, детально изложив требования, предъявляемые к физико-химическому моделированию, но и с исчерпывающей научной строгостью установить значение, соизмеримость и взаимосогласованность механических, кинетических и физико-химических процессов, протекающих на контакте нефть - вода. Совершенно очевидно, что далеко не все из названных факторов строго подчиняются законам термодинамики.

Нефть - сложная, многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и ряда металлов. С момента взаимодействия нефти и ее продуктов с водным раствором развивается сложнейшая картина их превращений, ход, длительность и результаты которых зависят как от состава и

свойств нефти, так и от условий окружающей среды.

На первом этапе взаимодействия нефти с водными растворами происходит перераспределение составляющих нефть соединений между фазами. Из сложной смеси жидких углеводородов образуется газовая фаза, твердые углеродсодержащие соединения, а также компоненты, существующие в водном растворе в ионной форме. Это определяется физико-химическими свойствами самой нефти и условиями окружающей среды.

Выделим важнейшие механизмы преобразования углеводородов при попадании нефти в водные среды [Леонов, Пищальник, 2005].

**Перенос** - этот процесс, которым контролируется поведение разлитой на поверхности природных вод нефти. Определяющими факторами являются плотность, вязкость нефти и поверхностное натяжение, которое во многом зависит от состава воды. Обычно через 10 мин. после разлива 1 т нефти она распространяется в виде пленки (толщиной до 10 мм) на акватории в радиусе 50 м. Через несколько часов тонкая пленка (менее 1 мм) занимает площадь до 12 км<sup>2</sup> [Катаре, 1978]. Растекание сырой нефти приводит к быстрой потере летучих и водорастворимых компонентов. Со временем пленка нефти становится тоньше, при критической толщине (~0.1 мм) она разрывается, и ее фрагменты распространяются на обширных пространствах. Значительная часть нефти переходит в эмульгированную форму. Скорости процессов деградации нефти не велики, поэтому изначально нефть всегда существует в виде поверхностной пленки (слика). Существует мнение, что нефть и вода не смешиваются, нефть способна образовывать только эмульсии и пленки. Растворяются только присутствующие в нефти газы и соединения, способные взаимодействовать с азотом, хлором, кислородом, другими элементами и живыми организмами. Это неверно, нефть достаточно хорошо растворяется в морских и подземных водах, впрочем, вода тоже способна растворяться в нефти.

**Испарение.** В течение нескольких недель более 30% нефти испаряется. В слике увеличивается количество парафинов и смолистых компонентов (смола и асфальтенов), в результате чего скорость испарения резко снижается [Дронов,

1984].

Фракции нефти, имеющие точку кипения ниже 370°C, испаряются за несколько суток [Флудгейт, 1976]. Испарение низкомолекулярных алканов, циклоалканов и бензолов происходит особенно быстро (за нескольких часов). В первые сутки до 75% легких, 40% средних и 5% тяжелых фракций нефти испаряется и переходит в газовую фазу [Wang et al., 1994]. Полициклические ароматические углеводороды - антрацен и пирен (ПАУ) в газовую фазу не переходят: они остаются в слике, претерпевая сложную трансформацию: окисление и биodeградацию. Это приводит к образованию полярных, легкорастворимых соединений и твердых веществ.

**Растворение** - процесс, скорость которого определяется молекулярной структурой нефтяных углеводородов (НУ).

Как установлено, ароматические НУ легко растворяются в водных растворах. Нафтеновые НУ, напротив, практически не растворяются в воде. С возрастанием молекулярной массы растворимость углеводородов в воде независимо от их типа снижается. Поэтому водные растворы в первую очередь обогащаются низкомолекулярными ароматическими и алифатическими углеводородами. В растворенное состояние переходит примерно 1-3% (иногда до 15%) сырой нефти. Скорость перехода нефтяных углеводородов в растворенное состояние контролируется гидродинамическими и физико-химическими факторами окружающей среды. Содержание растворенных НУ достигает от 0.1 мг/л [Baker et. al., 1990] до 0.3-0.4 мг/л [Grahi-Nielsen, 1987]. Дальнейшее изменение нефти в водных растворах определяется процессами окисления, завершающимися образованием гидроперекисей, фенолов, карбоксильных кислот, кетонов, альдегидов, углекислоты и др. Следует отметить, что в зонах разливов тяжелой нефти с высоким содержанием нелетучих компонентов (например, нафтенов) образуются эмульсии (типа "вода в нефти"), содержащие от 30 до 80% воды. Такие эмульсии существуют в морской среде более 100 суток. Их устойчивость возрастает с понижением температуры воды. Однако в дальнейшем эти жидкие углеводороды агрегируются, формируя твердые смолоподобные образования.

Обычно на их формирование расходуется 5-10% разлитой нефти. Твердые агрегаты формируются также из асфальтенов и других высокомолекулярных соединений тяжелых фракций нефти.

**Микробиологическое разложение.** Известно около 100 видов бактерий и грибов, способных использовать нефть в качестве субстрата для роста и развития. Соединения парафинового ряда (в сравнении с ароматическими и нафтеновыми углеводородами) легче потребляются микроорганизмами. Усложнение молекулярной структуры НУ и увеличение числа атомов углерода приводит к тому, что скорость их микробиологической деструкции уменьшается. Например, скорость биодegradации антрацена и бенз(а)пирена в десятки и сотни раз ниже, чем бензола [Богдашкина, 1988; Тинсли, 1982]. Интенсивность биохимического воздействия определяется температурой, содержанием кислорода, рН и минерализацией воды. Легче всего потребляются алканы и ароматические углеводороды; циклоалканы и полиароматические углеводороды окисляются живыми микроорганизмами значительно медленнее. Смолы и асфальтены практически не потребляются живым веществом [Шапоренко, 1997; Atlas, 1972, 1993].

**Седиментация.** В зонах природных вод, главным образом, в прибрежной зоне и на мелководье, где происходит активное перемешивание водных масс, до 10-30% нефтяных углеводородов сорбируется на взвеси и осаждаются на дно. На больших глубинах седиментация происходит крайне медленно (исключение - тяжелые нефти). Аккумулированные в толще донных отложений тяжелые фракции нефти устойчивы и сохраняются многие месяцы. В работе В.В. Батояна [1981] приведены результаты эксперимента по определению скорости разложения нефтяных пленок в пресных водах. Было установлено, что быстрее всего поверхность водоема очищается от нефти во время дождя, когда разбиваются слики и большая часть нефти опускается в толщу воды или на дно. Однако потопленная нефть со временем вновь поднимается на поверхность. Это указывает, что подобная циркуляция нефти между дном и поверхностью происходит и в природе. Также отмечена способность нефти накапливаться в

донных осадках. Сделано предположение о возможности очищения сильно загрязненного водоема в умеренной зоне в летний период в течение 1-2 месяца.

Вышеизложенные данные свидетельствуют о том, что формирование физико-химических моделей, способных объективно описывать сложные гидрогеохимические процессы, требует критически осмысленного подбора исходных данных. Динамические равновесия, устанавливающиеся в системе «нефть - вода», далеко не всегда определяются исключительно химическими процессами. Поэтому исключить из физико-химической модели такие процессы, как испарение и биотрансформация органических веществ, механическая миграция эмульсий, седиментация органики, вызванная осаждением минеральных веществ, невозможно. Следовательно, термодинамическая система «нефть - вода» должна быть подразделена на неравновесно взаимодействующие между собой системы-резервуары. Количество таких систем-резервуаров, их размеры, фазовый и компонентный состав определяются геолого-геохимическими, экологическими и другими особенностями моделируемых систем, в первую очередь, количеством и составом нефти, объемом, температурой и давлением природных вод, количеством и составом атмосферы или любой другой газовой фазы, с которой взаимодействует водный раствор и система, состоящая преимущественно из твердых фаз - морских или пресноводных осадков.

В работе [Чудненко и др., 2008] предпринята попытка реконструкции в самом общем виде основных этапов взаимодействия нефти с водными растворами и выявления факторов, которые контролируют существование метастабильно устойчивых продуктов этого взаимодействия.

Попавшая в поверхностные воды нефть не смешивается с водой, а образует тонкую пленку (слик) и интенсивно испаряется. Потери в легких нефтях могут достигать до 30 мас. %.

Легкие углеводороды (обычно алканы и арены) - те, которые в силу своих физических свойств не испаряются, могут частично раствориться. Обычно количество нефтяных углеводородов, которое может перейти в раствор, не превышает 10-12 мас. % от общей массы разлитой нефти. Это объясняется тем,



что тяжелые углеводороды плохо растворимы в природных водах. Таким образом, на первом (физическом) этапе взаимодействия «нефть - вода» параметрами, контролирующими состояние системы, являются температура, давление и компонентный состав нефти.

Следующим этапом преобразования нефти в водном растворе является гидролитическое диспропорционирование. На границе раздела фазы «нефть - вода» нефтяные углеводороды преобразуются под воздействием воды в более легкие углеводороды и карбоновые кислоты и другие растворимые кислородсодержащие компоненты, окисляясь, в конечном итоге, до  $\text{CO}_2$ . Таким образом, в условиях поверхностных вод в полном термодинамическом равновесии устойчиво существуют  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и твердые смолистые и асфальтоподобные вещества, накапливающиеся в донных осадках. Существование в водном растворе жирных карбоновых кислот, метастабильно равновесных с нефтяными углеводородами, контролируется парциальным давлением (летучестью) углекислого газа и кислорода. Следовательно, в условиях донных отложений углеводороды и продукты их гидролитического окисления распадаются на термодинамически равновесные конечные продукты: метан, воду, углекислоту, твердые углеродсодержащие компоненты (смолы, битумы, асфальтены).

Поэтому прежде чем исследовать с помощью равновесной термодинамики процессы деградации нефти, необходимо разработать ряд методических приемов, позволяющих рассчитывать метастабильные равновесия, устанавливающиеся при взаимодействии газов (Г), жидких углеводородов (УВ), водных растворов (Р), твердых углеродсодержащих фаз (УФ). Ключевыми положениями новой методологии являются:

1. Физико-химический процесс взаимодействия Г-УВ-Р-УФ моделируется как совокупность частично автономных систем, химически взаимодействующих друг с другом. Вся совокупность рассматривается как единый физико-химический объект - мегасистема.

2. Системы и вся мегасистема в целом метастабильны.

3. Выделенные системы отличаются по уровню метастабильности. Наиболее метастабильной является система, представленная жидкими углеводородами.

4. В системах УВ и Р реализуются условия внутригруппового и межгруппового метастабильного равновесия, которые сводятся к тому, что неравновесные в условиях земной поверхности жидкие углеводороды не успевают диспропорционировать до легких, так как этот процесс заторможен, а их окисление лимитируется парциальными давлениями кислорода и углекислого газа. Гидролитическое окисление растворенных форм нефтяных углеводородов до равновесных в данных условиях ( $\text{CO}_2$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) также ограничено количеством свободного кислорода и парциальным давлением  $\text{CO}_2$ .

На основе вышеизложенного рассмотрим физико-химическую модель преобразования нефти в результате взаимодействия с морской водой. Обобщенная схема модели, состоящей из пяти взаимодействующих резервуаров, представлена на рисунке 1.2.

*Первый резервуар* представляет атмосферу, которую можно рассматривать как внешнюю среду, по отношению к которой открыты другие резервуары.

Предполагается, что под воздействием других систем этот резервуар не меняет своего состава, но, напротив, устанавливает в открытых по отношению к нему системах равновесие. Этот резервуар термодинамически равновесен. Никаких ограничений на содержание зависимых компонентов или фазовый состав не вводится.

*Второй резервуар* - это морская (озерная) вода. Включает водный раствор, в котором наряду с нефтяными углеводородами присутствуют карбоновые кислоты. Кроме того, в этой системе возможно существование газовой фазы (атмосферных газов и легких углеводородов), растворенных органических и неорганических компонентов, а также взвешенных твердых минеральных и органических веществ.

*Третий резервуар* представляет нефть, существующую в виде пленки на водной поверхности или эмульсии. Система, представленная тремя фазами: жидкими углеводородами, газами и твердой фазой (реститом), метастабильна. Из

списка зависимых компонентов фазы жидких углеводородов исключены растворенные в нефти легкие алканы до  $C_5$ , а набор газов в резервуаре ограничен компонентами с углеродным числом до  $C_8$ , способными свободно испаряться в условиях земной поверхности.

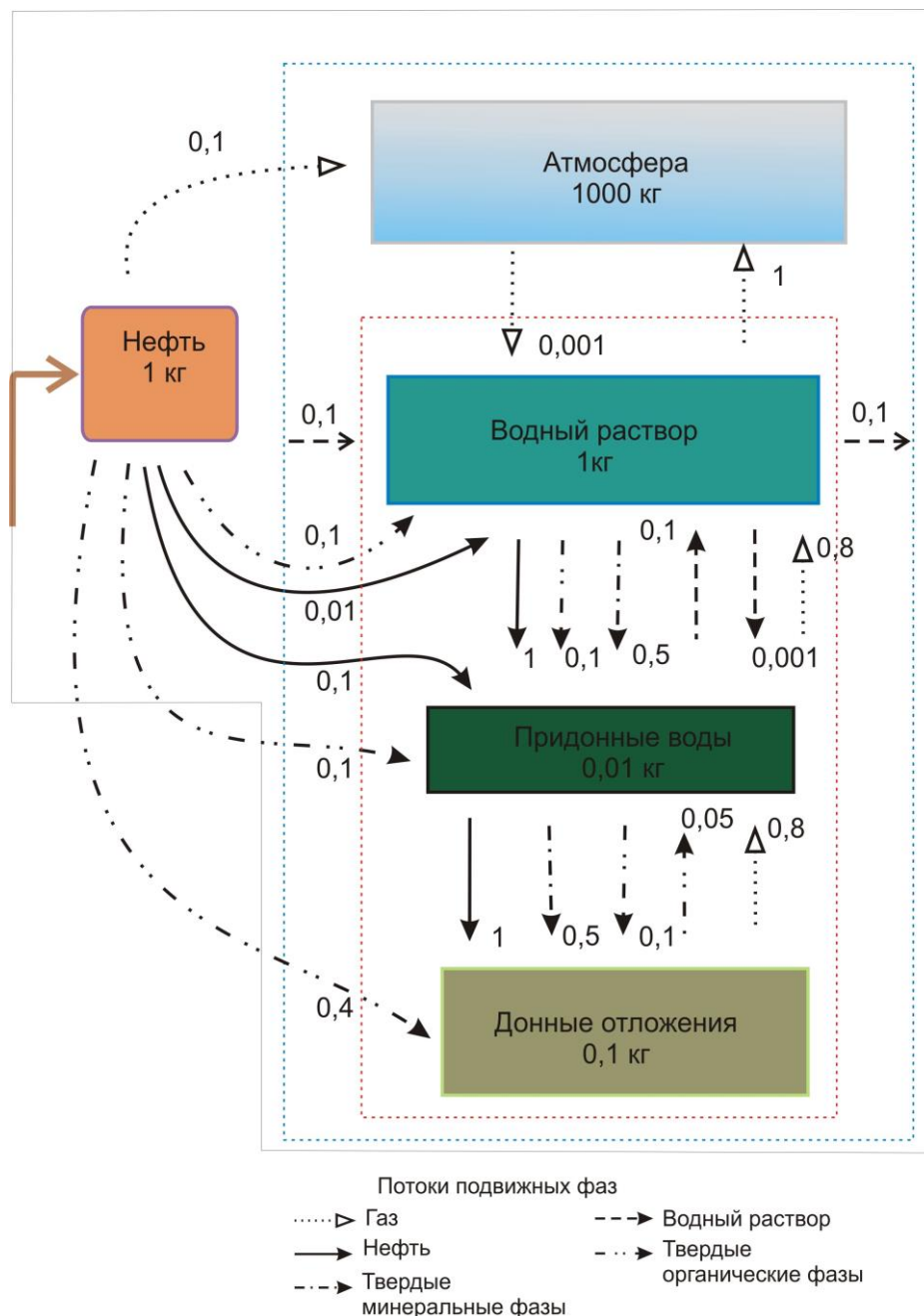


Рисунок 1.2 - Схема сопряжения пяти систем в мегасистеме потоками из пяти групп подвижных фаз. Числа у стрелок показывают, какая часть группы подвижных фаз переходит из резервуара в резервуар за один временной интервал.

*Четвертый резервуар* представляет собой придонную воду, находящуюся в метастабильном равновесии с поверхностной водой и донными отложениями. Включает углеводородные газы с возможностью образования твердого осадка из твердых углеводородов и минеральных фаз, поступающих в него вместе со взвешенными веществами.

*Пятый резервуар* представляет донные отложения, представленные алюмосиликатами, карбонатами и другими минеральными и органическими соединениями.

Применение разработанного подхода, позволило исследовать состояние оз. Большой Вудъявр после экологической катастрофы 1930-х гг. [Мазухина, Маслобоев, Чудненко и др., 2009], установить особенности взаимодействия нефть-вода в морских и пресных водах [Калинников, Мазухина, Маслобоев и др., 2013], определить физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива [Калинников, Мазухина, Мааксимова и др., 2014].

## **1.2. Методы исследования**

Стремительное совершенствование вычислительной техники, ее постепенная возрастающая мощь, быстроедействие и доступность порождает новые перспективы в термодинамическом моделировании [Карпов и др., 1999; Чудненко, 2007]. Существуют два подхода к решению этой проблемы. Первый основан на формализме стехиометрических уравнений реакций и констант их равновесия - расчет по реакциям, второй - на постановке задач химического равновесия как задач выпуклого программирования - метод минимизации. В России наиболее известны программные продукты, основанные на минимизации свободной энергии Гиббса: NCh (GIBBS) Ю.А. Шварова, МГУ, г. Москва [Шваров, 1999] и «Селектор» И.К. Карпова с соавторами, Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск [Карпов, 1981; Чудненко, 2007]. Первые версии программного комплекса «Селектор» были разработаны в начале 1970-х гг. в виде расчетного

модуля для универсальных ЭВМ типа БЭСМ [Казьмин и др., 1975; Карпов, 1981] и до 1987 г. основывались на модификации алгоритма наискорейшего спуска. Позднее вычислительное ядро было заменено намного более эффективным и устойчивым алгоритмом метода внутренних точек [МВТ], появились первые интегрированные базы термодинамических данных. В настоящее время в «Селекторе» используется модификация этого метода [МВТ-2], позволяющая получить сверхточные результаты расчетов, имеются представительные базы данных термодинамических характеристик веществ и программные средства управления, автоматизировано создание новых физико-химических моделей, встроен механизм обработки и визуализации расчетных данных, позволяющий ускорить процесс интерпретации результатов моделирования [Чудненко, 2010].

За рубежом доминирует применение метода констант равновесия, причем часто последние вводятся по данным экспериментальных исследований, а не рассчитываются на основе справочных термодинамических параметров [Геологическая эволюция..., 2005, т. 1. с. 204]. Такие программы до сих пор широко используются в различных приложениях, и их создание не прекращается [Карпов и др., 1995; Крайнов, 1993; Геологическая эволюция..., 2005, т. 1, с. 204-205].

В работе [Геологическая эволюция..., 2005, т. 1., гл. 6] представлен обзор методов компьютерного моделирования в системе «вода - порода». Рассмотрены не только отечественные программы моделирования природных систем, но и зарубежные аналоги, оценены их достоинства и недостатки. Возможности термодинамического моделирования в формулировке выпуклого программирования подробно рассмотрены в работах И.К. Карпова с соавторами [Карпов, 1981; Чудненко, Карпов, 1990; Карпов и др., 1991; 1999], К.В. Чудненко (2007, 2010)] и др.

В России Селектор и HCh являются наиболее универсальными программными комплексами, которые позволяют моделировать динамические процессы, протекающие в системах "вода-порода—газы", используя метод проточного ступенчатого реактора [Рыженко, Рябенко, 2013]. В 2000 г. появилась программа

GEOCHEQ [Мироненко, Золотов, 2012], включающая кинетические характеристики указанных гидрогеохимических процессов.

### **1.2.1. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования**

Теоретические основы физико-химического моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс. Математически расчет многокомпонентных систем сводится к решению задачи выпуклого программирования, термодинамически - к нахождению минимума энергии Гиббса равновесной термодинамической системы. Под термодинамической мультисистемой понимают конечную совокупность фаз и составляющих их компонентов, которые могут находиться в равновесии друг с другом в данной, ограниченной области изменения температуры, давления и общего химического состава системы. Какие именно фазы и составляющие их компоненты и в каких количествах из этой совокупности будут представлять равновесный состав при данных фиксированных значениях температуры, давления и химического состава системы, априори неизвестно.

Главной задачей физико-химического моделирования является определение равновесного фазового и компонентного состава мультисистемы. Понятие «компонент» (зависимый компонент) обозначает вещество определенного химического состава. Стехиометрические единицы (независимые компоненты) - это стехиометрические составляющие, путем линейной комбинации которых с положительными коэффициентами могут быть получены составы всех компонентов и фаз. Возможный состав исследуемой системы определяется исходя из общих представлений в зависимости от характера решаемой задачи, и таким образом в исходные данные включаются ограничивающие условия.

Минимизация энергии Гиббса мультисистемы производится путем замены истинных значений энергии Гиббса образования веществ их относительными

значениями. Этот прием общеупотребим, однако, именно И.К. Карповым показана принципиальная возможность такой замены при решении задачи физико-химического моделирования как задачи выпуклого программирования. Доказательство выпуклости свободной энергии [функции Гиббса] и алгоритмы нахождения минимума изложены в работах [Карпов, 1981; Детковская, Карпов, 1984].

Пусть  $\phi$  - конечное множество фаз  $\phi = \{\alpha/1, \dots, \alpha, \dots, n(\phi)\}$ ,

где  $\alpha$  - фазовый индекс;  $X\alpha (\alpha \in \phi)$  - мольное количество  $\alpha$  - й фазы;  $L$  - множество компонентов мультисистемы;  $N$  - число независимых компонентов.

Функция свободной энергии в явном аналитическом виде в векторной форме имеет вид:

$$G(x) = \frac{g'x}{RT} + x' \ln \frac{x}{X} + x' \ln \gamma. \quad (1.1)$$

Здесь  $g'(x) = g_j \quad j \in L$  - вектор (штрих обозначает операцию транспонирования), элемент которого  $g_j$  является изобарно-изотермическим потенциалом 1 моля компонента  $j$  при температуре, давлении и соответствующем выборе стандартного состояния для коэффициента активности  $\gamma_j$  этого же компонента

$$(j \in L), x' = xj (j \in l\alpha, \alpha \in \phi; X\alpha = \sum xj, j \in l\alpha, \alpha \in \phi).$$

Действительные значения  $g_j$  неизвестны и не могут быть рассчитаны теоретически. В практических расчетах используют эмпирические функции, заменяющие значения  $g_j$ , и не влияющие на конечный результат (Карпов, 1981).

Из физических соображений мольные количества компонентов не могут быть отрицательными величинами:

$$x \geq 0; \quad (1.2)$$

$$x' = x_j (j \in l\alpha, \alpha \in \phi; X\alpha = \sum x_j, j \in l\alpha, \alpha \in \phi).$$

Систему уравнения баланса масс, в которую, если потребуется, вводится уравнение электронейтральности, запишем в виде:

$$Ax = b \quad (1.3)$$

где  $A = a_{ij} (i = 1, N; j = 1, L)$  матрица коэффициентов, показывающая число молей

стехиометрической единицы  $i$  в компоненте  $j$ ,  $b' = b_i (i=1, N)$  - вектор исходного химического состава системы, элемент которого  $b_i$ , есть число молей стехиометрической единицы  $i$  в системе.

Сформулируем в общем виде задачу физико-химического моделирования как задачу минимизации функции свободной энергии системы.

Существуют необходимые и достаточные условия для того, чтобы некоторая точка  $\hat{x}$  представляла решение задачи минимизации выпуклой функции (1.1) при ограничениях (1.2) и (1.3). В теории выпуклого программирования эти условия дает теорема Куна-Таккера, представляющая обобщение классического метода множителей Лагранжа для определения экстремума при наличии ограничивающих условий, содержащих не только равенства, но и неравенства. Критерии, которые дает теорема Куна-Таккера, выражаются через обобщенную функцию Лагранжа:

$$\Phi(x, y) = G(x) + u'(b - Ax), \quad (1.4)$$

где  $u = u_i (i=1, N)$  - вектор множителей Лагранжа;  $x' = x_j (j \in l\alpha, \alpha \in \phi)$ .

Функцию  $G(x)$  можно записать в виде:

$$G(x) = x'v. \quad (1.5)$$

Здесь  $v = v_j (j \in L)$  - вектор, элемент которого  $v_j$  является химическим потенциалом независимого компонента  $j$ , деленного на  $RT$ .

По принципу двойственности для разрешимых задач выполняется:

$$\min G(x) = \max \Phi(x, u) = \max (u'b), \quad (1.6)$$

Сравнивая это уравнение с (1.5), получаем,  $x'v = b'u$ .

Последнее выражение показывает, что  $u_i RT$  - химический потенциал стехиометрической единицы - независимого компонента системы и характеризует тот энергетический вклад, который вносит 1 моль стехиометрической единицы  $i$  в общую энергию системы.

Индивидуальные коэффициенты активности ионов и нейтральных компонентов водного раствора электролита рассчитываются по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля [Helgeson et al, 1981; Shock et



al., 1992].

### **1.2.2. Принцип частичного равновесия**

На принципе частичного равновесия, сформулированном П.Б. Бартоном [Barton, e.a., 1963], основано построение алгоритма расчета необратимой эволюции геохимических систем. Исходя из эмпирического обобщения в схеме взаимодействия «вода - горная порода» в качестве независимой координаты была взята степень протекания реакции «водный раствор - горная порода». В каждой точке этой независимой координаты необратимого процесса успевает установиться полное химическое равновесие в водном растворе с растворенными компонентами и выпадающими из него минералами. Геохимическая степень протекания интерпретировалась как пространственно-временная координата. В каждый дискретный отрезок времени, соответствующий определенному отрезку пути, в направлении которого просачивается раствор, выполняются условия равновесия в системе «водный раствор - растворенные в водном растворе компоненты - выпадающие из водного раствора минералы». Состав раствора и состав выпадающих минералов будет изменяться вдоль пространственно-временной координаты. Г. Хельгесон впервые показал, что, опираясь на принцип частичного равновесия и не выходя за пределы действия обычной равновесной термодинамики, можно численно получить физико-химические модели необратимой эволюции геохимических систем [Helgeson, 1968]. Независимо от его результатов И.К. Карповым (1971; 1972а; 1981) разработан подход к решению необратимых процессов минералообразования.

Используя принцип частичного равновесия, процесс необратимой эволюции системы (растворения) можно разделить на последовательные элементарные акты, на каждом из которых решается одна задача химического равновесия путем численной минимизации свободной энергии мультисистемы. Каждый  $i$ -й шаг моделируемого процесса будет иметь свое численное значение уравнения баланса масс и свой (локально-равновесный) парагенезис, включая водный раствор и газовую фазу.

Приведем общую схему. Введем условную величину  $v$ - степень протекания процесса, характеризующую изменение величины фазы  $X_\alpha$  или компонентов в системе элементарного этапа  $r$ , и величину  $\xi$  - показатель степени протекания процесса. Для удобства расчетов и графических построений, основание принято за 10, тогда  $\lg v = \xi$ . Пусть  $x^0$  - начальное количество молей неравновесной системы. Тогда  $r$ -ый шаг алгоритма в обобщенном виде можно представить следующими операциями:

$$1. v^{(r)} = v_\alpha \text{ или } v^{(r)} = 10^{-\xi}$$

Изменения степени протекания реакции может происходить по степенной зависимости:

$$\xi^{(r+1)} = \xi^{(r)} + \Delta\xi, \quad v^{r+1} = 10^{-\xi^{(r+1)}}$$

или линейной

$$v^{(r+1)} = v^{(r)} + \Delta v$$

$$2. b^{(r+1)} = A(x^0 v^{(r+1)})$$

С данным химическим составом решается задача химического равновесия минимизацией свободной энергии. Это решение характеризует условие частичного равновесия для необратимого в целом процесса, а совокупность таких решений - хронологическую или пространственную последовательность изменений, происходящих в системе, на пути к ее равновесию или эволюции.

Общую схему алгоритма можно детализировать в различных вариантах в зависимости от особенностей конкретных геохимических моделей. Из общей схемы видно, что различные варианты вычислительных процедур, построенных на его основе, будут отличаться способом получения векторов  $b^r$ . При этом особенности изменения вектора  $b^r$  в его последовательности и будут характерными особенностями необратимой эволюции изучаемой модели. Эта схема формирования  $b^r$  позволяет исследовать на компьютере разнообразный круг моделей необратимой эволюции геохимических систем [Карпов, 1981], в частности, привнос-вынос компонентов стока при изучении мегасистемы «стоки - озеро» или одного компонента ( $\text{CO}_2$ ) при построении моделей природных вод.

### 1.2.3 Открытые системы

Расширение феноменологической термодинамики неизбежно связано с введением новых допущений, предположений, представлений. Их обоснованность опирается на эмпирические обобщения, внутреннюю логику термодинамики и ее математический аппарат. Д.С. Коржинский (1957; 1969) впервые стал рассматривать природные термодинамические объекты на формационном уровне и на основе сформулированного им принципа дифференциальной подвижности компонентов осуществил переход от изучения отдельных минеральных парагенезисов к изучению их системности, иными словами, переход от моносистемной термодинамики к полисистемной. Им была показана необходимость изучения минеральной системы в контексте внешних взаимодействий - в условиях ее сосуществования со средой и другими минеральными системами.

Обычно в равновесной термодинамике открытые системы рассматриваются по отношению к окружающей среде - внешнему резервуару. Предполагается, что сама открытая система не оказывает никакого влияния на резервуар. Напротив, резервуар «устанавливает» равновесие в открытой системе, не меняя своего состава. Такие условия возникают объективно, когда возникает обмен веществом или энергией между двумя несоизмеримыми по величине объектами. В общем же случае структура открытых систем может быть значительно сложнее. Она не сводится к объединению только двух систем: собственно открытой и ее окружению, под которым подразумевается резервуар постоянного состава. Например, можно представить себе большой составной термодинамический объект, объединяющий несколько «равноправных» открытых систем, обмен веществом и энергией между которыми происходит так, что может одновременно изменяться состав каждой открытой системы.

Если равновесный состав такой системы относительно всех независимых компонентов известен, то независимо от того, открыта она или закрыта,

равновесное распределение ее зависимых компонентов рассчитывается по обычной, «закрытой» схеме. Открытая система рассматривается как закрытая, в которой известны мольные количества всех независимых компонентов [Карпов 1981; Карпов и др., 1991; Чудненко, 2010; Шваров, 1978].

Расчет равновесного состава открытых систем (или, по определению Д.С. Коржинского, систем с вполне подвижными компонентами) сводится к задаче минимизации потенциала Коржинского  $K(x)$  на множестве ограничений в виде линейных уравнений баланса масс для инертных компонентов системы. На практике расчеты равновесий можно проводить минимизацией потенциала Коржинского или Гиббса, поскольку в любом случае они приводят к одним и тем же результатам [Карпов, 1972б].

Важное следствие метода физико-химического моделирования - возможность постановки и решения обратных задач. Под обратными следует понимать задачи, обеспечивающие определение термодинамических характеристик индивидуальных веществ одной подсистемы по известному составу и термодинамическим свойствам другой подсистемы [Карпов, 1981]. В геохимических и петрологических исследованиях часто возникает необходимость расчета значений свободной энергии образования Гиббса соединений по их известным содержаниям в системе. Пусть, например, в данных условиях температуры и давления мы знаем аналитический состав водного раствора, равновесного с минеральным парагенезисом. Требуется определить свободную энергию образования Гиббса минералов этого парагенезиса. Предполагается, что стехиометрический состав минералов известен. Поскольку в равновесной системе «водный раствор - минералы» химический потенциал независимого компонента одинаков во всех фазах, то, рассчитав равновесие водного раствора, мы по численным значениям химических потенциалов независимых компонентов определим и свободную энергию образования Гиббса равновесных с водным раствором минералов [Карпов и др., 1996а, 2001а].

Двойственные решения, относящиеся к балансовому ограничению на заряд системы, дают возможность непосредственно вычислять окислительно -

восстановительный потенциал системы  $E_h$  без использования парциальных давлений кислорода или водорода и pH.

#### 1.2.4. Вычисление $E_h$

Постановка и решение задачи химического равновесия как задачи выпуклого программирования позволяет непосредственно определить окислительный потенциал системы по двойственному решению, связанному с балансовым ограничением на заряд системы. Обычно принимается, что система электронейтральна, т.е.  $b_e=0$ , где  $b_e$  независимый компонент вектора  $b$  и, относящийся к уравнению электронейтральности в системе уравнений (1.3). В общем случае равновесие может рассчитываться и в системах с фиксированным зарядом, то есть, когда  $b_e \neq 0$ .

Примем, что химический потенциал электрона как зависимого компонента в стандартных условиях  $T_r=T$  и  $P_r=1$  бар ( $T_r$  и  $P_r$  –отсчетные температура и давление) всегда равен нулю:

$$RTv_e^o \equiv 0,$$

где  $v_e^o$  - химический потенциал электрона как зависимого компонента в стандартных условиях.

Химический потенциал электрона как зависимого компонента в системе с заданным вектором  $b$ , одним из элементов которого является заряд системы  $b_e$ , с температурой  $T$  и давлением  $P$ , будет равен химическому потенциалу независимого компонента электрона, определяемого как двойственное решение, связанное с балансовым ограничением на заряд системы с множителем  $RT$ :

$$RTv_e = RTu_e,$$

где  $v_e$ - химический потенциал электрона как зависимого компонента;  $u_e$ - двойственное решение, связанное с уравнением электронейтральности. Изменение свободной энергии электрона в переходе от стандартного состояния  $T_r, P_r$  к условиям существования системы с заданными  $T, P$  и вектором  $b$  и будет равно:

$$RTu_e - RTv_e^0 = RTu_e - 0 = RTu_e$$

Последнее значение переведем в размерность окислительного потенциала системы:

$$RTu_e = EhF$$

где  $Eh$  – окислительный потенциал системы;  $F$ - число Фарадея.

Таким образом,

$$Eh = 0.000086Tu_e \text{ (В)} \quad (1.7)$$

Эта формула дает возможность непосредственно вычислять окислительный потенциал системы, не прибегая к более сложным соотношениям, связывающим  $Eh$  со значением  $pH$  и фугитивностью кислорода или водорода [Чудненко. 2010; Чудненко и др., 2000].

Таким образом,  $Eh$  является простой функцией температуры, давления и приведенного химического потенциала - электрона как двойственного решения, относящегося к балансовому ограничению на заряд системы.

В работе [Рыженко и др., 1996] отмечено, что, как правило, приведенные значения  $Eh$  и  $pH$  природных вод измерены при комнатной температуре и атмосферном давлении и далеко не всегда отвечают значениям этих характеристик при истинных температурах и давлениях существования этих вод в земной коре. Только с развитием методов термодинамического компьютерного моделирования стало возможным пересчитать измеренные в лаборатории величины  $Eh$  и  $pH$  на значения, которые были при  $T$ ,  $P$  существования вод в природе, и, главное, оценить характеристики системы «порода - вода» для условий, недоступных прямому исследованию.

### 1.2.5. Резервуарная динамика

Любой процесс в природе (так же как в технологической системе) – это модель взаимодействия нескольких сопряженных систем, объединенных в мегасистему. По крайней мере, взаимодействие отдельной системы со средой уже является простейшей моделью мегасистемы, состоящей из двух систем:

собственно системы плюс система окружающей среды. Поэтому у исследователя (геохимика, геолога, эколога) возникает проблема построения моделей мегасистем, эволюционирующих во времени, т.е. моделей процесса, например, в режиме последовательной смены событий в условных единицах времени.

Известны различные подходы к изучению явлений реального мира. Наиболее общие из них опираются на методы классической термодинамики, макрокинетики и методы неравновесной термодинамики, которая, как полагают, призвана объединить термодинамику и макрокинетику. В зависимости от типа задач и целей, стоящих перед исследователем, один и тот же процесс можно изучать с разных точек зрения. Эти подходы дополняют друг друга и символизируют единство научных методов исследования.

Как указано выше, эволюция мегасистемы во времени является моделью процесса. Если каждую систему в мегасистеме называть резервуаром, то динамику мегасистем можно называть резервуарной динамикой.

Программный комплекс «Селектор» - это принципиально новый программный продукт модульной конфигурации со встроенным блоком резервуарной динамики. С помощью гибкого динамического блока моделируются физико-химические процессы в совокупности взаимодействующих между собой систем - резервуаров по координатам времени и пространства. Системы в мегасистеме связаны прямыми и обратными потоками вещества и энергии. Эволюция мегасистемы управляется внешними факторами состояния окружающей среды - входными потоками вещества и/или энергии и их стоками. Исходными предпосылками такого объединения являются следующие положения:

- резервуары, из которых состоит мегасистема, характеризуются быстрым (относительно скоростей переноса вещества между ними) перемешиванием и достижением полного или частичного равновесия в пределах всего объема или выделения части объема. Резервуары и их выделенные части могут находиться при различных  $T$  и  $P$ ;
- массоперенос между резервуарами осуществляется в виде потоков

физически индивидуализированных фаз (жидкой, газообразной, твердой) и характеризуется для каждого потока константой скорости переноса, ее зависимости от массы резервуара-источника и состава на каждом шаге динамического процесса;

– внутри любого резервуара возможно производство или поглощение фаз либо массы отдельных независимых компонентов, а также изменение  $T, P$ -условий во времени, обусловленных как внешними, так и внутренними факторами (смешение, разогревание, изохорический нагрев) состояния в каждой системе (резервуаре);

– ограничения на изменения свободной энергии (или других термодинамических характеристик, например, энтропии и энтальпии) мегасистемы в процессе ее эволюции вводятся или не вводятся в зависимости от начальных директив имитационной модели. Потоки вещества и энергии, связывающие мегасистему с окружающей средой (с внешне управляющими параметрами), задают оптимальную магистраль ее эволюции, оказывают возмущающее воздействие.

Развертка физико-химической эволюции мегасистемы во времени представляется в виде последовательной цепи условий равновесия или частичного равновесия в термодинамической функциональной подсистеме в координатах кинетических и динамических управляющих факторов эволюции.

*Таким образом, в методе минимизации реализуется конструктивный подход - соединение и согласование методов равновесной термодинамики с кинетикой и динамикой физико-химических процессов.*

Перечислим те входные данные, с помощью которых формируются модели динамических мегасистем, исследуемые ПК «Селектор»:

1.  $n$  - число дискретных интервалов времени (число “единиц времени”) в реальных или относительных шкалах. Процесс эволюции динамических мегасистем начинается с “нулевого” (стартового) времени,  $t=0$ .

2.  $Q$  - число систем (резервуаров) в динамической системе. Внешняя среда обозначается нулевым резервуаром. У каждой системы в мегасистеме может быть



своя внешняя среда.

3.  $v(q,r)$  - степень протекания процесса в  $q$ -ой системе на  $r$ -том интервале времени. Обычно здесь имеются в виду процессы растворения, смешения, поступления вещества или энергии из окружающей среды, распада или разложения органики и т.п.

4.  $n(P)$  - число подвижных фаз - это то, что перемещается из одного резервуара в другой. Чаще всего это водная фаза с растворенными в ней компонентами. Водный поток может, кроме того содержать различные минеральные и органические взвеси. Другая распространенная группа подвижных фаз - газовая смесь вместе с пылевыми частицами.

5.  $B$  - матрица исходных составов систем мегасистемы по независимым компонентам

6.  $A_{qk}^p$  - матрица связей потоков “вход-выход”  $p$ -й группы фаз.

7. Составы входных и выходных потоков, дифференцированные по группам подвижных фаз в каждой системе на  $r$ -ом интервале времени.

Модельный образ динамики в пространстве задается соответствующей нумерацией сопряженных резервуаров в границах единой мегасистемы. Потоки движутся «по номерам» согласно принятому сценарию процесса. На каждом шаге (интервале времени) в многорезервуарной модели рассчитываются равновесные состояния в каждом из резервуаров согласно заданной схеме сопряжения и производится перераспределение вещества между резервуарами.

Такой режим последовательной смены событий позволяет имитировать время протекания процесса и изучать эволюцию мегасистемы в условных или абсолютных единицах времени.

Модель мегасистемы внутриконтинентального водоема (озера) можно представить несколькими сопряженными системами: атмосфера, поверхностные, глубинные и придонные воды, донные отложения с поровыми водами. Эти системы связаны между собой и внешней средой потоками вещества и энергии: континентальным стоком поверхностных, грунтовых и подземных вод, промышленными стоками, потоками аэрозолей, атмосферной пыли и т.д.

Компьютерные эксперименты проводятся по заранее составленному плану, который корректируется на основе анализа предыдущих результатов. Сравнивая решения нескольких прогонов имитационной модели, можно получить новую информацию о параметре и динамике мегасистемы во времени и пространстве в зависимости от изменения управляющих факторов эволюции. Включая в имитационную модель показатели эффективности: опорные и контрольные данные, такие как  $pH$ ,  $Eh$ , объем или масса отдельных систем, содержание минералов и т.п., получаем возможность оценивать влияние управляющих воздействий на устойчивость мегасистемы.

Сочетание физического и компьютерного экспериментов позволяет получить исследователю полное и более объемное представление о тех физико-химических параметрах, которые управляют процессом перераспределения вещества в мегасистемах.

При таком подходе структура имитационной модели динамической мегасистемы формируется по принципу простого конструктора - комбинированием из унифицированного набора базовых составных частей и директивных параметров. Пользователю предоставляется широкий выбор заранее незапрограммированных возможностей самостоятельного формирования разнообразных вариантов агрегированных систем и соединяющих их потоков в мегасистемы [Чудненко и др., 1999; Чудненко, 2010].

#### **1.2.6. Термодинамическое моделирование в условиях неопределенности**

Проблема моделирования в условиях неопределенности исходных данных является важнейшей задачей, в решении которой нуждаются все направления термодинамического моделирования на основе экстремальных принципов независимо от характера решаемых задач. Проблема преодоления неизбежной неопределенности входных данных в мировой геохимической науке, до сих пор связанной с разработкой методов и средств компьютерного моделирования, решалась путем статистической обработки совокупности решений, полученных в результате зондирования зоны неопределенности методами случайных

испытаний. Программным комплексом «Селектор» предложен принципиально другой подход - комбинация метода точечного сканирования исходной неопределенности и статистического анализа совокупности решений с игровыми методами принятия решений в условиях неопределенности, берущими начало с классической работы Р. Льюса и Х. Райфы [1961]. Неопределенность рассматривается как «злонамеренное» состояние «равнодушной» природы, и поэтому необходимо выбрать такие целенаправленные и организованные по четким правилам действия, которые минимизируют риск выбора недопустимых вариантов решений даже в условиях, когда предположение о вероятностном характере неопределенности входных данных является весьма проблематичным. Иначе говоря, относительно исходных данных имеются лишь априорные оценки в виде их принадлежности некоторым интервальным множествам [Чудненко, 2010].

### **Особенности предлагаемого подхода**

1. Влияние зоны неопределенности входных данных на результаты решения осуществляется путем отбора представительного множества сочетаний исходных данных, наиболее полно характеризующих возможные варианты решений. Ключевой операцией здесь является выбор ограниченного, но достаточного числа точек в непрерывном множестве возможных значений задаваемых параметров. Когда в одной задаче насчитываются десятки и сотни входных элементов неопределенности (изобарно-изотермические потенциалы и энтальпии образования, энтропии, объемы, коэффициенты активности и/или фугитивности, мольные количества независимых компонентов), их зондирование методом статистических испытаний Монте-Карло оказывается неудовлетворительным и неэффективным. Чтобы минимизировать число реализаций в одной задаче, использован метод отбора точек по равномерной сетке в единичном гиперкубе, размерность которого равна числу всех элементов неопределенности на входе. Метод основан на алгоритме Б.И. Белова (1973, 2002), который базируется на теории линейных кодов и предусматривает расположение точек в гиперкубе с выполнением следующих требований: узлы в гиперкубической сетке расположены на максимально возможном расстоянии друг

от друга, одна точка обязательно находится в центре гиперкуба, каждой точке соответствует симметричная по отношению к центру, значения координат во всех выбранных точках различны. Последнее свойство обеспечивает равномерное распределение отобранных точек по каждой координате в отдельности. Перенос отобранных точек из единичного гиперкуба в реальную область производится пропорционально каждому элементу неопределенности.

2. В качестве входных параметров с недетерминированными значениями рассматриваются отдельно и вместе: изобарно-изотермические потенциалы и энтальпии образования, энтропии, объемы, коэффициенты активности и/или фугитивности, мольные количества независимых компонентов, температура и давление.

3. Учитываются корреляционные связи между значениями входных величин.

4. Сопоставление вариантов решения наряду со статистическими характеристиками производится по общей схеме принятия решений в условиях неопределенности. Рассчитывается оценочная («платежная») матрица, в которой эффективность каждого варианта определяется по всем отобранным сочетаниям исходной информации. Это обеспечивает корректное сопоставление конкурирующих решений.

5. Имеющаяся независимая экспериментальная или геохимическая информация относительно равновесного компонентного состава, концентраций или активностей (рН, Eh, фугитивности газов и т.д.) может использоваться для фильтрации или «экранирования» выборки полученных вариантов решений в пространстве неопределенности.

6. Критериальной функцией оценочной матрицы является не минимальное значение термодинамического потенциала, а величина разницы между экстремальными значениями прямого и двойственного решений каждого варианта в одной задаче. Этот критерий, являющийся одним из неравенств системы условий Куна-Таккера - задачи химического равновесия в формулировке выпуклого программирования [Карпов, 1981], дает более содержательную

характеристику решений, чем величина по решению прямой задачи.

7. Выбор предпочтительных вариантов производится путем характерных оценок вариантов из «платежной» матрицы с помощью метода принятия решений в условиях неопределенности по критериям Лапласа, Вальда, Сэвиджа, Гурвица и др. [Чудненко, 2007; 2010].

Идеальным является, когда в ходе последовательного анализа выбирается один вариант решения, рекомендуемый как окончательный результат. Однако в общем случае моделирование в условиях неопределенности не предполагает обязательного получения единственного решения. В таких ситуациях выделяется несколько равноценных вариантов и производится более детальный анализ влияния детерминированных входных параметров с целью установления тех элементов неопределенности, которые вносят основной вклад в рассеивание результатов моделирования.

Постановка и решение задач в условиях неопределенности является незаменимым инструментом испытания на достоверность и надежность геохимических выводов и заключений, полученных термодинамическим моделированием с учетом реально существующей и неустранимой до конца неоднородности входной информации, позволяющими получать объективную оценку влияния неопределенности исходных данных на искомые параметры и выявлять устойчивость решений в зависимости от диапазонов вводимых или принятых погрешностей [Авченко и др., 2009].

## ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД В ПРЕДЕЛАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА

### 2.1. Геологические особенности Хибинского массива

Хибинский щелочной массив располагается в центральной части Кольского полуострова между двумя крупными, вытянутыми в меридиональном направлении озерами Имандра и Умбозеро. Хибинский массив - сложный многофазный массив центрального типа. В современном эрозионном срезе он имеет овальную форму, он граничит с севера и востока с гранито-гнейсами архея, с юга и запада - с протерозойскими эффузионно-осадочными породами свиты Имандра-Варзуга. На юго-востоке и северо-западе отмечаются более поздние осадочные породы, отнесенные условно к палеозою [Минеральные месторождения..., 1981; Минералы ..., 1937].

Характерной особенностью Хибинского массива, который занимает площадь, равную 1327 км<sup>2</sup>, является его кольцевое строение (рис. 2.1). Свыше 90% всей площади массива занято нефелиновыми сиенитами, главнейшими разновидностями которых являются хибиниты (внешнее разорванное кольцо) и фойяиты (ядро массива), представленные на рис.2.1, которые вместе составляют около 80% площади массива. Нефелиновые сиениты в среднем состоят из 40-60 % полевого шпата и 30-40% нефелина. В уртитах количество нефелина достигает 75-90%, в ийолитах содержится 50-60% нефелина [Икорский, 1967; Икорский и др., 1992]. Возраст массива, установленный по рубидий-строциевой изохроне, составляет  $365 \pm 13$  млн. лет [Когарко и др., 1983].

Фактически установленная вертикальная мощность интрузивных пород составляет около 3 км (от высшей точки рельефа +1208 м до отметки -1700 м по буровым скважинам). По данным сейсмического зондирования вертикальная мощность интрузивных пород массива достигает 12-15 км.

Из основных пород и рудообразующих минералов кристаллических пород

наибольший интерес в гидрогеологическом отношении вызывает нефелин, который в силу хорошей растворимости наиболее легко выщелачивается подземными водами, придавая им зачастую щелочную реакцию и обогащая их алюминием. Главным фактором, обуславливающим водоносность кристаллических пород, является их трещиноватость.

Трещиноватость пород была изучена в процессе геологических исследований [Хибинский..., 1972], а также геологической службой рудников [Отчет..., 1999]. Выделены следующие типы трещин:

- 1) контракционные трещины, частично выполненные минералами гидротермальной фазы (натролит, кальцит, сапонит);
- 2) тектонические трещины, выполненные молодыми жильными породами (мончикиты, луювриты и пегматиты);
- 3) зоны милонитизации малой мощности (до 10 см) и небольшой распространенности;
- 4) зоны разрушенных пород.

Контракционные трещины представлены преимущественно пологопадающими и наклонными, плохо выраженными и прерывистыми трещинами, имеющими ширину несколько миллиметров. Зоны разрушенных пород приурочены, как правило, к системе вертикальных и кругопадающих трещин с шириной раскрытия от 2-3 до 5-25 мм. В геологическом отношении они являются самыми молодыми образованиями Хибинского массива, секущими все разновидности нефелиновых пород и жильные образования. Границы зон разрушенных пород резкие и почти всегда представлены плоскостями трещин. Кристаллические породы большей части зон раздроблены и настолько сильно изменены, что представляют вязкую глиноподобную или рыхлую массу желто-коричневого цвета. Мощность этих зон колеблется в больших пределах и зависит от физических свойств вмещающих пород: в рудном теле она достигает 25 м, во вмещающих породах - до 3-4 м.

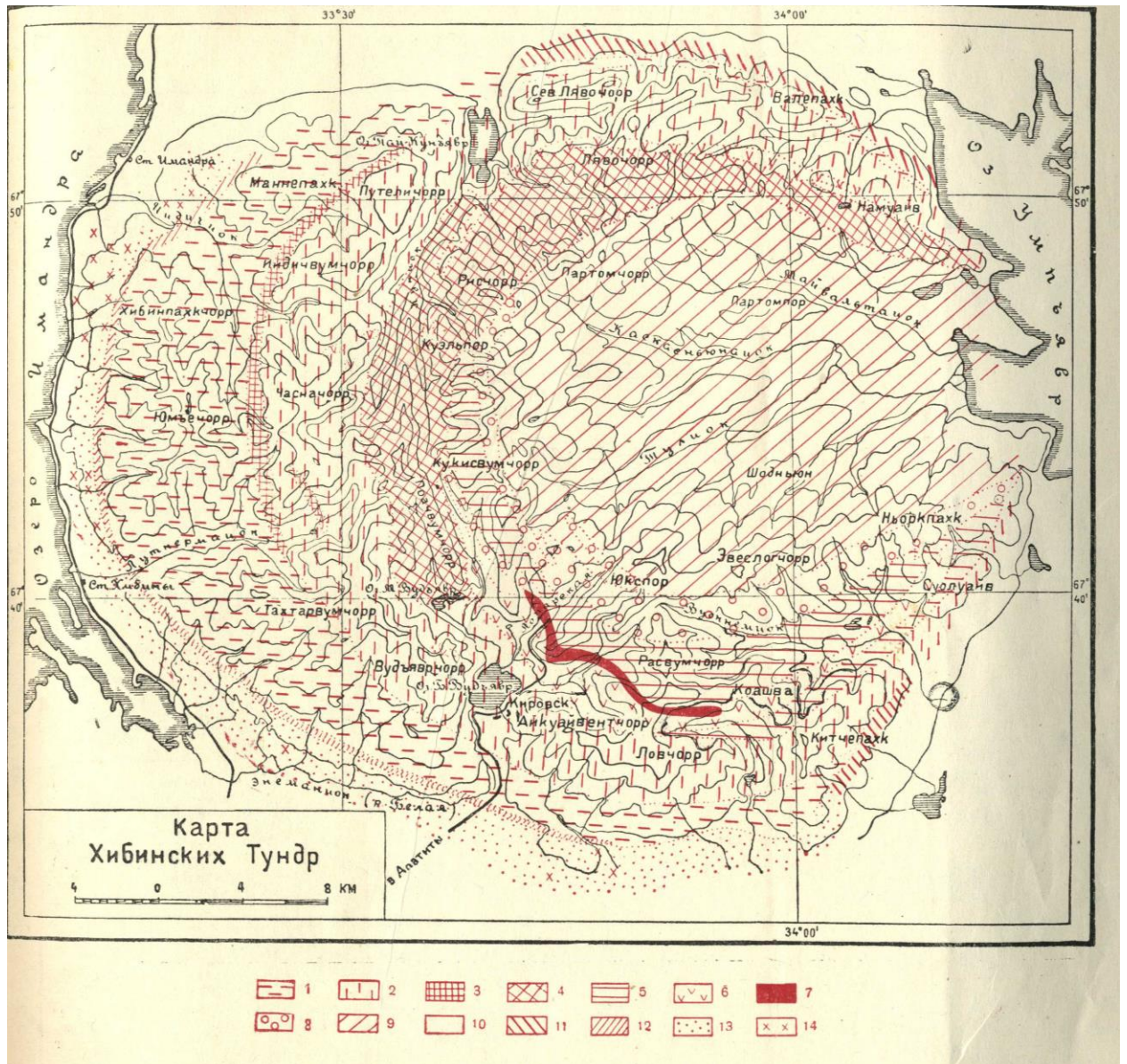


Рисунок 2.1 - Петрографическая карта Хибинских тундр [Минералы..., 1937]

1-хибиниты, 2- трахитоидные хибиниты, 3-нефелиновые порфиры и жильные породы, 4- пойкилотовый нефелиновый сиенит, 5- эгириновый среднезернистый нефелиновый сиенит, 6-иолиты и уртиты, 7- апатито-нефелиновые породы, 8- слюдяные и роговообманковые пойкилотовые нефелиновые сиениты, 9- фойяиты, 10- луавриты, 11- архейские гнейсы, 12- роговики, измененные осадки протерозоя, 13-зеленокаменные породы свиты Имандра-Варзуга, 14-имандриты, габбро-диабазы.

Зоны разрушенных пород представляют огромный интерес в гидрогеологическом отношении, так как наибольшая водоносность кристаллических пород приурочена к этим зонам; с ними также связано



заложение и развитие основной гидрографической сети района. При этом разрушенные породы служат хорошими аккумуляторами и проводниками подземных вод.

Кроме указанных тектонических нарушений, в районе работ широко распространены трещины современного выветривания и искусственные трещины, вызванные взрывными горными работами.

Благодаря большой распространенности на склонах гор, трещины выветривания являются основными путями фильтрации атмосферных осадков на глубину. В долинах, где трещины выветривания погребены слоем четвертичных отложений, они являются одновременно и аккумуляторами и проводниками подземных вод.

Многолетние исследования нефелиновых сиенитов позволили сделать вывод, что это особый тип породы, пересыщенный щелочными, летучими и редкими элементами [Хомяков, 1990], который отличается обилием минералов, растворимых в воде и легко изменяющихся в атмосферных условиях. Водорастворимые минералы - наиболее характерная группа, представленная в основном натриевыми солями слабых и средних кислот - карбонатами, силикатами, фосфатами и фторидами. Главным концентратором фосфора в Хибинском массиве являются минералы группы апатита, широко рассеянные в породах массива и составляющие его месторождения. Химический состав апатита Хибинского массива характеризуется высоким содержанием стронция и редкоземельных элементов. Состав летучих компонентов хибинского апатита, %: F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ≈0.011, CO<sub>2</sub> – до 0.11, S – до 0.04, а также NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, He, Ar. Фтор, хлор, углекислота, сера, водород в значительной мере участвуют в строении самой кристаллической решетки апатита, прочие компоненты присутствуют в газовых и газовой-жидких включениях или захвачены субмикроскопическими механическими дефектами [Костылева-Лабунцова и др., 1978б, с. 435]. Более поздние исследования указывают на необычный состав летучих компонентов, прежде всего из-за высокого содержания метана (в ассоциации с другими углеводородами), хлора и фтора, при подчиненной роли

CO<sub>2</sub> [Кривдик и др., 2007]. В породах Хибинского массива наряду с горючими газами углеводородного состава обнаружены углерод (самородный), дисперсные высокомолекулярные органические соединения (битумы). Графит (восточный склон г. Юкспор) образует сплошные тонкозернистые массы, небольшие листочки и розетки (до 1.5 см) в эгирин-полевошпатовой жиле. В массивных уртилах штольни «Материальная» графит обнаружен в виде мелкочешуйчатых включений (0.1 -1.5мм) в полевом шпате, нефелине, эгирине и сфене [Костылева-Лабунцова и др., 1978б, с. 351].

Битумы находятся в межминеральных порах пород, во включениях минералов и, по-видимому, в дефектах кристаллических решеток. Количество дисперсного углерода, оставшегося после извлечения битума, составляет 0.01-0.12%. При проведении детальных исследований углеводородной части битума в одном образце ийолита было установлено преобладание в нем парафиновых углеводородов с числом углеводородных атомов в цепи 29-31. Присутствуют также нафтеновые и ароматические углеводороды [Хибинский..., 1972].

Кроме указанных газов и веществ, в 1970-е гг. в Хибинском массиве установлены макропроявления углеродистых веществ. Они представлены разнообразной гаммой природных органических соединений, родственных основной линии битумообразования в нефтяном ряду: антроксолит, кериты (импсонит, альбертит), асфальтовые вещества [Костылева-Лабунцова, 1978б, с. 352-353]. Средняя концентрация углерода в породах Хибинского массива составляет 0.04 мас. % [Кухаренко и др., 1968; Чуканов и др., 2006].

Среди эндогенных минералов, содержащих Cl (0.2-2.15 %), F (0-0.26 %), наиболее распространены эвдиалиты [Костылева-Лабунцова и др., 1978б, с. 306-314], содалит- Cl (5.33-6.91%), S (0-0.77%) [там же, с. 64], биотит F (1-5.57 %), флогопит F (0.18-3.82) [там же с.102]. Виллиомит – характерный минерал Хибинского щелочного массива. Легко растворяется в воде. Химический состав хибинского виллиомита NaF почти отвечает теоретическому составу, %: Na-54.69,

F-45.06 [там же с. 399]. Растворимость виллиомита при  $t=20^{\circ}\text{C}$  составляет 42000 (мг/л),  $\text{CaF}_2$  при  $t=18^{\circ}\text{C}$  ~ 15 (мг/л) [Иванов, 1994, кн. 2, с. 265].

Известно, что воды, формирующиеся в полевошпатовых изверженных породах, содержат преимущественно  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , а также высокие концентрации кремнезема. Очевидным источником этих компонентов служат силикатные минералы, которые слагают изверженные породы и претерпевают химические превращения под воздействием просачивающихся сквозь них вод. Но лишь сравнительно недавно выяснено, что силикатные минералы принадлежат к категории быстро реагирующих фаз, контролирующих состав природных вод [Гаррелс, Маккензи, 1974].

Изучение процессов выветривания в породах показало, что формирование линейных зон выветривания во многом зависит от физико-химических особенностей среды, которые в свою очередь определяются минеральным составом окружающих пород, способностью отдельных минералов гидролизироваться в воде, характером дренирования пород и степенью их раздробленности. В крутопадающих линейных зонах скорость прохождения нисходящих поверхностных вод наибольшая, а pH растворов примерно 9. В пологопадающих зонах воды почти застойные и pH может достигать 11 [Дорфман, 1962, с. 151]. Гидролиз нефелина может приводить к очень высоким значениям pH, что сказывается на образовании гипергенных минералов в линейных зонах выветривания.

Установлено, что для каждого типа линейных зон выветривания характерна своя зональность, обусловленная стадийностью изменения минералов. В крутопадающих зонах сверху вниз наблюдаются: а) существенно гидрослюдистая зона с халцедоновидным кварцем, выделившимся из растворов близ дневной поверхности, и гетитом (гидрогетитом); б) зона бурой, окрашенной гидроокислами железа, гидрослюды с обохренным нонтронитом и анатазом по сфену; в) зона зеленоватой или розовой гидрослюды с реликтами пироксена и сфена (характерно сохранение текстуры исходной породы). В пологопадающих зонах по падению наблюдаются следующие зоны: а) монтмориллонитовая; б)

бейделлит - монтмориллонитовая; в) бейделлит - монтмориллонит - цеолитовая.

Процессы химического выветривания в Хибинах протекают и в настоящее время, но значительно менее интенсивно, чем в доледниковый период. Изменение некоторых минералов (нефелина, эвдиалита, лампрофиллита и др.) в доледниковый и современный периоды приводило к образованию одних и тех же продуктов выветривания, свойственных ранним стадиям развития линейных зон выветривания. Другие материалы, характерные для стадий более глубокого изменения, в продуктах современного выветривания не обнаружены. В то же время образующиеся в настоящее время сода, опал, криолит, натрофосфат и другие не установлены среди продуктов доледникового выветривания [Костылева-Лабунцова и др., 1978а, с. 208].

В широко известной книге С.И. Бенеславского [1974, с. 26] отмечено: «Гиббсит наблюдается летом после дождей на поверхностных выходах нефелиновых пород в Хибинах, Кольский полуостров». Это замечание указывает на скоротечность процесса гиббситизации. Геологи отмечают присутствие оксидов и гидрооксидов алюминия в Хибинском массиве (корунд, диаспор, гиббсит) [Костылева-Лабунцова и др., 1978б, с. 7] и считают гиббсит одним из характерных минералов линейной коры выветривания. Его обнаруживают в смеси с натролитом, гидронефелином и халцедоном.

В работах [Голованов, 1976; Бетехтин, 1951] показано, что нефелин легко подвергается химическим и физическим процессам, протекающим при выветривании. При этом обычными продуктами его изменения являются натролит, мусковит, парагонит [Дир и др., 1966. т. 4, с. 282].

В Геологическом институте КНЦ РАН была выполнена работа по созданию средней, так называемой, «генеральной пробы» Хибинского массива, составленной с учетом площадного распространения пород разных типов. Эта проба проанализирована в 27 лабораториях России (СССР) и зарубежных стран [Кухаренко и др., 1968]. Полученные данные хорошо согласуются между собой по содержанию главных петрогенных компонентов [Костылева-Лабунцова и др.,

1978а, с. 32].

Химический состав Хибинского массива [Кухаренко и др., 1968] после нормирования на 100%, отвечает составу (мас.%): SiO<sub>2</sub>- 53.116; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21.218; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.585; FeO- 1.577; MgO-0.649; CaO-1.797; Na<sub>2</sub>O-9.791; K<sub>2</sub>O-6.507; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0.288; MnO-0.18; TiO<sub>2</sub>-1.048; SrO-0,126; SO<sub>3</sub>-0.023; F-0.123; Cl-0.036; CO<sub>2</sub>-0.14; H<sub>2</sub>O-0.798.

## 2.2 Краткий физико-географический очерк

Климатические условия района в значительной степени связаны с рельефом и, в особенности, с высотой местности над уровнем моря.

Хибинские тундры представляют собой горный массив, окруженный кольцом низин и крупных озер (Имандра, Умбозеро), расположенных на высоте 130-150 м над уровнем моря. Хибинский массив резко выделяется своими высотами. При средней абсолютной высоте массива 900-1000 м отдельные вершины его достигают 1200 м (Часночорр 1191 м). Для рельефа Хибин характерны плоские высокие плато, рассеченные сложной системой глубоких долин и круто обрывающиеся к окружающим их низинам. Вершины многих долин нередко заканчиваются обширными ледниковыми цирками и карами с лежащим в них круглый год снегом. Отвесные, в несколько сотен метров высоты, обрывы окружают плоское дно ледниковых цирков. Многие долины перегорожены валами конечных морен, оставленными здесь глетчерами, спускающимися из ледниковых цирков.

Район исследования относится к приозерным низменностям озер Большой и Малый Вудъявр и долинам впадающих в озеро рек Вудъяврйок, Саамская, Юкспорйок. Резко возвышающиеся склоны гор Вудъяврчорр, Кукисвумчорр, Поачвумчорр, Юкспор и Айкуайвенчорр образуют вокруг приозерных низменностей озер Большой и Малый Вудъявр широкий амфитеатр с выходом на юг по долине р. Большой Белой. Приозерные низменности озер Малый и Большой Вудъявр имеют абсолютные отметки поверхности соответственно 340-360 и 312-320 м, межгорные долины рек Саамской. Юкспорйок и Вудъяврйок - 320-360 м.

Окружающие горные вершины имеют абсолютные отметки: 1022.1 м - г. Юкспор и 1143.1 м - г. Кукисвумчорр. Долины приозерных низменностей разделены моренным валом. Широкий конечно-моренный вал перегораживает долину р. Большой Белой ниже оз. Большой Вудъявр.

Характеристика климата приводится по данным следующих метеостанций:

«Апатитовая гора» (1930-1963) находилась в долине р. Саамской на отметке 360 м абс. высоты;

«Юкспор» (1939-1980), плато Юкспор на отметке 902 м абс. высоты;

«УДО-1» (1970-1990.) долина оз. Малый Вудъявр, отметка 380,5 м абс. высоты;

«Кировск» (1935-1988) долина р. Большая Белая (в районе аэропорта), абс. отметка 211 м, с 1989 г. перенесенная в другое место с абс. высотой 400 м;

«Центральная» (действует с 1962), г. Ловчорр, 1089 м абс. высоты.

«Хибины опытная станция» (1900-1984), устье р. Малая Белая, отметка 134 м абс. высоты;

«Апатиты» (1935-1978г.г.), г. Апатиты, 136 м. абс. высоты.

Климат Хибин на фоне всей области является аномальным. Хибинский массив, возвышаясь почти на 1000 м над окружающей его холмистой равниной, является естественным препятствием на пути воздушных масс. Вынужденное их поднятие при обтекании массива резко изменяет всю климатическую обстановку: температура воздуха понижается с высотой, удлиняется зима, усиливаются ветры, увеличивается облачность и количество атмосферных осадков. Сильно расчлененный рельеф Хибин обуславливает наличие на отдельных участках специфического микроклимата. Наблюдается, например, разница температур в зависимости от экспозиции склонов. Сдувание ветром снега с крутых склонов способствует более интенсивному колебанию температур.

Одним из основных элементов климата, косвенным образом влияющих на режим поверхностных и подземных вод, является температура воздуха.

По данным метеостанций (м/с) среднегодовая температура воздуха в долинах

изменяется от положительных величин (+3,1<sup>0</sup>С) до отрицательных (-3,19<sup>0</sup>С). Однако на плато преобладают в основном отрицательные температуры: от -3,2<sup>0</sup>С до -6,2<sup>0</sup>С (м/с «Центральная»). Отрицательными являются и многолетние среднегодовые температуры, составляя для долин -0,5<sup>0</sup>С (м/с «Апатитовая гора») и -1<sup>0</sup>С (м/с «Апатиты»); для плато -3,7<sup>0</sup>С (м/с «Юкспор») и -5,2<sup>0</sup>С (м/с «Центральная»).

Самым теплым в году является июль: в долинах среднемесячная температура воздуха составляет +12,9<sup>0</sup>С и +13,8<sup>0</sup>С (метеостанции «Апатитовая Гора», «Хибины опытная станция», «Кировск» и «Апатиты»); на плато +6,5<sup>0</sup>С, +8,9<sup>0</sup>С (метеостанции «Центральная» и «Юкспор»).

В наиболее холодные месяцы года (с декабря по март) в горах наблюдаются инверсии температур (повышение ее с высотой) и оттепели (до + 5-7<sup>0</sup>С), влияющие на состояние снежного покрова, гололед и выпадение изморози.

Средняя продолжительность безморозного периода для долин 85 дней (м/с «Апатиты») и 95 дней (м/с «Хибины опытная станция»); для плато 44 дня (м/с «Юкспор»).

Переходным месяцем от зимнего периода к лету для долин следует считать май, от осени к зиме - октябрь. Для более высоких участков отмечается запаздывание в переходе от зимы к лету и опережение от осени к зиме на 3-4 дня на каждые 100 м по высоте. Это ведет к разновременности подключения областей питания подземных вод, к затягиванию подъема и спада уровней поверхностных и подземных вод в весенне-летний период.

*Колебания температур является фактором, способствующим механической дезинтеграции пород и, по мнению А.Д. Арманда [1964, стр. 26-27], этот фактор играет большую роль в Хибинах.*

Хибинские тундры являются мощным конденсатором влаги при распределении атмосферных осадков. Существенное значение имеют расчлененность рельефа и высота местности. Наибольшее количество атмосферных осадков выпадает в горном районе и составляет 1465 мм (м/с «Центральная») и 1011 мм (м/с «УДО-1»), в предгорьях 882 мм (м/с «Юкспор») и

712 мм (м/с «Кировск»); в пределах прихлебинской равнины до 481 мм («Хибины опытная станция»).

В годовом цикле распределение осадков неравномерное. Наименьшее их количество выпадает в феврале-апреле, наибольшее в августе-октябре. В целом же за теплый период выпадает до 45% и более от годовой суммы осадков, что благоприятно сказывается на питании грунтовых вод. Следует также отметить, что большая часть осадков выпадает в виде обложных дождей, меньшая доля их приходится на ливневые осадки.

В зимнее время осадки выпадают, главным образом, в виде снега. Устойчивый снежный покров образуется в долинах в середине октября, а сходит в первых числах июня. В горах снежный покров устанавливается раньше и сходит позже на 3-4 дня на каждые 100 м по высоте.

Максимальная высота снежного покрова в долинах в апреле достигает 180 см, а на плато - до 350 см при средней высоте 70-90 см.

Запасы воды в снежном покрове при максимальной плотности снега 0,2 – 0,4 г/см<sup>3</sup> на равнинных участках, в среднем, составляют 100 – 160 мм, а в горах, при максимальной плотности 0,3 – 0,4 г/см<sup>3</sup>, в среднем, составляют 300 – 600 мм и больше. По данным м/с «Кировск» суммарный снежный запас воды составил в 1997 г. – 485 мм, в 1998 г. – 385 мм.

Значительное количество осадков и небольшое испарение (испарение с поверхности почвы менее 150 мм /год) создают высокое насыщение воздуха парами воды, которое в среднем равно 77%, а это, в свою очередь, сказывается на том, что более  $\frac{3}{4}$  всех дней в году (281) соответствуют дни с осадками (годовая продолжительность выпадения осадков для г. Кировска 4288 часов).

По данным метеостанции «Апатитовая гора», относительная влажность обуславливает до 100 дней с туманами, а по данным метеостанций «Юкспор» и «Центральная» - более 100 дней. В свою очередь, туманы определяют возможность значительной конденсации водяных паров непосредственно в грубообломочных отложениях.



В зимний период для района характерны сильные ветра со скоростью до 24-28 м/с в долинах, свыше 60 м/с - на плато г. Юкспор. Средняя скорость ветра по данным метеостанции «УДО-1» - 2.7 м/с; по данным «Юкспор» - 4.9 м/с и по данным «Центральная» - 7.1 м/с. Преобладающее направление - западное, однако местонахождение долин может их изменять.

Сильные зимние ветра в сочетании со снегопадами вызывают частые метели, которые способствуют накоплению снежных масс на краевых участках плато и склонах гор, вызывающих сход снежных лавин, характерных для Хибин.

Начало промерзания почво-грунтов в районе работ приходится на середину ноября, а полное оттаивание наступает в июне, в отдельных случаях в июле. Максимальная глубина промерзания в районе в среднем за многолетний период составляет 150 см.

Климат Хибин в целом крайне неустойчив и характеризуется продолжительной зимой, значительным количеством выпадающих осадков, незначительным испарением, высокой относительной влажностью воздуха, что способствует интенсивному питанию подземных вод в теплый период года (Отчет..., 1999).

По мнению А.Д. Арманда (1964), такой фактор, как обилие влаги, благоприятствует выветриванию горных пород.

### **2.3 Гидрогеологические условия**

Хибинский горный массив относится к Балтийскому гидрогеологическому массиву, который характеризуется широким развитием поровых грунтовых вод в четвертичных отложениях, трещинных грунтовых вод в зоне выветривания кристаллических пород и трещинно-жильных напорных вод тектонических трещин на глубине. Для всех типов вод характерны низкая температура и минерализация. Указанные критерии целиком относятся к Хибинскому горному массиву.

*Основными факторами, определяющими гидрогеологические условия*

района, являются следующие:

- 1) обособленное, резко возвышающееся над окружающей равниной, положение массива;
- 2) сильно расчлененный рельеф и глубоко врезанная речная сеть в пределах массива;
- 3) близкое взаимоположение областей питания и разгрузки подземных вод;
- 4) влажный климат с повышенным количеством атмосферных осадков, малым испарением и благоприятными условиями для конденсации влаги;
- 5) хорошая обнаженность кристаллических пород и развитая трещинная тектоника;
- 6) большая мощность четвертичных отложений в депрессиях кристаллического фундамента.

Все эти особенности, в сочетании с критериями, присущими Балтийскому гидрогеологическому массиву, в целом, позволяют охарактеризовать условия формирования подземных вод.

Все подземные воды принадлежат преимущественно зоне свободного водообмена, формирующегося под влиянием дренирующего воздействия речной сети и климатических факторов. К этой зоне относятся как порово-пластовые воды, приуроченные к четвертичным отложениям, так и трещинные (пластово-трещинные и трещинно-жильные) воды кристаллических пород.

По условиям питания площадь Хибинского массива можно разделить на три части:

а) области горно-вершинного яруса рельефа, являющиеся пограничными для района работ и характеризующиеся благоприятными условиями питания трещинных и трещинно-жильных вод за счет инфильтрации и конденсации вод атмосферных осадков (области основного питания подземных вод кристаллических пород);

б) области подчиненного питания трещинных и трещинно-жильных вод, приуроченных к крутым, зачастую обрывистым склонам горно-склонового яруса

рельефа, где атмосферные осадки, не успевая просачиваться в трещины, быстро стекают в долины в виде поверхностного стока;

в) области интенсивного питания вод четвертичных отложений долин и приозерных низменностей за счет атмосферных осадков, выпадающих непосредственно на площади развития четвертичных отложений, поверхностного стока со склонов гор и подтока трещинных вод со стороны бортов и ложа кристаллических пород долин.

Эти участки одновременно являются областями разгрузки подземных вод кристаллических пород и четвертичных отложений [Отчет..., 1999]. Разгрузка подземных вод кристаллических пород со всей площади водосбора происходит в естественную котловину оз. Большой Вудъявр за счет глубокого ее вреза в кристаллические породы. При этом происходит накопление подземных вод в четвертичных отложениях, заполняющих центральную часть низменности, так как разгрузка подземных вод за пределы Хибинского массива затруднена. Ей препятствует подковообразная структура Хибинского массива, контролируемая концентрической системой трещиноватости, и наличие более массивных кристаллических пород по внешней зоне (под конечно-моренным валом, на котором расположен г. Кировск).

Простирающиеся и преимущественная трещиноватость кристаллических пород имандра-варзугской серии протерозоя на контакте Хибинского массива также расположены в крест возможного движения подземных вод к области разгрузки. Они образуют препятствие на пути возможного движения подземных вод кристаллических пород в направлении к оз. Имандра.

Залегание уровней подземных вод в пределах района различно. В верховьях долин рек и ручьев подземные воды четвертичных отложений и кристаллических пород имеют общее зеркало и залегают на глубине 5-10 м от поверхности. По мере приближения к приозерным низменностям в связи с появлением в разрезе водоупорных слоев воды четвертичных отложений и кристаллических пород приобретают напор, безнапорными остаются только воды грунтового водоносного горизонта. Разница в уровнях для грунтового и напорного

водоносных горизонтов составляет 10-15 м.

**Четвертичные отложения.** В разделе четвертичных отложений описываемого участка разведки выделяются отложения верхнего звена (верхнеплейстоценовые) и современные (голоценовые). Верхнее звено представлено отложениями валдайского надгоризонта, который объединяет подпорожский, ленинградский и осташковский горизонты.

Верхнее - современное звено. Эти нерасчлененные ледниковые отложения -  $g_{III-IV}$  приурочены к склонам и понижениям в горных массивах, окружающих впадину оз. Малый Вудъявр, нижняя граница которых находится на абсолютных отметках 600-700 м. В зависимости от состава материнской породы, степени ее разрушенности и трещиноватости отложения могут быть представлены крупноглыбовыми россыпями, щебнистыми песками и супесями. Минеральный состав этих образований аналогичен составу сходных кристаллических пород, так как формирование их происходит в условиях физического выветривания. В горах выше отметок 700-800 м физическое выветривание протекает весьма интенсивно, и кристаллические породы разрушаются до состояния дресвы. На низких высотах продукты выветривания чаще представлены крупнообломочным материалом. Мощность отложений меняется от 1-3 м на склонах гор до 30 м у подножия горных массивов. Чаще всего эти отложения залегают на кристаллических породах с поверхности, и процесс их формирования активно продолжается и в настоящее время.

**Осташковский (верхневалдайский) горизонт.** Ледниковые и водноледниковые отложения осташковского оледенения залегают первыми с поверхности, покрывая значительную площадь участка разведки.

Ледниковые отложения  $g_{III-IV}$  имеют значительное распространение на площади участка разведки, залегая с поверхности. Они вскрыты многими поисковыми скважинами. Мощность ледниковых отложений колеблется от 1.0-2.0 до 8.0-9.8 м в долине оз. Малый Вудъявр, достигая 24.2-44.9 м на моренной гряде. На склонах гор, окружающих долину, их покров поднимается до

абсолютных отметок 500-600 м.

По результатам минералогического анализа, состав песчаной фракции по скважинам 34, 49 и 51 представлен следующими минералами, %: полевой шпат - 15.1-60.7; нефелин - 17.4-47.5; пироксен - 5.4-16.2; рудные - 0,3-4.1; прочие - 1-4; глинистые агрегаты - 2.4-17.5 [Отчет..., 1999, кн. 3, прил. 14].

Наличие большого количества пылеватых и глинистых частиц в ледниковых отложениях обуславливает значительную плотность морены.

#### **Подпорожский (нижневалдайский) горизонт– f, Ig<sub>III</sub> pd**

По результатам минералогического анализа [Отчет... 1999, кн. 3, прил.14, 16], выполненного по пробам грунта из скважин 33, 34 и 44 к, видно, что песчаная фракция водно-ледниковых отложений представлена, в основном, следующими минералами, %: полевой шпат - 33.9-60.8; нефелин - 30.0-54.4; пироксен - 6.1-15.7; рудные - 0.8-2.4; прочие - 2-5. Это свидетельствует о принадлежности обломочного материала к местным хибинским породам. Содержание  $Al_2O_3$  в обломочном материале составляет 19,8-21,9%. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что анализ, выполненный по пробам грунта из скважин, свидетельствует о принадлежности обломочного материала к местным хибинским породам [Отчет..., 1999].

Суммируя всю представленную выше информацию, можно ставить вопрос об оценке влияния химического состава Хибинского массива на химический состав поверхностных и подземных вод, формирующихся в его пределах как вопрос о взаимодействии «вода-порода» в присутствии или отсутствии (полном или частичном) атмосферы. Но прежде рассмотрим некоторые аспекты, связанные с формированием вод в условиях Хибинского массива, а именно: наличие в его породах углерода, особая роль которого рассматриваюсь в первой главе, раздел 1.11.

#### **2.4. Углеводородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива**

К числу геохимических особенностей Хибинского массива относятся содержание в породах углеводородных газов и выделение на некоторых участках

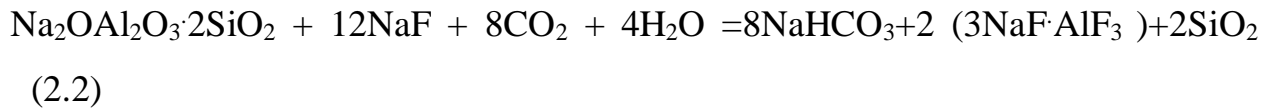
пород в поверхностных условиях соды [Икорский и др., 1992; Кривдик и др., 2007]. Впервые горючие газы в пределах Хибинского массива были обнаружены в 1951 г. [Хибинский..., 1972]. Исследованию углеводородных газов Хибинского массива уделялось большое внимание, начиная с 1956 г. Главным компонентом газовой фазы пород является метан, который составляет от 76 до 98% от их общего содержания. Остальная часть объема газовой фазы приходится на углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Общее содержание эндогенных газов в закрытых порах минералов варьируется от 0.1 до 200 см<sup>3</sup>/кг. Основным породообразующим минералом-концентратором газов в виде закрытых микронных включений является нефелин, из которого удавалось выделить до 300 см<sup>3</sup>/кг породы. Свободное выделение углеводородных газов в результате вскрытия в породах замкнутых полостей прослежено в буровых скважинах. Дебит газовыделения в одной из скважин достигал 380 л/ч и фиксировался в течение нескольких месяцев.

Наличие соды в апатитовых месторождениях Хибин обратило на себя внимание в начале 1950-х годов. Сода появлялась при вскрытии горными выработками щелочных пегматитов, содержащих виллиомит (NaF) и термонарит [Семенов, 1959]. Появление соды по микротрещинам в породах вызывало их вспучивание, что приводило к разрушению стенок горных выработок. Наблюдения за чистыми кристаллами виллиомита в атмосферных условиях свидетельствуют, что при повышенной влажности в течение суток по спайности и микротрещинам в этих кристаллах развиваются микронные выделения соды. В дальнейшем при устойчивой влажности сода замещает виллиомит. В эксикаторе виллиомит сохраняется, в воде быстро растворяется. Из этого следует, что в присутствии влажной атмосферы, по-видимому, имеет место реакция [Дорфман, 1962, с. 123]:



На участках развития соды в породах было зафиксировано также появление гидроопала [Буссен, Сахаров, 1972] и криолита [Семенов, 1972]. Это могло быть обусловлено частичным разложением нефелина [Дорфман и др., 1967] или

содалита на их границе с виллиомитом. Экспериментально изучалось разложение кристаллов содалита, пропитанных раствором NaF в атмосфере CO<sub>2</sub> [Костылева-Лабунцова и др., 1978б, с.466; Дорфман и др., 1967]. В результате этого взаимодействия образуется криолит, бикарбонат натрия и кремнезоль по следующей реакции:



Кроме того, эксперимент [Дорфман и др., 1967, с. 790] показал, что дистиллированная вода, насыщенная углекислым газом, реагирует с нефелином, но очень медленно. Продуктами разложения являются бикарбонат натрия, накопление которого отмечалось только в течение первых суток (0.4 г/л). По мнению авторов, процесс приостанавливался из-за защитной пленки кремнекислоты. В присутствии фтористого натрия накопление бикарбоната протекало более интенсивно, и за 10 суток концентрация бикарбоната достигла 17 г/л, что превышает в 40 раз содержание NaHCO<sub>3</sub> в растворе опыта с нефелином [Дорфман и др., 1967, с. 791].

Выявлена общая закономерность концентрации углеводородных газов в пределах апатитовых месторождений Хибинского массива: максимум газосодержаний приходится на грубозернистые уртиты и ийолиты. подстилающие апатитовые породы (газовые подушки апатитовых тел) [Икорский и др., 1992; Икорский, Фаныгин, 1986]. Многочисленные наблюдения и специальное опробование (ЦНИИГеолнеруд) свидетельствуют, что и выделения соды также характерны для зон лежащего бока апатитонепфелиновых залежей. Грубозернистые уртиты и ийолиты этих зон отличаются максимальной концентрацией щелочных пегматитов и низкотемпературных жильных образований (Дудкин, 1993), содержащих, в частности, виллиомит и щелочные карбонаты [Костылева, Лабунцова и др., 1978б; Хомяков, 1990; Дудкин, 1993]. Этим можно объяснить совпадение в породах областей развития соды и высоких содержаний углеводородных газов [Хомяков, 1990; Дудкин, 1993], однако это не исключает непосредственного участия углеводородных газов в образовании соды.

Изотопные характеристики не противоречат возможному участию углерода эндогенного метана в процессах образования водных карбонатов натрия (табл. 2.1).

С целью оценки возможности образования соды в условиях Хибинского массива мы использовали мультисистему, исходный список которой включал 24 независимых компонента (Al-B-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e), 872 зависимых компонента, в том числе в водном растворе - 295, в газовой фазе 76, жидких углеводородов - 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ - 390. Перечень твердых фаз мультисистемы создан с учетом минерального состава Хибинского массива [Костылева и др., 1978а, б], определяющего образование соды в содержащих нефелин породах (карбонат натрия, термонатрит, трона, гептогидрат, сода, виллиомит, криолит). Принятый состав атмосферы в молях: C0.01N54.65 O14.48 [Хорн, 1972].

Таблица 2.1- Изотопный состав углерода природных карбонатов натрия и углеводородных газов из пород и минералов Хибинского массива:

Фазы	$\delta^{13}\text{C}$ . % PDB		Число определений и источник
	от	до	
Натрит	-3.9	-4.8	5 [Хомяков, 1990]
Термонатрит	-0.9	-3.4	5 [Хомяков, 1990], [Дудкин и др., 1980]
Трона	-3.2	-3.8	6 [Хомяков, 1990]
Сода	-4.7	-10	3 то же
CH <sub>4</sub>	-3.2	-14.6	7 [Дорфман, 1962]

**Система NaOH-H<sub>2</sub>O-C.** Рассмотрим простые модели взаимодействия щелочных растворов с углеродом и метаном. На первом этапе исследовалась система NaOH-H<sub>2</sub>O-C. При этом рассматривалось полное термодинамическое равновесие с конечными продуктами CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>T</sub>. Метастабильное термодинамическое равновесие рассмотрено в работе [Павлов и др., 2008]. Модель состояла из 1 кг воды, углерода (1 моль) и NaOH. Содержание последнего изменялось от 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-4</sup>, увеличиваясь на каждом шаге на 10<sup>-25</sup> моля. По мере взаимодействия углерода со щелочным раствором, вода обогащается CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, CH<sub>4</sub>, увеличивается концентрация HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>. Значения pH смещаются в



щелочную область. В атмосфере, находящейся в равновесии со щелочным раствором, формируется метан,  $\text{CO}_2$  (табл. 2.1-2.3). Такая модель может служить аналогией, когда грунтовые воды, просачиваясь, достигают пород залегающих на глубине, где поступление атмосферного воздуха затруднено.

Анализ полученных результатов указывает, что в результате полного термодинамического равновесия часть компонентов, содержащих С, будет окислена до  $\text{C}^{4+}$  (карбонаты), а другая часть восстановлена до  $\text{C}^{-4}$  (метан). Кроме того, полученные концентрации Na,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и значения pH соответствуют данным мониторинга природных вод.

Таблица 2.2 - Химический состав водного раствора, мг/л

NaOH, моль	Компоненты водного раствора, мг/л						
	$\text{Na}^+$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_3^{-2}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CH}_4$	Eh	pH
1.00E-05	0.230	6.42E-01	2.62E-05	0.649	0.404	-0.209	6.20
1.78E-05	0.409	5.37E-01	1.05E-04	1.10	0.485	-0.228	6.51
3.16E-05	0.727	3.94E-01	6.88E-04	1.93	0.651	-0.252	6.88
5.62E-05	1.29	2.63E-01	3.30E-03	3.41	0.992	-0.280	7.31
1.00E-04	2.30	1.57E-01	1.73E-02	6.03	1.66	-0.311	7.78

Примечание - содержание углерода, в виде графита, 1 моль.

Таблица 2.3 - Состояние атмосферы

NaOH, моль	Парциальное давление газов, бар			
	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
1.00E-05	1.57E-02	4.36E-04	4.81E-06	
1.78E-05	1.88E-02	3.63E-04	5.27E-06	3.16E-02
3.16E-05	2.54E-02	2.70E-04	6.12E-06	3.16E-02
5.62E-05	3.86E-02	1.77E-04	7.54E-06	3.16E-02
1.00E-04	6.45E-02	1.06E-04	9.75E-06	3.16E-02

Поскольку породы Хибинского массива содержат углеводородные газы, с преобладанием метана, рассмотрим это взаимодействие на примере системы «газ - водный раствор».

**Система NaOH-H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>.** Модель содержала 1 кг H<sub>2</sub>O, NaOH · 10<sup>-5</sup> моля и содержание метана увеличилось от 1 до 10 моля на каждом варианте на 10<sup>-0.25</sup> моль, что можно рассматривать, как постоянное газовыделение (табл. 2.4-2.5).

Таблица 2.4 - Химический состав водного раствора, мг/л

CH <sub>4</sub> , моль	Компоненты водного раствора, мг/л						Eh, В	рН
	Na <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>4</sub>			
1	2.30E-01	4.71E-03	3.84E-03	5.02E-01	2.57E+01	-0.3574	8.2192	
1.7783	2.30E-01	7.69E-03	2.71E-03	5.37E-01	2.49E+01	-0.345	8.0385	
3.1623	2.30E-01	9.78E-03	2.25E-03	5.52E-01	2.49E+01	-0.3387	7.9446	
5.6234	2.31E-01	1.13E-02	2.05E-03	5.59E-01	2.49E+01	-0.3353	7.8949	
10	2.31E-01	1.19E-02	1.94E-03	5.64E-01	2.49E+01	-0.3335	7.8683	

Таблица 2.5 - Состав атмосферы и содержание углерода в виде графита

CH <sub>4</sub> , моль	Парциальное давление газов, бар					Графит, моль
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	С
1	0.9999	2.85E-08	3.20E-06	4.64E-05	3.16E-02	1.34E-08
1.77828	0.96831	3.05E-08	5.22E-06	4.08E-05	3.16E-02	8.60E-08
3.16228	0.96831	3.24E-08	6.67E-06	3.83E-05	3.16E-02	3.51E-07
5.62341	0.96831	3.34E-08	7.54E-06	3.71E-05	3.16E-02	8.11E-07
10	0.96831	3.40E-08	8.12E-06	3.65E-05	3.16E-02	1.35E-06

Анализ полученных результатов указывает на образование тех же веществ, что и участвовали в формировании метано-углекислой атмосферы, содержащей воду (табл. 2.2-2.5). Иными словами, формирование направления процесса при фракционировании углерода происходит независимо от его вида. Образование карбонатных составляющих в исследованных интервалах значений шкалы рН объясняет процессы формирования гидрокарбонатного состава вод Хибинского массива, породы которого содержат органические вещества. При этом совместное действие метана и углерода в щелочной среде будет способствовать содообразованию.

Далее была исследована система «газ - твердая фаза», результаты моделирования которой контролируются прямыми наблюдениями (табл. 2.6).

Таблица 2.6 - Результат физико-химического моделирования развития соды в породах Хибинского массива за счет разложения виллиомита.

Взаимодействующие вещества, г	Результаты взаимодействия, моль			
	сода	аморфный SiO <sub>2</sub>	криолит	парагонит
NaF $\cdot 4 \cdot 10^{-6}$ , атм $\cdot 10^{-4}$ , H <sub>2</sub> O $\cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
NaF $\cdot 4 \cdot 10^{-6}$ . CO <sub>2</sub> $\cdot 4.4 \cdot 10^{-5}$				
H <sub>2</sub> O $\cdot 10^{-3}$ , нефелин $\cdot 1.45 \cdot 10^{-6}$	$2.36 \cdot 10^{-7}$	$2.09 \cdot 10^{-7}$	$4.07 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
NaF $\cdot 4 \cdot 10^{-6}$ , атм $\cdot 10^{-6}$ , H <sub>2</sub> O $\cdot 10^{-6}$ , нефелин $\cdot 1.45 \cdot 10^{-6}$	$2.45 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-8}$	$1.49 \cdot 10^{-7}$

Появление парагонита в модельном эксперименте, имитирующем лабораторный опыт в атмосфере CO<sub>2</sub> [Дорфман, 1962], может отражать присутствие гидромусковита. Следует отметить, что в природных условиях выделения соды, опала и криолита нередко разобщены и находятся в непосредственной близости. Это свидетельствует о достаточно сложной динамике природного процесса разложения зерен нефелина на границе с виллиомитом. Принципиальное соответствие результатов моделирования наблюдениям и натурному эксперименту (табл. 2.6) позволило перейти к анализу взаимодействия углеводородных газов с нефелином.

Расчеты, подтвердившие возможность развития соды на поверхности нефелина во влажной атмосфере CH<sub>4</sub>, проводились с последовательным перебором основных реагирующих веществ, а в таблицах 2.6-2.7 приведены их наиболее характерные значения.

Процесс может быть вызван открытием проницаемых для поверхностных вод трещин в горном массиве. В тонких порах пород, включающих углеводородные газы, при этом произойдет появление в газовой фазе воды, а высокое содержание натрия в твердой фазе определит развитие водных карбонатов натрия. Вероятность подобного процесса подтверждается характером замещения виллиомита содой в атмосферных условиях: сода зарождается не на поверхности кристалла виллиомита, а по микротрещинам, разъедая его изнутри.

Таблица 2.7 - Результаты моделирования развития соды в присутствии  $\text{CH}_4$  в породах Хибин

Взаимодействующие вещества, г	Результаты взаимодействия, моль			
	сода	аморфный $\text{SiO}_2$	криолит	парагонит
Нефелин $-1.45 \cdot 10^{-5}$ , $\text{CH}_4$ - $1.6 \cdot 10^{-6}$ , $\text{H}_2\text{O}$ - $10^{-2}$	$1.88 \cdot 10^{-7}$	$1.468 \cdot 10^{-7}$		$1.434 \cdot 10^{-7}$
Нефелин $-1.45 \cdot 10^{-5}$ , $\text{CH}_4$ - $1.6 \cdot 10^{-3}$ , $\text{H}_2\text{O}$ - $10^{-2}$	$1.976 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$		$1.52 \cdot 10^{-7}$
Нефелин $-1.45 \cdot 10^{-5}$ , $\text{NaF}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ $\text{CH}_4$ - $1.6 \cdot 10^{-6}$ , $\text{H}_2\text{O}$ - $10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$1.955 \cdot 10^{-7}$	$3.914 \cdot 10^{-8}$	$1.62 \cdot 10^{-7}$
Нефелин $-1.45 \cdot 10^{-5}$ , $\text{NaF}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ $\text{CH}_4$ - $1.6 \cdot 10^{-3}$ , $\text{H}_2\text{O}$ - $10^{-2}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	$1.86 \cdot 10^{-7}$	$3.56 \cdot 10^{-8}$	$1.458 \cdot 10^{-7}$
$\text{NaF}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ , $\text{CH}_4$ - $1.6 \cdot 10^{-6}$ , $\text{H}_2\text{O}$ - $10^{-2}$	$2.72 \cdot 10^{-7}$			

Расчетами подтверждена и возможность замещения содой виллиомита во влажной среде в присутствии  $\text{CH}_4$ . Скорость развития соды (табл. 2.6, 2.7) моделью не устанавливается. В случае участия в ее образовании углеводородных газов процесс может протекать медленней, чем в атмосферных условиях. Образование водных карбонатов натрия в недрах горных массивов способно привести и к появлению не выходящих на поверхность содовых растворов, пропитывающих поры хибинских пород. В 1961 г. при бурении скважины на берегу оз. Малый Вудъявр в Хибинах был установлен выход на поверхность из водоносного горизонта с глубины примерно 1000 м насыщенного содового раствора. Таким образом, физико-химическое моделирование свидетельствует, что взаимодействие содержащей  $\text{H}_2\text{O}$  углеводородной газовой фазы с виллиомитом и нефелином в низкотемпературных условиях может приводить к развитию водных карбонатов натрия. На примере виллиомита можно заключить, что условия для образования карбонатов натрия возникают в микропорах минералов. При появлении водной фазы сода переходит в раствор, который может сохраняться в микротрещинах и полостях пород и при их дроблении давать

содовые налеты и выделения. Природа развития соды представляет интерес для ведения мониторинга геологической среды в районе деятельности горнорудных предприятий. Переход в соду виллиомита, натрита, термонатрита, что ранее было известно, вызывает активное разрушение пород в свежих горных выработках. Кроме того, появление соды на стенках горных выработок может являться признаком повышенной водопроницаемости нефелиновых пород и существенного содержания в них углеводородных газов. Виновником развития зон трещиноватости в породах могут быть взрывные работы, длительное время оказывающие воздействие на окружающие рудники горные блоки. Не исключено также стимулирование взрывными работами выхода к поверхности из недр массива относительно древних, «захороненных» растворов содового состава [Дудкин, Мазухина, 2001].

## **2.5. Выщелачивание нефелина. Системы $\text{NaAlSiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ – (синтетический нефелин-вода) и $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{-H}_2\text{O}$ (идеальный нефелин-вода)**

Нефелин в породах Хибинского массива наряду со щелочными полевыми шпатами является главным породообразующим минералом, довольно легко изменяющимся в процессе выветривания, гидролиз которого может приводить к очень высоким значениям рН, что сказывается на образовании гипергенных минералов в линейных зонах выветривания и на составе дренирующих вод. Извлеченный на поверхность нефелин не находится в равновесии с окружающей средой и обладает определенным запасом энергии. Если рассматривать химические реакции с точки зрения изменения энергии, то любая система, не находящаяся в равновесии, будет самопроизвольно претерпевать изменения с освобождением энергии, при этом изменение энергии Гиббса в реакции равно разности между суммой энергии Гиббса конечных продуктов и начальных веществ, то есть

$$\Delta G = G_{\text{кон.}} - G_{\text{нач.}} \quad (2.3)$$

Цель данного примера - показать возможность оценки запаса энергии системы выбором двух состояний (метастабильного и равновесного) методом физико-химического моделирования.

В качестве исходной использовалась представленная выше модель. Растворы нефелина рассчитывались в результате минимизации изобарно-изотермического потенциала системы -  $G(T,P)$  при концентрациях от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  кг на 1000 кг воды при  $25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар. Были выбраны 2 состояния системы:

Состояние 1. Имитируется процесс растворения нефелина без образования твердых фаз (метастабильное состояние), т.е. система состояла из двух фаз - газового и жидкого растворов. Результаты анализа, представленных в таблицах 2.8, 2.9 данных, указывают, что с увеличением концентрации нефелина в системе отмечается рост концентраций алюмосиликатов,  $\text{Na}^+$  и Si-содержащих элементов, значения pH при этом изменяются от 7.62 до 8.14. В случае идеального нефелина значения pH изменяются от 7.62. до 8.18 (табл. 2.9).

Таблица 2.8 - Компоненты водного раствора нефелина в метастабильном (1) и равновесном (2) состояниях ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар).

Расход реагента $\text{NaAlSiO}_4$ , г/ $10^3$ л	Концентрации ионов в растворе, мг/л							
	Состояние 1							
	$\text{AlO}_2^-$	$\text{HAlO}_2$	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{Al(OH)}_4^-$	$\text{Na}^+$	$\text{HSiO}_3^-$	$\text{SiO}_2$	pH
1	0.2184	0.015039	0.01380	0.276	0.1618	0.00255	0.4210	7.62
3.168	0.7073	0.029786	0.02728	0.895	0.5118	0.01312	1.3273	7.82
10	2.2662	0.064125	0.05870	2.864	1.6183	0.06171	4.1814	8.00
31.627	7.2073	0.159971	0.14645	9.107	5.1170	0.24825	13.1801	8.10
100	22.8382	0.456892	0.41831	28.853	16.175	0.86753	41.6008	8.14
	Состояние 2							
	$\text{AlO}_2^-$	$\text{HAlO}_2$	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{Al(OH)}_4^-$	$\text{Na}^+$	$\text{HSiO}_3^-$	$\text{SiO}_2$	pH
1	0.02470	0.000123	0.000112	0.0312	0.1618	0.03297	0.3972	8.74
3.168	0.07021	0.000123	0.000113	0.0887	0.5117	0.26623	1.1298	9.20
10	0.17807	0.000124	0.000114	0.2251	1.4933	1.32965	2.2190	9.61
31.627	0.51334	0.000124	0.000114	0.6484	3.7532	1.98569	1.1514	10.06
100	1.64566	0.000123	0.000112	2.0794	11.1513	3.07072	0.5489	10.57

Состояние 2. Имитируется процесс растворения нефелина с возможностью образования твердых фаз (равновесное состояние), т.е. кроме газового и жидкого растворов в системе учитывались твердые фазы. Согласно представленным

данным (табл. 2.8 и рис. 2.2б), образование твердых фаз гиббсита, а затем и парагонита привело к снижению на порядок в растворе содержания алюмосиликатов, а с образованием парагонита -  $\text{Na}^+$  и  $\text{Si}$ , значения pH сместились в более щелочную область. Кроме того, установлена разница между значениями свободной энергии Гиббса 1-го и 2-го состояний при соответствующих концентрациях (рис. 2.2). Другими словами, в результате инконгруэнтного растворения нефелина потеря энергии составляет 2.3 ккал на 100 г нефелина при температуре 25°C. Аналогичные процессы происходят при растворении идеального нефелина (рис. 2.3 а, б), но образуются уже дополнительные фазы, такие как гидратированный мусковит 1 и 2, что связано с изменением химической формулы нефелина, появлением в ней калия.

Таблица 2.9 - Компоненты водного раствора нефелина (идеального) в метастабильном (состояние 1) и равновесном (состояние 2) состояниях.  
Т = 25 °С, Р = 1 бар.

Концентрации ионов в растворе, мг/л								
Состояние 1								
Nfl, г	$\text{AlO}_2^-$	$\text{HAlO}_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	Si	pH
1	0.212	0.0147	0.0134	0.268	0.0669	0.118	0.192	7.62
3.162	0.689	0.085	0.061	0.870	0.212	0.373	0.608	7.83
10	2.21	0.0601	0.050	2.79	0.669	1.18	1.920	8.02
31.623	7.02	0.145	0.133	8.86	2.12	3.73	6.080	8.13
100	22.3	0.407	0.372	2.81	6.69	11.8	19.200	8.18
Состояние 2								
Nfl, г	$\text{AlO}_2^-$	$\text{HAlO}_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	Si	pH
1	0.0205	0.0000993	0.0000901	0.0256	0.0669	0.118	0.192	8.75
3.162	0.0581	0.000100	0.0000919	0.0733	0.212	0.373	0.608	9.22
10	0.143	0.0000987	0.0000901	0.181	0.210	1.18	0.934	9.62
31.623	0.402	0.0000977	0.0000894	0.507	0.0491	3.73	1.63	10.06
100	1.18	0.0000975	0.0000892	1.49	0.00922	11.5	4.12	10.53

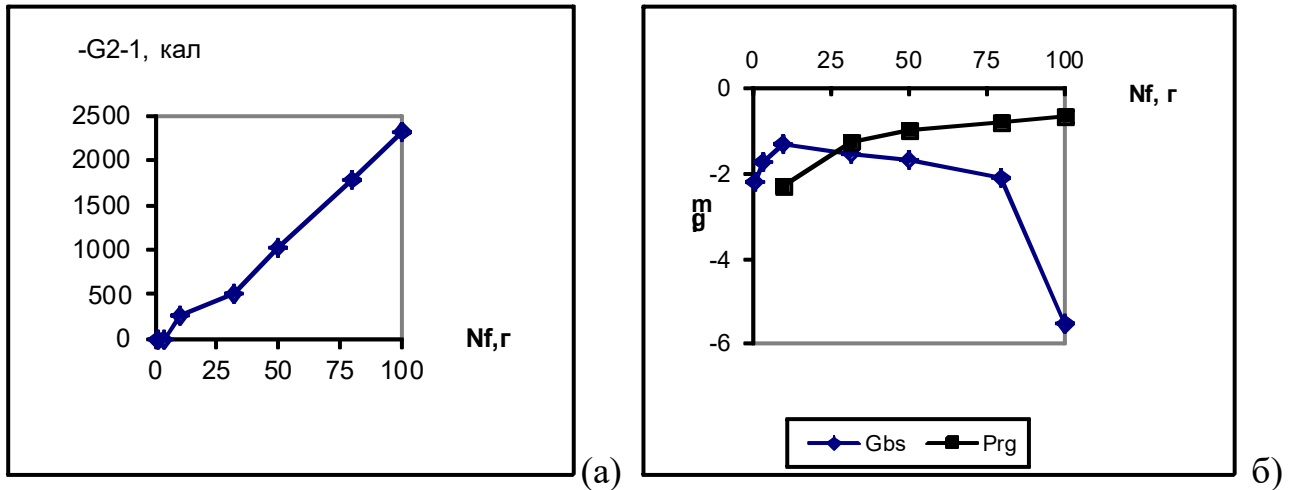


Рисунок 2.2 - Растворение синтетического нефелина: (а) - изменение энергоёмкости системы в кал., (б) - изменение фазового состава равновесного состояния в зависимости от содержания нефелина (Nf) в растворе,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар, м- моль,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  - гиббсит (Gbs),  $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$  - парагонит (Prg).

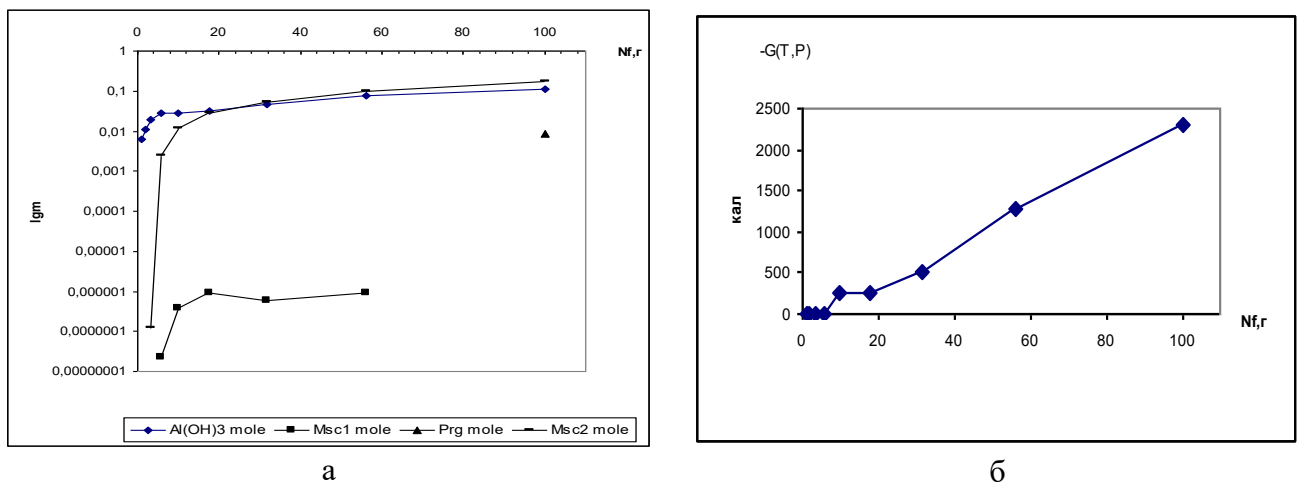


Рисунок 2.3. Растворение идеального нефелина: (а) - изменение фазового состава равновесного состояния в зависимости от содержания нефелина (Nf) в растворе,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар, м- моль,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  - гиббсит (Gbs), Msc1 -  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , Msc2 -  $\text{KAl}_3\text{O}_{10}\text{O}_2\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$ ,  $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}$  - парагонит (Prg), (б) - изменение энергоёмкости системы в кал.

Вывод: в результате инконгруэнтного растворения синтетического или идеального нефелина происходит потеря энергии 2.3 ккал на 100 г нефелина при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ . Это свидетельствует о том, что в апатитнефелиновых хвостохранилищах происходят процессы выщелачивания нефелина с выделением энергии в окружающую среду.



## 2.6. Моделирование процессов формирования природных вод в пределах Хибинского массива

*Цель данного примера моделирования* - оценить влияние пород Хибинского массива на формирование химического состава поверхностных и подземных вод, находящихся в его пределах.

Объектами мониторинга были выбраны поверхностные воды рек, берущих начало в верховьях Хибинского массива, и подземные воды скважин, расположенных в долинах этих рек (рис. 2.4).

Процессы формирования поверхностных и подземных вод, формирующихся в пределах Хибинского массива, рассматривались в рамках единой системы «вода - порода - атмосфера - углерод». Исходные данные модели - химические составы пород Хибинского массива и химические анализы атмосферных и поверхностных вод. Кроме того, учитывались кларковые концентрации S, Cl, F, C, их влияние на формирование химического состава водных растворов; геохимическая подвижность химических элементов. Ранее созданная модель [Мазухина, Сандимиров, 2005] была усовершенствована с целью оценки влияния органического вещества, жидкого или твердого, на формирование химического состава воды.

В список базовой модели мультисистемы включено 24 независимых компонента (Al-B-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e), 872 зависимых компонента, в том числе: в водном растворе – 295, в газовой фазе – 76, жидких углеводородов -111, твердых фаз, органических и минеральных веществ - 390. Перечень твердых фаз мультисистемы создан с учетом минерального состава Хибинского массива.

С помощью созданной модели было выполнено физико-химическое моделирование формирования поверхностных и подземных вод, в том числе:

1. Изучена система «вода - порода - атмосфера» в зависимости от степени взаимодействия ( $\xi$ ) породы с водой. Такая модель позволила исследовать взаимодействия поверхностных вод (рек) с породами, формирующими Хибинский массив.

2. Исследована эволюция подземных вод с помощью резервуарной динамики. Предполагалось, что сформированные поверхностные воды, опускаясь на глубину, реагируют с породой, что позволяет проследить процесс формирования и изменения вод в подземном пространстве.

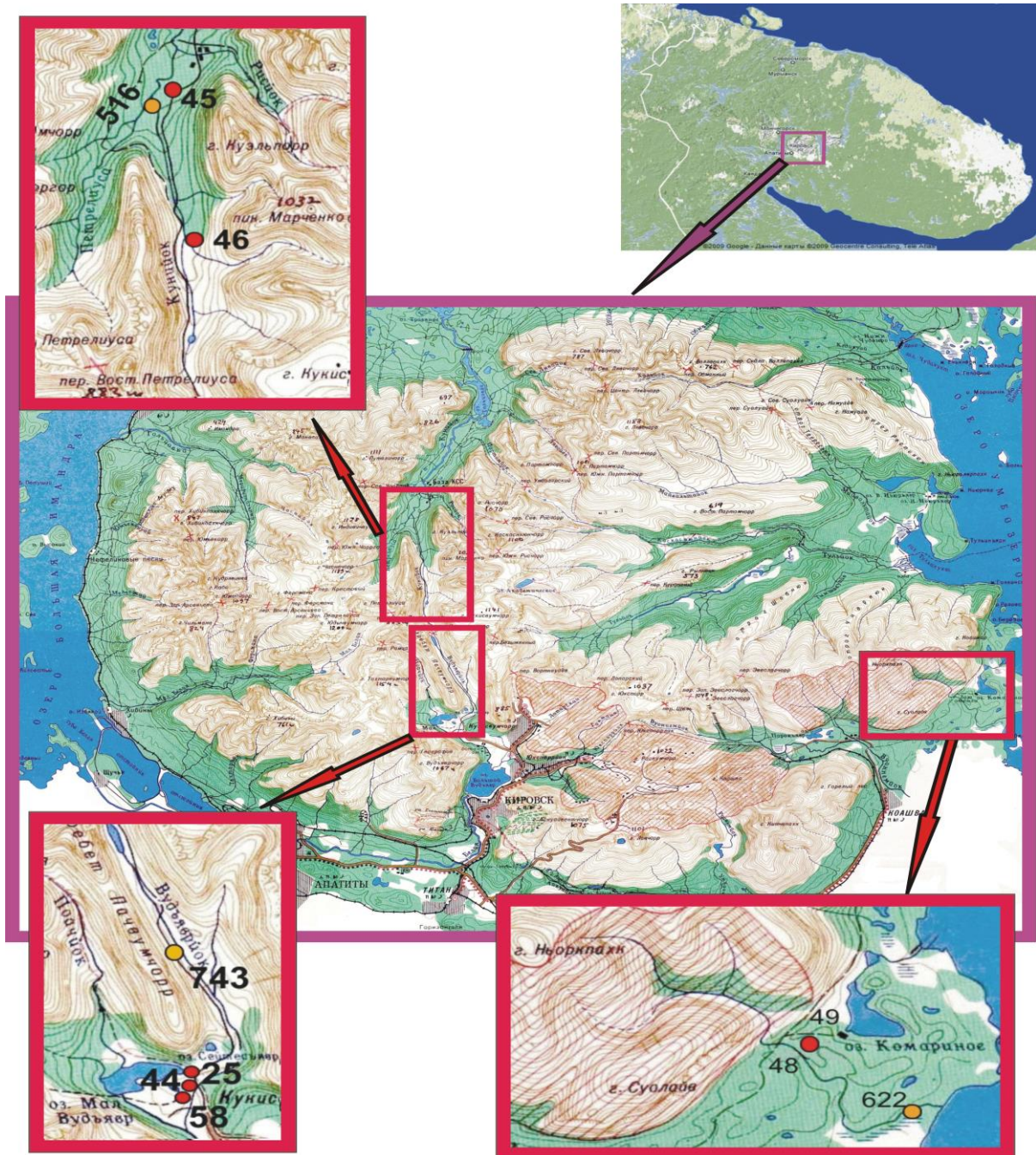


Рисунок 2.4 - Карта схема расположения точек отбора поверхностных и подземных вод: в долине р. Вудъяврьок. Олений ручей, долина реки Кунийок

### 2.6.1. Формирование химического состава поверхностных вод

Реки района принадлежат бассейну Белого моря. Они имеют небольшие площади водосборов, ступенчатый и сбросовый характер их продольных профилей. Для большинства рек района типичны узкие, слабо разработанные, врезанные в кристаллические породы долины с V-образной формой. Следуя направлениям горных разломов, они имеют резкие коленчатые изгибы, многочисленные перепады (стремнины, пороги и водопады), чередующиеся с тихими спокойными участками (плесами) [Отчет..., 1999]. В связи с этим процесс формирования природных вод рассматривался в двух ситуациях:

- 1) взаимодействие «вода - порода» с образованием твердых фаз, что соответствует тихим спокойным участкам рек, инконгруэнтному растворению;
- 2) взаимодействие «вода - порода» без выпадения твердых фаз, т.е. линейное приближение (конгруэнтное растворение) с введением коэффициентов миграции на некоторые элементы, что в природе должно соответствовать быстрому течению рек.

В таблице 2.10 представлены данные мониторинга поверхностных вод, расположенных в пределах Хибинского массива [Информационный отчет ..., 2002], а в таблице 2.11 - результаты имитирования взаимодействия «порода - вода - атмосфера» в открытых условиях (100 кг атмосферы), где порода, как указано выше, означает средний состав Хибинского массива (ситуация 1). При сопоставлении результатов моделирования и аналитических данных мониторинга поверхностных вод можно проследить, что концентрации элементов (F, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Na, Ca, Sr, Mg, K), влияющих на химию и значения pH вод, вошли в интервал изменения этих элементов, полученных в результате мониторинга. Вновь образованные фазы: мусковит, апатит, гетит, монтмориллонит, иллит, каолинит, гиббсит, аморфный кремнезем соответствуют новообразованиям, обнаруженным в Хибинском щелочном массиве в результате выщелачивания нефелина. Далее процесс формирования природных вод как взаимодействие «вода

- порода» рассматривался в «линейном приближении»: из модели исключалась возможность образования твердых фаз при введении коэффициентов миграции на такие элементы, как Al (0.01), Fe(0.01), Si (0.01), Mn(0.001) [Перельман, 1989]. Анализ результатов, представленных в табл. 2.12 позволяет сделать вывод, что именно в данной ситуации в жидкой фазе образуются концентрации Al, K, Fe, Mn,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , которые не достигались при образовании твердых фаз (табл. 2.12).

Таблица 2.10 - Полный химический состав чистых поверхностных вод Хибинского массива (по результатам обследования в 2001 г.), мг/л

Пробы мониторинга поверхностных вод								
Химический состав	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Ca}^{+2}$	0-0.25	0.4-0.68	0.5	0.4	0.4-0.6	0.3-0.9	0.1-0.25	0.5-0.6
K+	1.27-1.65	1.03-1.98	2.13	1.03	1.03-1.58	1.63-2.49	1.25-2.64	2.49-2.82
$\text{Na}^+$	4.15-7.85	6.12-8.54	10.95	7.06	7.2-8.79	6.53-8.76	4.5-6.45	3.44 - 3.57
$\text{Mg}^{+2}$	0.05-0.5	0.4-0.75	0.75	0.68	0.5-0.9	0.4 5-0.9	0.25-0.4	0.5-0.6
$\text{Mn}_{\text{общ.}}$	0-0.0021	0-0.0035	<0.001	0.015	0-0.0052	0-0.016	0-0.0017	0.0011-0.0018
$\text{Sr}^{+2}$	0.0068-0.044	0.0084-0.015	0.027	0.01	0.011-0.015	0.0093-0.031	0.014-0.026	0.02-0.025
$\text{F}^-$	0-0.39	0-0.023	0.28	<0.2	0-0.33	0-0.27	0-0.27	0-0.3
$\text{Cl}^-$	0.61-1.1	0.77-1.35	1.1	0.86	0.96-1.17	0.96-1.17	0.33-1.1	0. 69-0.75
$\text{SO}_4^{-2}$	1.65-2.88	2.88-4.94	3.7	4.94	4.12-5.35	2.47 - 4.94	1.65-4.12	3.29-3.7
$\text{HCO}_3^-$	9.15-15.86	13.73-20.13	29.28	17.86	17.69-20.74	16.47-22.57	9.15-17.69	9.76-10.98
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	4.53-11.73	8.97-11.69	16.63	9.98	8.87-10.89	10.18 - 13.91	8.4-10.46	10. 01-10.32
pH	5.56-8.74	5.78-7.36	7.51	7.16	7.1-7.25	6.59-7.58	6.98-7.28	6.89-7.11

Примечание – 1 - р. М. Белая (Лутнерийок)(10 проб), 2 - р. Тульйок (5 проб), 3 - правый приток р. Тульйок, 4 - родник в верховье Р. Тульйок, 5 - р. Каскаеннюйок (4 пробы), 6 - р. Тымшаевеуайв с притоками (6 проб), 7 - р. Кунийок (9 проб), 8 - р. Гольцовка (Ингичиок) (2 пробы)

Таблица 2.11. Компьютерный аналог состава поверхностных вод (мг/л) и новообразованных фаз в результате взаимодействия «вода-порода-атмосфера) (Т = 5 °С, Р = 1 бар)

Порода, г	Al общ.	Ca <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>
Состав поверхностных вод, мг/л											
0.1	6.67E-04	1.28E-03	5.40E-03	7.26E-03	3.91E-04	1.06E-04	2.41E-04	1.84E-03	3.17E-03	1.63E-01	5.31E-02
0.16	4.58E-04	4.06E-03	1.71E-02	2.30E-02	1.24E-03	3.36E-04	7.64E-04	5.81E-03	1.00E-02	1.95E-01	1.68E-01
1	1.99E-04	1.28E-02	5.40E-02	7.26E-02	3.91E-03	1.06E-03	2.42E-03	1.84E-02	3.17E-02	3.23E-01	5.31E-01
3.162	7.15E-05	4.06E-02	1.71E-01	2.30E-01	1.24E-02	3.36E-03	7.66E-03	5.81E-02	1.00E-01	8.30E-01	1.36
10	2.59E-05	1.28E-01	1.96E-01	6.77E-01	3.91E-02	1.06E-02	2.43E-02	1.84E-01	3.17E-01	1.88	2.28
15.849	1.35E-05	2.03E-01	3.71E-01	1.06	6.19E-02	1.68E-02	3.84E-02	2.91E-01	5.02E-01	3.02	3.46
25.119	1.12E-05	2.79E-01	4.46E-01	1.71	9.81E-02	2.67E-02	5.69E-02	4.61E-01	7.96E-01	4.58	3.90
39.811	1.24E-05	4.08E-01	4.23E-01	2.78	1.55E-01	4.23E-02	8.69E-02	7.31E-01	1.26	6.95	3.92
63.096	1.49E-05	6.37E-01	4.00E-01	4.48	2.46E-01	6.70E-02	1.37E-01	1.16	1.99	10.8	3.93
100	1.92E-05	1.01	3.70E-01	7.16	3.88E-01	1.06E-01	2.17E-01	1.84	3.15	16.8	3.93
Минеральный состав новообразованных фаз, моль											
	MnO <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	FeO(OH)	Kln	Illt	Msc	Apt		Mnt	SiO <sub>2</sub>	pH
0.1	2.51E-06	3.91E-04	5.43E-05								5.65
0.16	7.99E-06	1.30E-03	1.72E-04								5.73
1	2.53E-05	4.15E-03	5.43E-04	1.57E-08	2.75E-08						5.95
3.162	8.01E-05	7.83E-03	1.72E-03	7.95E-04	1.85E-03	3.96E-08					6.37
10	2.53E-04		5.43E-03		4.96E-10	8.81E-03			6.52E-03	4.51E-06	6.73
15.849	4.01E-04		8.61E-03			1.24E-02			1.23E-02	3.45E-05	6.93
25.119	6.36E-04		1.36E-02			2.33E-02	1.84E-04		1.49E-02	3.25E-02	7.12
39.811	1.01E-03		2.16E-02			4.42E-02	4.81E-04		1.42E-02	1.02E-01	7.31
63.096	1.60E-03		3.43E-02			7.69E-02	8.25E-04		1.36E-02	2.11E-01	7.51
100	2.53E-03		5.43E-02			1.29E-01	1.33E-03		1.29E-02	3.85E-01	7.72

Примечание: Содержание кислорода в растворе 12.9 мг/л; Kln – каолинит – Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; Illt – иллит – KAl<sub>2</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>; Msc – мусковит – KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4.5</sub>; Apt – апатит – Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH; Mnt – монтмориллонит – Na<sub>0.33</sub>Al<sub>2.33</sub>Si<sub>3.67</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Таблица 2.12. Компьютерный аналог взаимодействия вода-порода-атмосфера (линейное приближение) с ограничением на миграцию Al, Si, Fe (мг/л)

Порода, г	Al	Ca <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Fe	Mn	Sr <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>
10	1.12E-02	1.28E-01	5.40E-01	7.26E-01	3.91E-02	3.03E-03	1.39E-03	1.06E-02	1.84E-01
15.849	1.78E-02	2.03E-01	8.56E-01	1.15	6.19E-02	4.81E-03	2.21E-03	1.68E-02	2.91E-01
25.119	2.82E-02	3.22E-01	1.36	1.82	9.80E-02	7.62E-03	3.49E-03	2.67E-02	4.61E-01
39.811	4.47E-02	5.09E-01	2.15	2.89	1.55E-01	1.21E-02	5.54E-03	4.23E-02	7.31E-01
63.096	7.09E-02	8.06E-01	3.41	4.58	2.45E-01	1.91E-02	8.78E-03	6.69E-02	1.16
100	1.12E-01	1.27	5.40	7.26	3.88E-01	3.03E-02	1.39E-02	1.06E-01	1.84
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	F <sup>-</sup>	O <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	pH		
10	3.17E-01	2.33E-02	12.9	2.55	2.16E-01	9.29E-01	6.86		
15.849	5.02E-01	3.72E-02	12.9	4.02	3.42E-01	1.47	7.06		
25.119	7.95E-01	5.94E-02	12.9	6.33	5.42E-01	2.33	7.27		
39.811	1.26	9.51E-02	12.8	10.0	8.58E-01	3.69	7.48		
63.096	1.99	1.51E-01	12.9	15.8	1.36	5.85	7.71		
100	3.15	2.41E-01	12.8	24.9	2.15	9.26	7.95		

Таким образом, можно сделать вывод, что разработанные модели, представляющие термодинамический аналог метастабильного и равновесного состояний, соответствуют природным ситуациям и вполне корректно описывают равновесные составы природной воды, как результат взаимодействия «вода - порода - атмосфера».

### **2.6.2. Формирование химического состава подземных вод**

Подземные воды исследуемого района образуются в зонах свободного водообмена, формирующегося под влиянием дренирующего воздействия поверхностных вод и климатических факторов. Изучались подземные воды месторождений, расположенных в центральной дуге Хибинского массива (рис. 2.4), приуроченные к району развития дочетвертичных кристаллических пород и перекрывающих их рыхлых четвертичных отложений, мощность которых изменяется в пределах 10-60 м [Отчет..., 1999; Пожиленко и др., 2002]. В таблицах 2.13, 2.14 представлены результаты моделирования поверхностных и подземных вод, формирующихся в долине р. Вудъяврйок и расположении месторождения Олений ручей, в табл. 2.15 - месторождения Куэльпор (рис.2.1-2.4).

*Месторождение в долине р. Вудъяврйок.* Результаты моделирования поверхностных и подземных вод (табл. 2.13) указывают на сходство их составов по содержанию основных элементов ( $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl, Ca, K и Na). Вместе с тем, в подземных водах значения pH и величины содержания Si, Al существенно возрастают. В водах скважины 44 сформировались восстановительные условия, поскольку над ней расположено болото, что делает эту систему закрытой относительно атмосферы.

*Месторождение Олений ручей.* Это месторождение находится вблизи разрабатываемого ныне апатитнефелинового месторождения "Олений ручей". Скважины 49 и 48 пробурены на разные горизонты четвертичных и кристаллических пород соответственно. На взаимосвязь процессов

формирования поверхностных и подземных вод указывает тот факт, что с увеличением глубины возрастают содержания Na,  $\text{SO}_4^{-2}$ , K и значения pH, а содержание кислорода снижается (табл. 2.14). Увеличение содержания Ca и Mg связано с близостью расположения апатитового месторождения.

*Месторождение Куэльпор.* Это месторождение подземных вод представлено двумя самоизливающимися скважинами, находящимися у подножия горы Куэльпор, где тоже обнаружены апатито-нефелиновые залежи руд с низким содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  [Минеральные..., 1981]. Рассмотренные выше примеры позволяют перейти к разработке резервуарно-динамической модели взаимодействия "вода – порода – атмосфера" месторождения Куэльпор (рис. 2.5). Воды р. Кунийок (1000 л) поступают в последующие (1-4) резервуары, представленные нижерасположенными породами, взаимодействуя с ними согласно заданной степени протекания процесса (соотношение вода-порода: 1.0; 0.8; 0.6; 0.2).



Таблица 2.13 - Данные мониторинга и результаты моделирования поверхностных и подземных вод в долине реки Вудьяврйок

Параметры	Данные мониторинга(743)*	Результаты моделирования (743)*	Данные мониторинга, мг/л			Результаты моделирования, мг/л		
			Скв. 58	Скв.44	скв.25	Скв. 58	Скв.44	скв.25
	28.08.2001							
T, °C	25	25	25	25	2	5	5	5
P, бар	1	1	1	1	1	3	3	3
pH	7.36	7.51701	8.28	8.05	8.1	8.26	8.09	8.34
Eh		0.806				0.755	-0.252	0.747
Глубина, м			75	80	71			
C, мг/л		3.90	3.51	3.55	3.5	3.51	3.55	3.50
Al	<0.04		0.1	0.092	0.074	1.00E-01	9.20E-02	7.40E-02
Na+	7.06	7.06				8.16	7.40	7.35
Na+K			9.66	9.2	9.43			
Ca <sup>+2</sup>	0.2	1.99E-01	0.5	0.6	0.5	4.95E-01	5.95E-01	4.96E-01
K <sup>+</sup>	2.08	2.08				1.50	1.80	2.08
Mg <sup>+2</sup>	0.4	3.97E-01	0.12	0.12	0.16	1.19E-01	1.19E-01	1.59E-01
F-			0.3		0.21	3.00E-01		2.10E-01
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3.7	3.68	4.53	3.7	3.29	4.51	3.44E+00	3.28
Cl-	1.05	1.05	0.78	1.21	1.35	7.80E-01	1.21E+00	1.35
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.67	18.0	20.13	19.52	19.52	17.4	17.5	17.4
CO <sub>2</sub>	0.88	1.26				2.18E-01	3.25E-01	1.79E-01
O <sub>2</sub>		10.9				2.24		1.17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			0.2	0.4	0.3	0.2	0.4	0.3
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	7.74	5.63					3.62	4.33
SiO <sub>2</sub>		1.31					8.42E-01	1.01
Si				5	6			
Mn	0.001	9.98E-04						
Sr	0.026	2.59E-03						

\* 743 – точка отбора проб

Таблица 2.14 Результаты мониторинга 2001 г. и моделирования поверхностных (ПВ) и подземных вод в районе месторождения «Олений ручей»

Параметры	Данные мониторинга			Результаты моделирования		
	ПВ(622)*	Скв.49	Скв.48	ПВ (622)*	Скв.49	Скв.48
T°C	25	25	25	5	5	3
P, бар	1	1	1	1	3	3
pH	7.3	6.95	8.99	7.37	6.956	9.04
Eh, В				0.814	0.830	0.712
Глубина, м		22	100			
Al, мг/л			0.11			1.10E-01
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	<b>1.2</b>	<b>1.3</b>	<b>1.35</b>	<b>1.19</b>	<b>1.29</b>	<b>1.30</b>
K <sup>+</sup>	2.82	2.07	5.02	2.82	2.07	5.02
Mg <sup>+2</sup>	2.3	1.55	1.6	2.27	1.53	1.55
Mn <sup>+2</sup>	0.001	0.001	0.001	9.97E-04	9.98E-04	9.90E-04
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>7.07</b>	<b>7.24</b>	<b>11.5</b>	<b>7.07</b>	<b>7.24</b>	<b>11.5</b>
Sr <sup>+2</sup>	0.027	0.019	0.011	2.69E-02	1.89E-02	1.09E-02
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	28.67	23.79	23.16	30.0	26.6	30.6
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>4.12</b>	<b>3.29</b>	<b>10.29</b>	<b>4.05</b>	<b>3.25</b>	<b>10.1</b>
SiO <sub>2</sub>				1.88	2.07	1.96
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	11.13	14.7	12.2	8.11	8.89	8.42
Cl <sup>-</sup>	1.78	1.2	1.45	1.78	1.20	1.45
F <sup>-</sup>		0.4	0.4		0.399	0.399
O <sub>2</sub>				12.5	3.53	2.38
C				6.83	7.09	6.26

\*Точка отбора проб

Таблица 2.15 - Результаты моделирования (РМ) и данные мониторинга (ДМ) поверхностных и подземных вод в долине р. Кунийок (гора Куэльпор, 2001 г.), глубины скважин - 100 м.

Параметры	ДМ (516)	Резервуары				Подземные воды				
		1	2	3	4	ДМ (скв 45)	РМ (скв. 45)	ДМ (скв.46)	РМ(скв.46)	
T, °C		5	5	3	3		3		3	3
P, бар		1	2	2	3		3		3	3
pH	7.26	7.43	7.40	7.39	8.11	8.15	8.145	6.64	6.621	6.6811
Eh, В		0.810	0.811	0.812	-0.222		-0.25		0.844	-0.138
Al, мг/л		<b>7.56E-06</b>	<b>7.33E-06</b>	<b>5.56E-06</b>	<b>1.34E-05</b>	<b>0.07</b>	<b>7.00E-02</b>	<b>0.24</b>	<b>2.40E-01</b>	<b>2.40E-01</b>
C		3.53	4.15	5.16	7.30		7.14		10.3	11.5
Ca <sup>+2</sup>	0.25	3.57E-01	5.14E-01	7.76E-01	1.46	0.4	3.95E-01	0.15	1.48E-01	1.48E-01
Mg <sup>+2</sup>	0.4	4.36E-01	4.98E-01	5.99E-01	8.61E-01	0.7	6.90E-01	0.3	2.96E-01	2.96E-01
K <sup>+</sup>	<b>1.95</b>	<b>1.95</b>	<b>1.94</b>	<b>1.94</b>	<b>1.92</b>		<b>4.13</b>	<b>2.71</b>	<b>2.71</b>	<b>2.71</b>
Na <sup>+</sup>	<b>5.22</b>	<b>5.95</b>	<b>7.12</b>	<b>9.04</b>	<b>14.1</b>	<b>14.37</b>	<b>14.4</b>		<b>12.6</b>	<b>12.6</b>
Fe		7.00E-09	7.16E-09	5.83E-09	5.91E-02			0.07	7.00E-02	7.00E-02
Sr <sup>+2</sup>	0.016	2.66E-02	4.37E-02	7.17E-02	1.45E-01	0.016	1.59E-02	0.0076	7.57E-03	7.57E-03
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0.88	1.36	1.71	2.27	6.81E-01	0.88	6.05E-01	0.86	16.8	17.3
O <sub>2</sub> <sup>0</sup>		10.5	8.82	6.09					1.15	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.67	<b>16.0</b>	<b>18.7</b>	<b>23.0</b>	<b>36.0</b>	<b>35.99</b>	<b>35.3</b>	<b>28.04</b>	<b>29.1</b>	<b>34.6</b>
F <sup>-</sup>		<b>2.25E-02</b>	<b>5.71E-02</b>	<b>1.14E-01</b>	<b>2.64E-01</b>	<b>1.55</b>	<b>1.55</b>	<b>0.76</b>	<b>6.41E-01</b>	<b>6.41E-01</b>
Cl <sup>-</sup>	0.78	<b>9.64E-01</b>	<b>1.26</b>	<b>1.75</b>	<b>3.01</b>	<b>2.2</b>	<b>2.20</b>	<b>0.58</b>	<b>5.80E-01</b>	<b>5.80E-01</b>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>2.88</b>	<b>3.18</b>	<b>3.69</b>	<b>4.51</b>	<b>5.82</b>	<b>4.12</b>	<b>4.01</b>		<b>4.92</b>	<b>4.92</b>
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		3.93	3.93	3.44	3.44		1.98		1.38	1.38
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	9.18					12.25	9.00	8.49	6.27	6.27
P		3.78E-03	1.68E-03	7.13E-04	2.34E-05	0.03	3.00E-02			
Mn					1.23E-01	<0.001		0.0032	3.2E-3	3.2E-3
Твердые фазы, моль										
SiO <sub>2</sub>		7.66E-02	1.12E-01	1.12E-01	3.85E-01		6.63E-02		2.27E-02	2.28E-02
FeS <sub>2</sub>					4.03E-03					1.20E-03
FeO(OH)		5.43E-03	1.13E-02	1.93E-02					1.25E-03	
FeCO <sub>3</sub>					3.89E-2					
Apt		9.48E-05	2.84E-04	4.92E-04	1.11E-3		3.21E-04			
Msc		1.39E-02	2.89E-02	4.93E-02	1.12E-01		8.65E-04		2.96E-03	2.96E-03
MnO <sub>2</sub>		2.53E-04	5.28E-04	9.00E-04					5.82E-05	

Примечание - жирным шрифтом выделены соединения, элементы и их концентрации, для которых получена наилучшая сходимость результатов моделирования и данных мониторинга. Apt – апатит. Msc – мусковит.

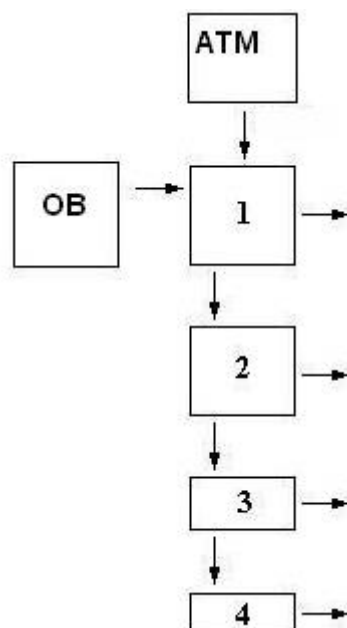


Рисунок 2.5 - Принципиальная схема 4-резервуарной имитационной модели взаимодействия «вода-порода-атмосфера-ОВ». АТМ – атмосфера. ОВ – органическое вещество. Стрелками показано движение раствора.

Скважина 45 расположена вблизи месторождения Куэльпор, ее воды характеризуются восстановительными условиями, тогда как в анализах скважины 46 наблюдались как окислительные, так и восстановительные условия. Резкое изменение окислительно-восстановительных условий в точке отбора возможно на границах окислительно-восстановительного барьера или при попадании кислорода в пробу воды в процессе отбора. Сравнивая величины содержаний  $\text{HCO}_3^-$ , рассчитанные с помощью физико-химического моделирования, и данные мониторинговых исследований, можно было бы предположить, что в водах скважины 46 преобладает окислительная обстановка, так как обычно в восстановительных условиях содержание гидрокарбоната несколько больше. Однако содержание растворенных форм железа и марганца свидетельствует о восстановительных условиях. Содержание Са по мере увеличения степени взаимодействия «вода - порода» должно возрастать, однако в скважинах 45 и 46 оно невелико (табл. 2.15). Среди новообразованных фаз обнаружены апатит, мусковит, аморфный кремнезем,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . В работе [Линник, Набиванец,

1986] показано, что продолжительность окисления Fe(II) в чистых растворах не превышает несколько минут. Окисление Mn(II) в подобных условиях длится часами и даже сутками, при этом с увеличением рН водной среды его скорость резко возрастает. Отметим, что содержание железа, рассчитанное с помощью модели взаимодействия "вода – порода – углерод", совпадает с результатами химических анализов вод из скв. 46 (табл. 2.15). Поскольку в зоне гипергенеза доминирует окислительная геохимическая обстановка, препятствующая накоплению железа ( $Fe^{+2}$ ) в водах, полное равновесие с сидеритом никогда не достигается. Однако на глубине 100-200 м в водоносных горизонтах, изолированных водоупорами от воздействия атмосферных осадков, формируются восстановительные условия, способствующие накоплению растворенных форм железа [Геологическая эволюция..., 2007; Шварцев, 1998]. Таким образом, с помощью ФХМ подтверждено предположение, сделанное на основании мониторинговых исследований, о том, что на глубинах более 100 м формируются условия, способствующие накоплению железа и марганца в водах.

Следовательно, можно утверждать, что на больших глубинах создаются восстановительные условия, способствующие переходу в раствор Al, Fe, Mn и других поливалентных элементов. Поскольку воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты [Хибинский..., 1972], усиленная эксплуатация водоносных скважин может привести к поступлению некондиционных вод из глубин.

Следует обратить внимание на сравнительно высокие концентрации фтора (скв. 45). Установлено, что в присутствии Al в растворе возрастает растворимость флюорита, а увеличение в водах концентраций  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  способствует извлечению фтора из пород. С другой стороны, поскольку растворимость  $CaF_2$  минимальна ( $PP_{CaF_2} = n \cdot 10^{-11}$ ), содержания фтора в подземных водах не связано с изменением содержания Ca. Однако вследствие высокой растворимости NaF (при  $20^\circ C$  – 42.8 г/кг) увеличение содержания Na в водах скв. 45 приводит к возрастанию в них содержания F. В связи с различной растворимостью фторидов натрия и кальция его содержание в водах зависит от величины соотношения

Na/Ca. Поэтому карбонатные  $\text{HCO}_3^-$  – Na воды благоприятны для извлечения F из пород и его накопления в водных растворах [Крайнов, Швец, 1980; Крайнов и др., 2004]. Образование высоких концентраций фтора в водах возможно связано с разработкой месторождения на горе Куэльпор.

Формирование подземных вод в пределах Хибинского массива с помощью резервуарной динамики рассматривалось в работе С.И. Мазухиной и С.С. Сандиминова (2005). Было отмечено указанное выше поведение элементов (Na, K, Ca,  $\text{SO}_4^{-2}$  и др.), повышение значений pH, возможность изменения окислительно-восстановительных условий. В данной же работе этот подход применен к конкретным месторождениям подземных вод, позволив связать ранее абстрактные резервуары с глубиной конкретных скважин.

В таблице 2.16 представлены результаты химико-аналитических исследований поверхностных и подземных вод в долине реки Кунийок в сентябре 2010 г. По сравнению с работами 2001, в 2010 г. анализы поверхностных вод дополнены содержанием Al, Fe, Mn. Из скважин были взяты по 2 пробы, полученные аналитические данные близки по значениям pH, Ca, K, Na, Cl,  $\text{SO}_4^{-2}$ , P, F в каждой из скважин соответственно. Содержание Al, Fe, Mn в подземных водах выше, чем в поверхностных. Сопоставление результатов мониторинга 2010 г. с результатами 2001 г. (табл. 2.15) указывает на сопоставимость концентраций Na, K,  $\text{SO}_4^{-2}$ , F как по результатам химического анализа, так и по данным физико-химического моделирования состава подземных вод (табл. 2.15, резервуар 4).

Компьютерный аналог химического состава вод скв. 46 (проба 8) показал наличие в пробе кислорода, что связано, по-видимому, с неточностью химического анализа. Дополнительный расчет с использованием пошагового изменения содержания углерода в системе позволил получить состав, близкий к фиксированному ранее (табл. 2.17, вариант 7 и табл. 2.15, рез. 4). При этом возможный состав новообразованных фаз соответствует по количественному и качественному составу наблюдаемым осадочным образованиям (табл. 2.17 и 2.15).

К настоящему времени установлено, что в вертикальном разрезе массива различают три гидрогеологические подзоны: верхнюю (зона аэрации), среднюю и нижнюю. Взяв за основу схему движения поверхностных и подземных вод [Шварцев, 2013], мы построили вертикальный разрез, присущий Хибинскому щелочному массиву (рис. 2.6).

Верхняя подзона, распространение которой повсеместно, целиком находится в сфере влияния местной гидрографической сети и активного воздействия климатических факторов. Мощность ее колеблется от нескольких метров в долинах и на склонах до 250-500 м. Средняя подзона характеризуется постоянным водонасыщением и преимущественно горизонтальным движением подземных вод к очагам разгрузки, соответствующим уровням местных речных долин и водоемов. Мощность ее от 300 м и более. Нижняя подзона трещинно-жильных вод, приуроченных к тектоническим трещинам и крупным разломам в глубоких частях массива, еще слабо изучена. Воды этой зоны, по-видимому, имеют восходящее движение, обладают большими напорами и значительной обводненностью. Фонтанирование некоторых скважин из нижней подзоны наблюдалось в Хибинах с глубины 700 м и даже 960 м. В последнем случае восходящая вода имела температуру более 18°C [Гидрогеология СССР, т. XXVII, 1971 с. 229-230]. В 1961 г. при бурении скважины на берегу оз. Малый Вудъявр был установлен выход на поверхность из водоносного горизонта с глубины примерно 1000 м насыщенного содового раствора [Дудкин, Мазухина, 2001].

Таблица 2.16 - Данные мониторинга 2010 г. в долине реки Кунийок, компоненты раствора в мг/л

Объекты	№ пробы	T° C	pH	Ca	Mg	K	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Al	Fe	Mn
Скв. 46	7	13.6	9.23	1.47	0.100	3.47	12.86	0.02	0.0416	0.0021	0.0004
Скв. 46	8	13.4	9.20	1.42	0.050	3.50	11.91	0.02	0.0884	0.0015	0.0001
Ручей	9	12.7	7.03	0.72	0.050	1.46	4.37	0.02	0.0093	0.0007	0.0001
Скв. 45	10	13.7	9.44	0.79	0.025	2.54	11.70	0.02	0.0783	0.0034	0.0004
Скв. 45	11	13.6	9.41	0.89	0.025	2.65	11.48	0.02	0.0805	0.0011	0.0002
Водопад	12	14.3	7.16	0.78	0.050	1.38	4.21	0.02	0.0059	0.0001	0.0001
Водопад	13	14.6	6.93	0.78	0.050	1.38	4.21	0.30	0.0080	0.0005	0.0001
Исток Кунийок	14	13.3	7.32	0.67	0.025	1.81	6.32	0.15	0.0384	0.0001	0.0002
		P	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CL <sup>-</sup>	C	Si	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	F		
Скв. 46	7	0.028	5.3	0.7	0.83	2.91	8.862	10.98	2.05		
Скв. 46	8	0.028	5.7	0.6	0.83	3.64	8.922	8.87	2.06		
Ручей	9	0.005	2.2	0.3	0.44	1.00	7.716	9.24	0.2		
Скв. 45	10	0.016	3.5	0.6	0.80	3.58	7.722	9.59	1.06		
Скв. 45	11	0.013	3.5	0.2	0.81	0.90	7.680	6.86	1.11		
Водопад	12	0.005	2.2	0.2	0.43	0.13	6.150	8.3	<0.2		
Водопад	13	0.005	2.2	0.2	0.41	0.40	7.170	9.25	<0.2		
Исток Кунийок	14	0.005	3.7	0.2	0.48	1.00	4.320	8.82	0.32		



Таблица 2.17 - Компьютерный аналог изменения химического состава воды в зависимости от содержания в ней углерода  
(проба 8, скв. 46; при T = 3 °C, P = 3 бар)

Компоненты водного раствора, мг/л											
варианты	Al	C	Fe	Mn	Ca <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
1	6.24E-05	4.55	5.06E-09	1.86E-13	1.31	3.46	11.9	4.86E-02	1.09	21.9	2.05
2	5.31E-05	4.66	4.77E-09	3.31E-13	1.32	3.46	11.9	4.87E-02	8.82E-01	22.7	2.05
3	4.24E-05	4.78	4.48E-09	7.52E-13	1.33	3.46	11.9	4.89E-02	6.41E-01	23.5	2.05
4	2.88E-05	4.92	4.19E-09	2.94E-12	1.33	3.46	11.9	4.90E-02	3.69E-01	24.4	2.05
5	1.54E-05	5.07	4.10E-09	3.27E-11	1.34	3.46	11.9	4.92E-02	1.37E-01	25.2	2.05
6	1.11E-05	5.25	1.50E-03	1.00E-04	1.40	3.46	11.9	4.92E-02	6.74E-02	25.7	2.06
7	1.24E-05	5.44	8.80E-05	1.00E-04	1.34	3.46	11.9	4.92E-02	9.37E-02	26.9	2.05
8	1.52E-05	5.66	1.25E-06	1.00E-04	1.34	3.46	11.9	4.91E-02	1.49E-01	28.1	2.05
9	1.91E-05	5.91	6.33E-08	1.00E-04	1.34	3.46	11.9	4.91E-02	2.32E-01	29.4	2.05
10	2.28E-05	6.19	7.66E-09	1.00E-04	1.33	3.46	11.9	4.90E-02	3.22E-01	30.8	2.05
	Состав новообразованных фаз, моль						Содержание в растворе, мг/л				
	MnO <sub>2</sub>	FeO(OH)	FeS <sub>2</sub>	Msc	Apt	SiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	Eh	pH	
1	1.82E-06	2.69E-05		1.09E-03	3.01E-04	1.28E-02	1.73	8.30E-01	0.702	9.27	
2	1.82E-06	2.69E-05		1.09E-03	3.01E-04	1.69E-02	1.46	8.30E-01	0.707	9.16	
3	1.82E-06	2.69E-05		1.09E-03	3.01E-04	2.19E-02	1.15	8.30E-01	0.714	9.01	
4	1.82E-06	2.69E-05		1.09E-03	3.01E-04	2.64E-02	7.91E-01	8.30E-01	0.726	8.75	
5	1.82E-06	2.69E-05		1.09E-03	3.01E-04	3.01E-02	3.83E-01	8.30E-01	0.746	8.31	
6				1.09E-03		3.11E-02		8.30E-01	-0.208	7.99	
7			2.53E-05	1.09E-03	3.01E-04	3.08E-02		8.30E-01	-0.233	8.11	
8			2.68E-05	1.09E-03	3.01E-04	3.02E-02		8.30E-01	-0.251	8.29	
9			2.69E-05	1.09E-03	3.01E-04	2.92E-02		8.30E-01	-0.267	8.47	
10			2.69E-05	1.09E-03	3.01E-04	2.82E-02		8.30E-01	-0.278	8.59	

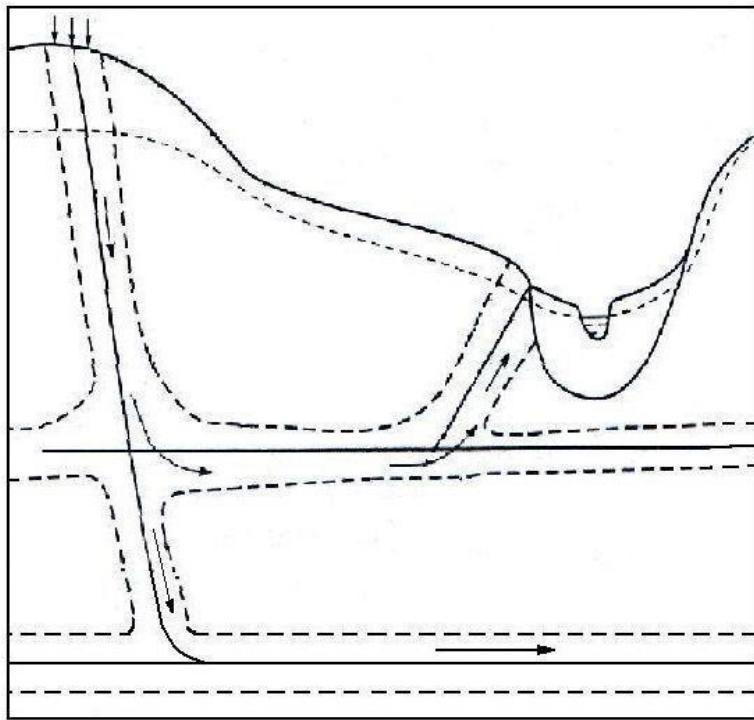


Рисунок 2.6 - Схема движения подземных вод

Обозначения на рисунке:



- направление движения подземных вод;



- уровень подземных вод;



- область питания подземных вод

Мощность верхней подзоны колеблется от нескольких метров в долинах и на склонах до 250-500 м. Распространение повсеместно.

Мощность средней подзоны от 300 м и более.

Нижняя подзона трещинно-жильных вод, приуроченных к тектоническим трещинам и крупным разломам в глубоких частях массива, еще слабо изучена. Фонтанирование некоторых скважин из нижней подзоны наблюдалось в Хибинах с глубины 700 м и даже 960 м. В последнем случае восходящая вода имела температуру более 18°C [Гидрогеология СССР, т. XXVII, 1971 с. 229-230].

Как показано в работе [Шварцев, 2013], в эндогенные горные породы вода попадает разного состава и чаще всего отсутствуют как начальные, так и конечные этапы взаимодействия. При этом исключительную роль играет время взаимодействия. Геохимически степень протекания в физико-химических моделях интерпретируется как пространственно-временная координата [Карпов, 1981, стр.118; Чудненко, Карпов, Мазухина и др., 1999], поэтому нами в качестве временной координаты выбрана величина  $\xi$  в каждом из резервуаров.

Далее была поставлена задача: при неизменных начальных условиях (просачивание поверхностных вод вглубь массива) рассмотреть изменение химического состава вод в зависимости от различной степени взаимодействия

вода-порода ( $\xi = 1, 0.8, 0.2, 0$ ) в каждом резервуаре соответственно) и повышения температуры в 3 и 4 резервуарах (табл. 2.18); ( $\xi = 1, 0.8, 0, -0.2$ ), табл.2.19.

Таблица.2.18 - Результаты моделирования поверхностных вод (на примере р. Кунийок) с нижерасположенными породами Хибинского массива ( $\xi = 1, 0.8, 0.2, 0$ )

Параметры	ДМ (516)	Резервуары			
		1	2	3	4
T, °C		5	5	5	10
P, бар		1	2	2	3
pH	7.26	7.43	7.40	7.3409	9.12
Eh, В		0.810	0.811	0.805	-0.333
Al, мг/л		<b>7.56E-06</b>	<b>7.33E-06</b>	6.94E-06	2.04E-04
C		3.53	4.15	6.70	10.8
Ca <sup>+2</sup>	0.25	3.57E-01	5.14E-01	1.17	2.07
Mg <sup>+2</sup>	0.4	4.36E-01	4.98E-01	7.51E-01	1.03E-01
K <sup>+</sup>	<b>1.95</b>	<b>1.95</b>	<b>1.94</b>	1.93	1.04
Na <sup>+</sup>	<b>5.22</b>	<b>5.95</b>	<b>7.12</b>	11.9	19.9
Fe		7.00E-09	7.16E-09	7.50E-09	2.01E-04
Sr <sup>+2</sup>	0.016	2.66E-02	4.37E-02	1.14E-01	4.44E-02
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0.88	1.36	1.71	3.12	8.03E-02
O <sub>2</sub> <sup>0</sup>		10.5	8.82	1.96	
CH <sub>4</sub>					2.85E-05
HS-					1.69E-03
NH <sub>3</sub>					4.59E-01
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		0,0123	0.0134	0.0185	2.29
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.67	<b>16.0</b>	<b>18.7</b>	29.6	52.3
F <sup>-</sup>		<b>2.25E-02</b>	<b>5.71E-02</b>	2.01E-01	4.38E-01
Cl <sup>-</sup>	0.78	<b>9.64E-01</b>	<b>1.26</b>	2.48	4.49
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>2.88</b>	<b>3.18</b>	<b>3.69</b>	5.76	4.18E-03
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		3.93	3.93	3.93	5.35
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	9.18				
P		3.78E-03	1.68E-03	3.45E-04	8.59E-07
Mn					7.35E-02
Твердые фазы, моль					
SiO <sub>2</sub>		7.66E-02	1.12E-01	3.51E-01	4.55E-01
FeS <sub>2</sub>					4.41E-02
FeO(OH)		5.43E-03	1.13E-02	3.99E-02	
FeCO <sub>3</sub>					3.47E-08
CaCO <sub>3</sub>					1.97E-03
MnCO <sub>3</sub>					2.24E-03
SrCO <sub>3</sub>					1.93E-03
Apt		9.48E-05	2.84E-04	1.01E-03	1.86E-03
Msc		1.39E-02	2.89E-02	1.02E-01	1.80E-01
MnO <sub>2</sub>		2.53E-04	5.28E-04	1.86E-03	
сметиты					1.36E-02
селадониты					3.02E-02

Таблица 2.19 - Результаты моделирования поверхностных вод (на примере р. Кунийок) с нижерасположенными породами Хибинского массива ( $\xi = 1, 0.8, 0, -0.2$ )

Параметры	ДМ (516)	Резервуары			
		1	2	3	4
Т. °С		5	5	10	25
Р. бар		1	2	2	3
pH	7.26	7.43	7.40	8.12007	9.05213
Eh. В		0.810	0.811	-0.23572	-0.36884
<b>Al, мг/л</b>		<b>7.56E-06</b>	<b>7.33E-06</b>	3.69E-05	1.19E-03
С		3.53	4.15	8.03	14.5
Ca <sup>+2</sup>	0.25	3.57E-01	5.14E-01	1.55	1.48
Mg <sup>+2</sup>	0.4	4.36E-01	4.98E-01	8.99E-01	2.03E-02
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>1.95</b>	<b>1.95</b>	<b>1.94</b>	1.92	1.32
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>5.22</b>	<b>5.95</b>	<b>7.12</b>	14.8	26.5
Fe		7.00E-09	7.16E-09	4.27E-02	4.32E-05
Sr <sup>+2</sup>	0.016	2.66E-02	4.37E-02	1.54E-01	3.53E-02
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0.88	1.36	1.71	6.15E-01	9.57E-02
O <sub>2</sub> <sup>0</sup>		10.5	8.82	-	
CH <sub>4</sub>				2.38E-10	4.08E-03
HS-				1.97E-05	2.36E-02
NH <sub>3</sub>				2.73E-03	3.13E+00
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		0.0123	0.0134	0.176	3.77
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.67	<b>16.0</b>	<b>18.7</b>	40.3	70.0
F <sup>-</sup>		<b>2.25E-02</b>	<b>5.71E-02</b>	2.85E-01	6.61E-01
Cl <sup>-</sup>	0.78	<b>9.64E-01</b>	<b>1.26</b>	3.19	6.38
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>2.88</b>	<b>3.18</b>	<b>3.69</b>	4.39	4.81E-04
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		3.93	3.93	5.35	1.12E+01
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	9.18				
P		3.78E-03	1.68E-03	1.73E-05	1.16E-06
Mn				3.17E-02	3.26E-02
Твердые фазы, моль					
SiO <sub>2</sub>		7.66E-02	1.12E-01	5.00E-01	5.34E-01
FeS <sub>2</sub>				1.45E-02	5.27E-02
FeO(OH)		5.43E-03	1.13E-02	4.44E-02	
FeCO <sub>3</sub>					1.23E-06
CaCO <sub>3</sub>					8.87E-03
MnCO <sub>3</sub>					6.16E-03
SrCO <sub>3</sub>					3.16E-03
Apt		9.48E-05	2.84E-04	1.51E-03	2.90E-03
Msc		1.39E-02	2.89E-02	1.53E-01	2.46E-01
MnO <sub>2</sub>		2.53E-04	5.28E-04		
сметтиты					1.97E-02
селадониты					6.39E-02
мезолит					4.35E-02

Примечание - смектиты Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, мезолит Na<sub>0.68</sub>Ca<sub>0.66</sub>(Al<sub>1.99</sub>Si<sub>3.01</sub>O<sub>10</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2.65</sub>  
селадониты KFeAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>

Изменение  $\xi$  (0, -0.2) с увеличением температуры (10 °С, 25°С) в 3-м и 4-м

резервуарах соответственно приводит к изменению содержания (мг/л): Al (3.10<sup>-5</sup>; 1.10<sup>-3</sup>), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (40.3; 70), Na (14.8; 26.5), Cl (3.19; 6,38), F (0,285; 0.661) с образованием новой фазы – мезолита, значения рН близки к 9 (таблица 2.19). В 3-м резервуаре происходит изменение окислительно-восстановительных условий. Рассмотрим изменения значений Eh, рН и Al по резервуарам в зависимости от степени взаимодействия «вода-порода» и температуры: 1 - данные таблицы 2.15, 2 - данные таблицы 2.18, 3 - данные таблицы 2.19.

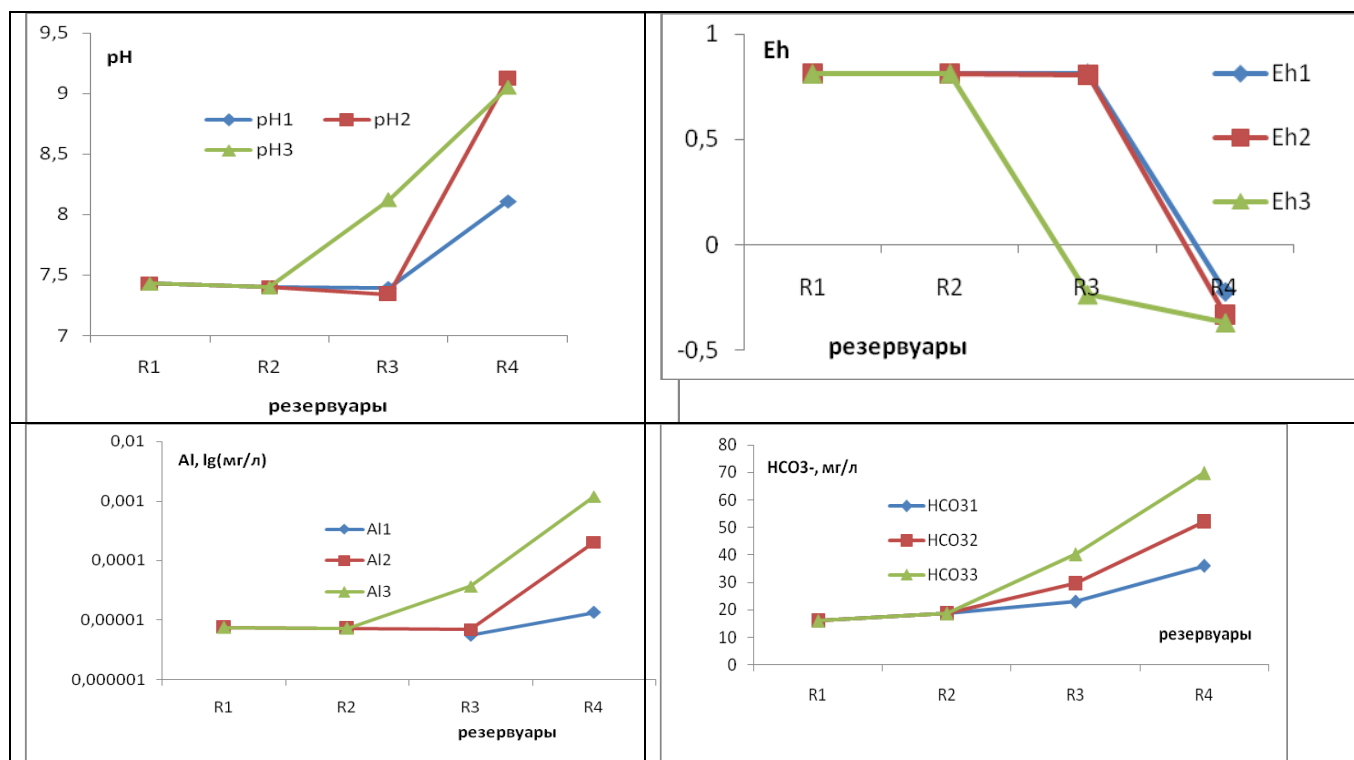


Рисунок 2.7 - Результаты моделирования значений Eh, рН, Al в резервуарах (R1-R4) в зависимости от степени взаимодействия «вода - порода» и температуры

Рисунок 2.7 наглядно демонстрирует как с изменением температуры и степени взаимодействия  $\xi$  окислительно-восстановительные условия меняются уже в 3-м резервуаре. Анализ полученных результатов показывает, что время взаимодействия «вода - порода» ( $\xi$ ) и температура оказывают основное влияние на изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений рН, увеличению концентраций HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов.

Как уже указывалось выше, проблема использования вод Хибинского

массива для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения связана с их некондиционностью по содержанию Al, F, значениям pH (таблица 2.20). Сопоставим теперь результаты моделирования, представленные в таблицах 2.18-2.19 со средними значениями концентраций скважины 11э, водозабора «Центральный» (таблица 2.20). На рисунке 2.8 представлены средние значения некоторых компонентов (mon) и результаты моделирования, представленные в таблицах 2.18 (mod1) и 2.19 (mod2) (4-й резервуар).

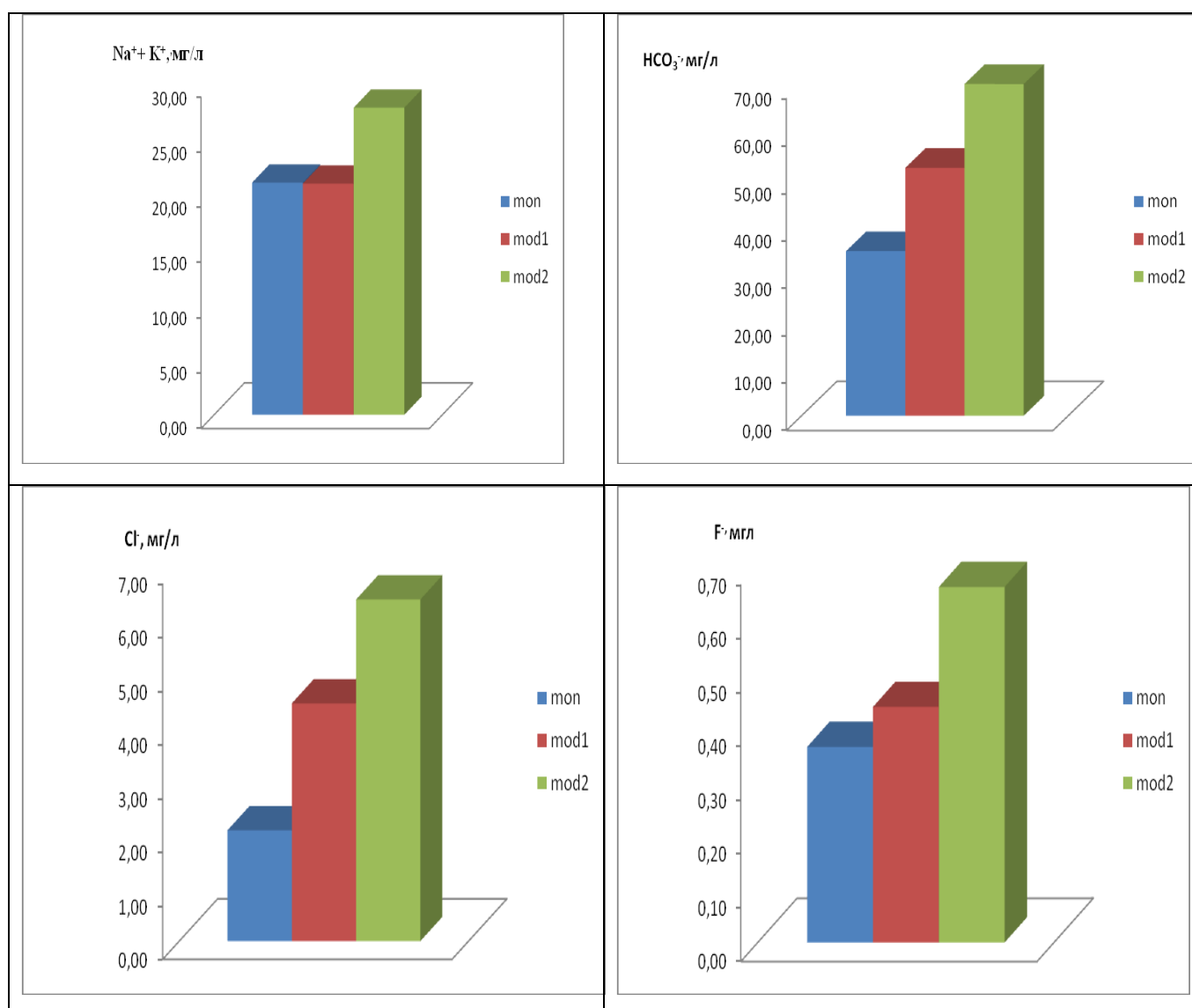


Рисунок 2.8 Сопоставление результатов мониторинга (водозабор «Центральный» 1996-1998 гг.) с результатами моделирования, мг/л

Таблица 2.20 - Аналитические данные химического состава вод водозабора «Центральный», скважина 11э (мг/л) [Отчет..., 1999]

Дата отбора пробы	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	pH	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sup>3+</sup>
15.05.1996 г.	20.79	0.40	0.12	30.50	1.95	6.58	6.00	1.80	0.24	9.49	9.0	<0.01	0.495
17.06.1996 г.	24.70	0.20	0.06	36.60	1.60	8.23	6.60	2.70	0.28	9.45	4.0	<0.01	0.686
16.07.1996 г.	23.92	0.20	0.06	34.46	2.20	6.17	7.80	2.43	0.28	9.90	4.0	0.051	
20.08.1996 г.	22.54	0.20	0.12	37.82	1.85	9.88	3.60	0.62	<0.20	9.25	5.0	0.01	0.71
23.09.1996 г.	22.08	1.10	0.42	34.47	1.99	8.23	6.30	0.60	0.55	9.97	5.0	0.019	0.27
17.10.1996 г.	22.02	следы	0.18	43.00	1.66	6.17	1.50	2.10	0.34	9.47	5.0	<0.01	0.36
21.11.1996 г.	23.53	0.00	0.30	43.92	2.47	4.53	6.00	1.52	0.56	9.68	6.37	0.01	0.21
17.12.1996 г.	25.53	следы	0.18	35.38	2.47	7.00	7.80	2.40	0.51	9.70	5.0	0.16	
21.01.1997 г.	24.38	следы	0.06	37.82	2.60	6.58	5.40	2.40	0.42	10.23	4.0	0.054	0.58
18.02.1997 г.	20.93	0.50	0.12	33.55	2.40	7.82	5.70	2.25	0.50	10.04	4.0	0.08	0.91
22.04.1997 г.	20.93	<1.00	0.12	36.60	2.60	6.17	5.40	2.30	0.40	9.80	7.0	<0.01	0.96
9.12.1997 г.	20.68	0.40	0.06	36.60	2.20	5.76	5.40	2.75	<0.20	9.55	5.12	0.21	0.97
11.02.1998 г.	19.25	0.30	0.12	33.25	2.64	7.82	2.40	2.21	<0.20	9.36	3.83	0.14	0.64
12.03.1998 г.	20.21	0.30	0.12	32.94	3.30	8.23	4.80	2.50	<0.20	9.88	4.19	0.12	1.21
12.05.1998 г.	15.81	0.00	0.12	30.50	1.95	2.88	1.95	1.00	<0.20	9.65	5.98	0.21	0.68
25.06.1998 г.	20.24	0.00	0.23	30.50	2.10	9.05	5.70	0.43	0.26	9.83	4.62	0.30	0.79
23.07.1998 г.	20.04	0.00	0.36	30.50	1.40	4.94	7.80	2.37	0.20	9.84	4.49	0.05	0.70
15.09.1998 г.	19.76	0.00	0.12	36.30	2.60	4.12	5.10	2.40	<0.20	9.67	4.91	0.21	1.04
26.10.1998 г.	18.04	0.00	0.18	38.43	0.40	9.05	3.60	0.29	0.32	9.29	5.22	0.21	1.80
25.11.1998 г.	15.14	0.00	0.12	21.35	1.02	6.17	6.00	0.30	0.23	9.53	3.00	0.03	0.67

В Геологическом институте КНЦ РАН с помощью измерения концентраций изотопов  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  и  $^{20}\text{Ne}$  в водах водозабора «Центральный» показано, что воды являются смесью молодых (более 90%) и древних (менее 10%) вод. Возраст молодой воды, определенный  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  ( $^3\text{H}$ ) методом оказался равным  $21 \pm 1.5$  г. Возраст древней воды, оцененный U–Th– $^4\text{He}$  методом, составляет около 50 тыс. лет. Вследствие взаимодействия вода–порода древняя вода содержит повышенные концентрации гелия и некоторых вредных для здоровья элементов, например алюминия, за счет растворения щелочных пород массива.

Поступление древней воды в эксплуатируемый водоносный горизонт четвертичных отложений, вероятнее всего, обусловлено ее подтоком из глубины Хибинского массива по субвертикальной зоне тектонического дробления в кристаллических породах, трасса которой проходит непосредственно через участок размещения водозабора. Доля древней воды в каждой из скважин контролируется как общей гидрогеологической ситуацией, так и режимом работы водозабора [Гудков и др., 2014].

В таблице 2.21 представлены результаты исследования вод водозабора «Центральный» в 2017 г. [Мазухина и др., 2018].

Таблица 2.21. Результаты анализа состава подземных вод водозабора «Центральный»

Параметры	Концентрации компонентов, мг/л					
	Скв. 10	Скв. 9	Скв. 7	Скв. 3	Скв. 5	Б
В	0.0163	0.0169	0.015	0.015	0.015	0.013
Na	29.2	21.8	11.5	13.1	17.5	5.74
Mg	0.042	0.025	0.002	<0.0001	0.0083	0.081
Al	0.35	0.84	0.97	1.07	0.89	0.085
Si	1.90	1.65	1.91	1.76	1.76	2.86
P	0.023	0.029	0.019	0.032	0.015	0.014
K	4.15	2.40	1.19	1.17	1.70	1.66
Ca	0.075	0.24	0.027	0.0079	0.113	0.89
$\text{HCO}_3^-$	46.2	40.7	26.3	30.9	37.7	17.6
pH	8.97	9.39	9.63	9.57	9.46	7.72
Eh, мВ	-108	-130.4	-145.9	-141.8	-134.6	-36.8



Данные таблицы 2.21 показывают, что в четырёх скважинах наблюдаются высокие значения рН, концентрации Al, Na,  $\text{HCO}_3^-$  и  $E_h < 0$  (Б - водозабор «Болотный», водами которого разбавляют воды из скважин водозабора «Центральный»).

**Выводы.** Исследование системы «водный раствор–углерод», с учетом особенностей пород Хибинского массива, объясняют особенности формирования гидрокарбонатных вод, присущих данному массиву.

Сопоставление результатов моделирования с данными мониторинга поверхностных и подземных вод с учетом «среднего химического состава Хибинского массива» подтверждает хорошую согласованность по содержанию главных петрогенных компонентов, а учет кларкового содержания летучих компонентов (сера, углерод, фтор, хлор) позволяет получить совпадение и по анионным компонентам.

В результате выполненного термодинамического моделирования при разных соотношениях порода-вода и открытости системы к атмосфере установлено, что эволюция геохимических взаимодействий водных растворов с породами Хибинского массива, содержащими кларковые концентрации фтора, хлора, углерода и серы, направлена в сторону увеличения натрий-углекисло-хлоридно-сульфатных составляющих. Это связано с образованием водосодержащих вторичных минералов, что приводит к уменьшению объема свободных вод и концентрированию в них летучих компонентов.

Полученные модельные растворы свидетельствуют о том, что формирование поверхностных и подземных вод Хибинского массива, в целом, происходит в рамках рассмотренной системы. С изменением только входных параметров (степени взаимодействия и температуры) определено направление формирования химического состава вод третьей подзоны, как взаимодействия поверхностных вод с породой. Некондиционность вод по рН, алюминию, фтору присуща водам Хибинского массива. Поскольку воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты [Хибинский.... 1972], усиленная эксплуатация водоносных скважин может и, чаще

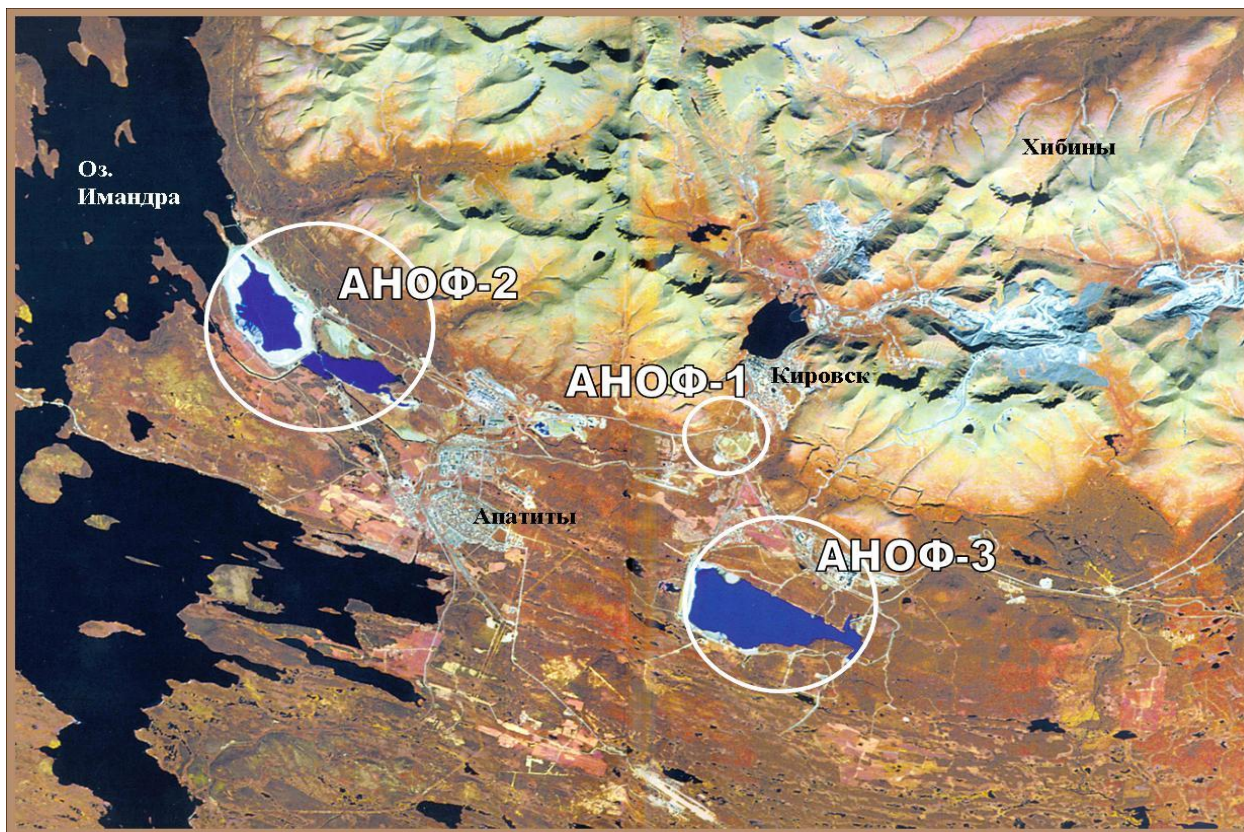
всего. приводит к “подсосу” некондиционных вод из глубин. что подтверждено исследованиями Геологического института. Кондиционность этих вод может быть достигнута специальной водоподготовкой (разбавлением богатыми кислородом водами. созданием отстойников. взаимодействием этих вод с геохимическими барьерами и т.д.).

### **ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД ХВОСТОХРАНИЛИЩА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТОНЕФЕЛИНОВЫХ РУД НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

#### **3.1. Экспериментальное и термодинамическое исследование сточных и поровых вод хвостов обогащения апатитонефелиновых руд**

За многолетнюю деятельность ОАО «Апатит» в хвостохранилищах АНОФ-1, АНОФ-2 и АНОФ-3, действующих и выведенных из эксплуатации в разное время, накопилось огромное количество отходов, остающихся после извлечения апатита и, частично, нефелина из апатитонефелиновых руд. Хвостохранилище АНОФ-1 было биологически рекультивировано. Хвостохранилища в настоящее время могут рассматриваться как техногенные месторождения: отвальные хвосты не только содержат недоизвлеченный апатит, но и являются перспективным типом глиноземного сырья, из которого можно получать алюминий, поташ и соду. Отходы обогащения представляют собой пески с крупностью минеральных частиц 0.01-0.5 мм. На рис. 3.1 представлена схема расположения хвостохранилищ.

Проблема влияния складированных отходов горнорудной промышленности на окружающую среду возникла несколько десятилетий назад. По мере детального изучения процессов, происходящих в пределах техногенных объектов, в том числе в реках, взаимодействующих с отстойниками, подземных водах, почвах и т.д., это влияние воспринимается как реальная опасность. Актуальность проводимых исследований обусловлена необходимостью составления прогноза состояния окружающей среды в условиях повышенной антропогенной нагрузки. Комплексное исследование складированных отходов обогащения сульфидных руд представлено в работе [Бортникова и др., 2006]. Изменение вещества хвостохранилищ разного типа рассматривается в работах О.Л. Гаськовой (2005) и других исследователей.



*Рисунок 3.1 - Схема расположения хвостохранилищ ОАО Апатит [Александров и др., 2005]*

К настоящему времени относительно хвостохранилищ ОАО «Апатит» и процессов обогащения на основании различных исследований установлено:

- чистый нефелиновый песок, не затронутый почвообразованием, содержит органические вещества, попавшие в песок в виде флотационных реагентов при обогащении апатитнефелиновых руд АНОФ-1 [Переверзев и др., 2007];
- в процессе обогащения используются такие реагенты, как омыленная смесь таловых масел, жидкое стекло, едкий натр, хлористый кальций, окситилированные алкилфенолы. Отходы основного апатитового производства перекачиваются системой гидротранспорта в специальные хвостохранилища, расположенные на пониженных участках местности. Максимальная высота ограждающих дамб составляет на АНОФ-2 - 65 м, АНОФ-3 - 43 м;
- в водах, высачивающихся и сбрасываемых из хвостохранилища АНОФ-2, по данным химических лабораторий ОТК АО «Апатит» и КГИЛЦ, отмечаются повышенные содержания фтора до 26 мг/л (21 ПДК полифосфатов,

взвешенных веществ, нефтепродуктов, фтора, марганца, бора, алюминия). Их минерализация достигает 1150 мг/л, содержание сульфатов 500 мг/л, натрия-220 мг/л.

Грунтовые воды на территории, прилегающей к хвостохранилищу АНОФ-2, максимально загрязнены. Их химический состав практически сравнялся с химическим составом загрязняющих вод отстойника: минерализация достигает 850 мг/л, в анионном составе преобладают сульфаты, достигая 400 мг/л, содержание фтора составит 12, марганца - до 1.5 мг/л. Содержание нефтепродуктов и ПАВ в 2-3 раза превышает предельно допустимые концентрации.

Как указано выше (глава 1), аналитически высокие концентрации карбоновых кислот определены не только на границе раздела вода - нефть в приконтурных водах месторождений углеводородов, но и в пластовых водах осадочных пород, содержащих рассеянное органическое вещество (ОВ) [Павлов и др., 2008]. Это позволяет предполагать, что согласно ключевой идее концепции НДОМ [Helgeson H.C et al., 1993], в водах, поступающих с хвостохранилищ, присутствуют органические кислоты, которые ускоряют распад первичных минералов и участвуют в миграции продуктов деструкции минералов по профилю хвостохранилища. [Переверзев и др., 2007]. Кроме того, органические низкомолекулярные кислоты играют центральную роль в процессах педогенеза [Hees at al, 2002].

### **3.2. Объекты исследования и расположение хвостохранилищ**

Объектами исследований послужили отходы обогащения апатитонепелиновых руд, складированные в Кировском, Апатитском и Титанском разновозрастных хранилищах. Кировское хранилище, расположенное в излучине р. Белой в 3 км от г. Кировска, в 1957-1962 гг. заполнялось отходами обогащения первой апатитонепелиновой обогатительной фабрики (АНОФ-1) руд Кукисвумчоррского и Юкспорского месторождений. До его строительства хвосты сбрасывались в р. Белую, впадающую в оз. Имандра. За время его эксплуатации (с

декабря 1956 по апрель 1963 гг.) уложено 27 млн. т. хвостов с мощностью слоя 20-30 м. При получении апатитового концентрата использовались реагенты, %: омыленная смесь дистиллированного - 20 и сырого - 40 талового масла, вторичного масляного гудрона - 33 и окисленного петролатума - 7. Флотация при получении нефелинового концентрата осуществлялась с помощью сырого талового масла [Евдокимова и др., 2010].

Апатитское хранилище располагается на месте бывшего оз. Сейдозеро в 5 км от промышленной площадки АНОФ-2. Оно заполнялось отходами обогащения АНОФ-2 руд месторождений Расвумчоррское и Апатитовый цирк в 1963-1967 гг. В настоящее время это резервное хранилище, куда на время ремонтных и аварийных работ на АНОФ-2 сбрасываются отходы обогащения руд.

Титанское хранилище расположено в верховье р. Жемчужной в 3 км от пос. Титан, функционирует с 1963 г. по настоящее время. В него с 1963 по 1992 гг. поступали отходы обогащения АНОФ-1 руд Кукисвумчоррского и Юкспорского месторождений, а с 1989 г. сбрасываются отходы обогащения АНОФ-3 руд Коашвинского и Ньюркахского месторождений.

Исследования включали определение следующих групп показателей:

– инженерно-геологических: гранулометрического состава, плотности естественной и в сухом состоянии, влажности, рН поровых растворов (в том числе расчетных показателей: среднего размера зерен, коэффициента неоднородности зерен по размеру, пористости и коэффициента пористости) [Ломтадзе, 1970; Макаров, Усачева, 2002; Лашук и др., 2007];

– вещественного состава: содержания минералов и оксидов в пробах, отобранных по вертикальному разрезу шурфов для фракций 0.5-0.1 мм.

Методика проведения работ заключалась в опробовании отходов на поверхности по профилям и на глубину хранилищ при помощи шурфов. По горизонтальным профилям пробы отбирались с интервалом 60 м, а по вертикальному разрезу -  $12 \pm 3$  см. На Кировском, Апатитском и Титанском хранилищах по вертикальному разрезу отобрано 10, 14 и 6 проб соответственно, а глубина опробования соответственно составляла 1.5, 1.9 и 0.7 м. Химический

состав хвостов, масс %:  $\text{SiO}_2 = 42.53$ ,  $\text{TiO}_2 = 4.97$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.04$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5.31$ ,  $\text{FeO} = 2.73$ ,  $\text{MnO} = 0.2$ ,  $\text{MgO} = 1.08$ ,  $\text{CaO} = 5.92$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 8.69$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 4.94$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 1.27$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 1.81$  [Поляков, 1987].

### 3.3. Экспериментальное исследование

Для исследований выбрано хвостохранилище АНОФ-2, выведенное из эксплуатации. Местоположение объекта и схема отбора проб представлены на рис. 3.2.

В пределах хвостохранилища отобрано более 50 проб. Исследован химический состав проб и поровых растворов, определен их pH. Кроме того, было пройден шурф глубиной 2.5 м. Рентгенофазовый анализ (РФА) твердой фазы проводили на дифрактометре ДРОН-2, излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ . Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500D. ИК спектроскопические исследования проведены на приборе UR-20 в интервале частот  $400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ . Концентрации металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборах Perkin-Elmer 5000 с графитовым атомизатором и AAS-30 Carl Zeiss Jena с пламенной атомизацией. Рентгенофазовым анализом хвостов фиксировались нефелин и небольшие рефлексы натролита (рис. 3.3).

Минералогический и гранулометрический анализы проб, отобранных с поверхности хвостохранилища, показали, что наиболее мелкий и легкий материал выносится вместе с продуктами гидролиза силикатов вследствие суффозии. Поэтому в тонких классах накапливаются наиболее плотные и устойчивые к гипергенным изменениям минералы: титаномагнетит, ильменит и эгирин. В крупных классах наблюдается частичное замещение нефелина продуктами их гипергенных преобразований.

Отличия проб хвостов из шурфа от поверхностных выражаются в повышенных содержаниях ультрадисперсных фракции с размерами частиц менее 10 мкм и повышении удельной поверхности частиц с увеличением глубины отбора. Очевидно, эти особенности связаны не только с суффозией, но и с

гипергенными процессами.

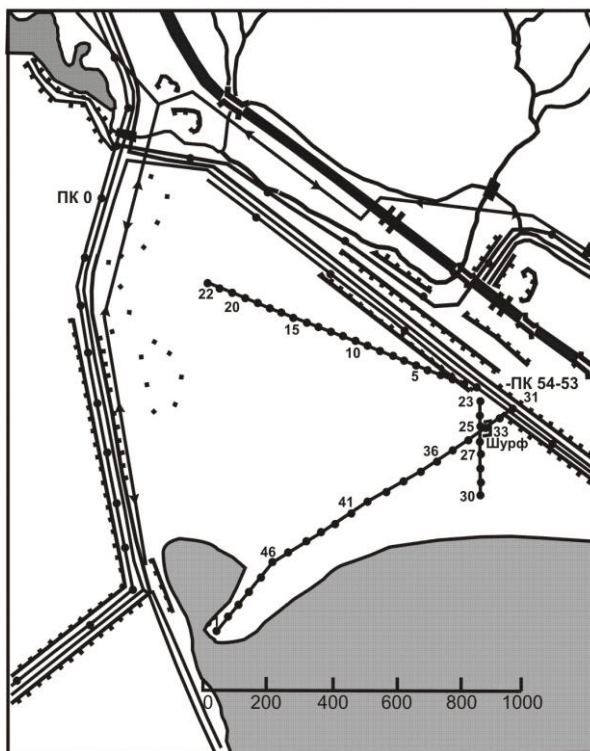


Рисунок 3.2 - Схема хвостохранилища (АНОФ-2). Цифрами обозначены точки отбора проб.

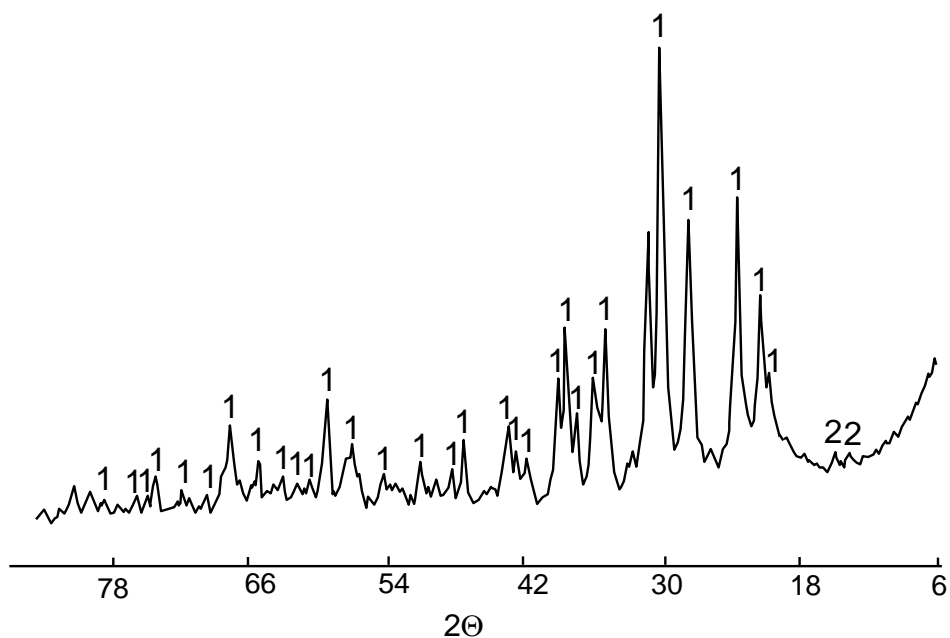


Рисунок 3.3 - Дифрактограмма пробы хвостов.  
Цифрами обозначены рефлексы: 1 – нефелина; 2 – натролита.

Проведенное методом РФА исследование тонкодисперсных фракций показало, что для них характерна аморфность за счет появления кремнезема



(опала или халцедона), образующегося в результате выветривания силикатов (рис.3.4). На фоне гало диагностируются нечетко выраженные рефлексы нефелина, апатита и слюд, вероятно, лепидомелана и либнерита. Как отмечено в работе [Иванова и др., 1970], либнеритизация нефелина имеет место в природных корах выветривания.

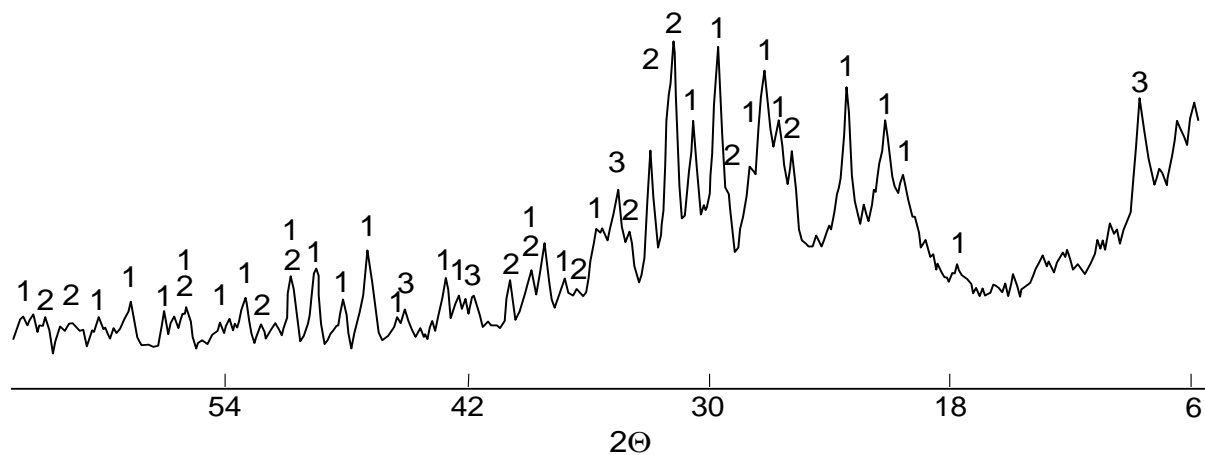


Рисунок 3.4 - Типичная дифрактограмма тонкодисперсных фракций хвостов. Цифрами обозначены рефлексы: 1 – нефелина; 2 – апатита; 3 – слюды (лепидомелан, либнерит). ИК-спектр образца тонкодисперсных фракций представлен на рис. 3.5.

Для апатита характерны колебания Р-О связи тетраэдрического иона  $PO_4^{3-}$  относящиеся к полосам поглощения 585, 605-620 и 1000-1100  $cm^{-1}$  [Плюснина, 1976]. Нефелин характеризуется полосами поглощения при 480-490, 507, 698, 1000-1100  $cm^{-1}$  [Farmer, 1974]. Слюды и гидрослюды обладают широким набором характеристических полос. В связи со сложностью состава образца, наблюдается наложение полос в диапазоне 400-1100  $cm^{-1}$ . Наличие слюд достоверно подтверждает широкая полоса поглощения при 3500-3700  $cm^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям групп ОН, входящих в их структуру.

Дериватограмма пробы тонкодисперсных фракций представлена на рис. 3.6. Исходя из данных термогравиметрии, содержание слюд в пробе составляет порядка 42-55 %.

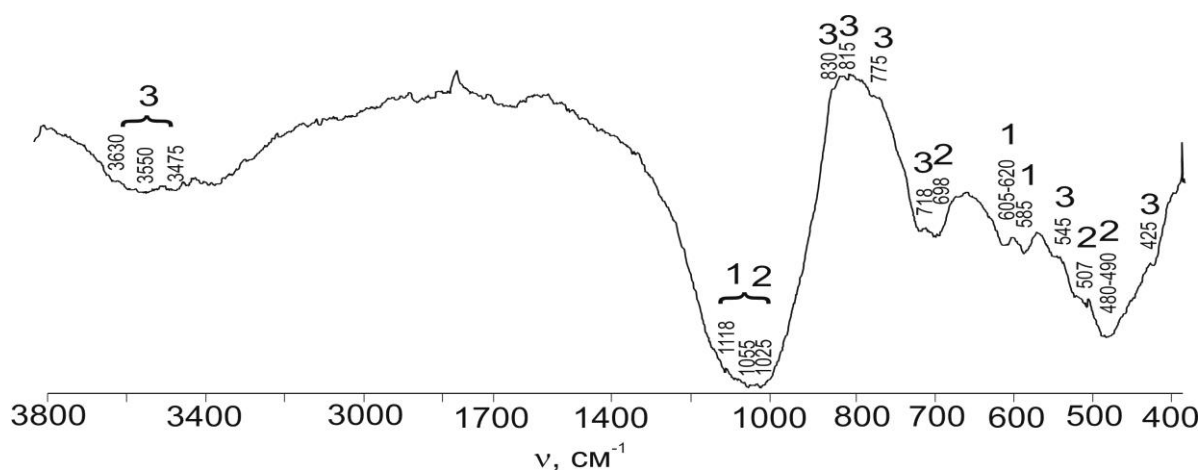


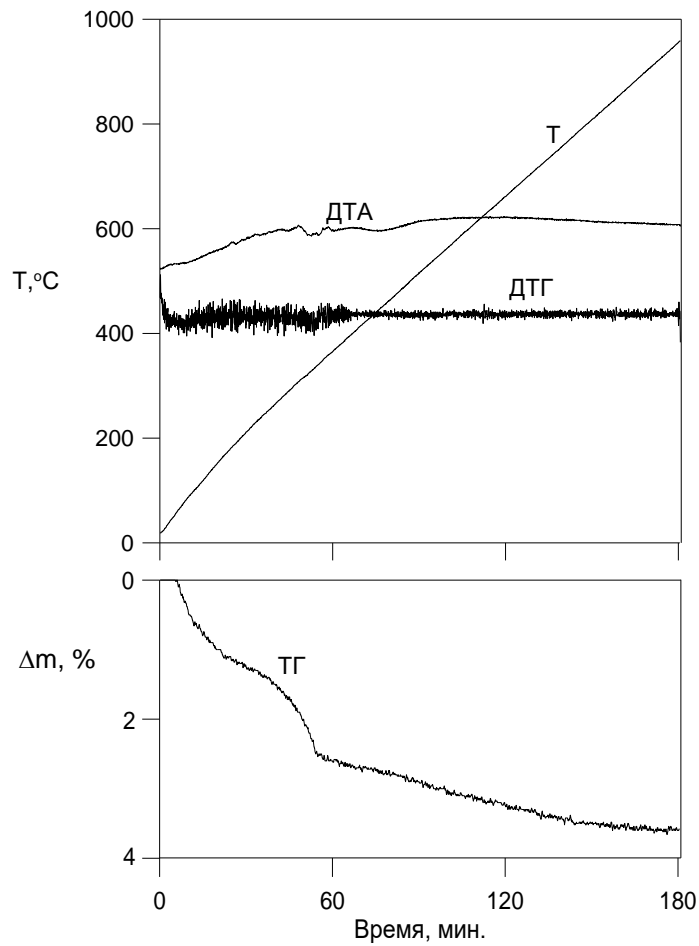
Рисунок 3.5 - ИК спектр тонкодисперсных фракций хвостов. Цифрами обозначены полосы, характерные для нефелина (1), апатита (2) и слюды (3).

Рентгенофазовый анализ выполнен Ю.П. Меньшиковым, дериватографический (термогравиметрический) - Д. П. Нестеровым, ИК-спектроскопия - О.А. Залкиндом, минералогический анализ - В.В. Лащуком.

### 3.4. Термодинамическое моделирование

Взаимодействие системы «вода - углерод - минералы» исследовалось в рамках системы Al-V-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e (e- электрон). В исходный список базовой мультисистемы было включено 727 единиц индивидуального вещества: в водном растворе - 295, в газовой фазе – 76, твердых фаз - органических веществ - 356.

В таблице 3.1 представлены составы поровых вод в зависимости от глубины отбора пробы, а в таблице 3.2 - компьютерные аналоги некоторых выборочных слоев. Вариации химического состава свидетельствуют о выраженной зональности. Наблюдается значительный рост концентраций Al, Fe, Sr, PO<sub>4</sub>, вероятно, вследствие переноса фильтрующимися растворами в более глубокие горизонты.



*Рисунок 3.6 - Дериватограмма тонкодисперсных фракций хвостов. Масса навески – 250 мг, скорость нагрева – 2.5 °С/мин.*

Термодинамический аналог поровых вод каждого из слоев свидетельствует о присутствии органического углерода, содержание которого увеличивается с глубиной слоя, содержания  $O_2$  с глубиной уменьшается.

Таблица 3.1 - Параметры химического состава поровых растворов хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд в зависимости от глубины отбора пробы (h)

№ п/п	h, м	рН	Концентрации														
			мкг/л	мг/л					мкг/л		мг/л	мкг/л	мг/л	мкг/л			
			NH <sub>4</sub>	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	N <sub>общ</sub>	Cl	PO <sub>4</sub>	Si	Al	Fe	Sr
Хвостохранилище АНОФ-1																	
1	0.2	7.64	-	4.16	0.45	7.1	10.1	29.0	7.6	-	240	3.51	36	1.66	100	40	72
2	0.6	7.55	-	4.23	0.55	9.4	13.1	32.8	13.4	-	235	3.38	28	1.66	43	25	77
3	0.8	7.66	-	3.89	0.5	9.5	11.2	32.2	11.7	-	394	3.25	31	1.42	72	34	66
4	1.0	7.61	-	3.02	0.45	6.9	11.8	27.5	9.1	-	124	3.05	41	2.34	29	24	60
5	1.2	7.62	-	4.06	0.5	8.9	13.2	38.6	14.0	-	133	2.21	22	4.34	9	12	85
6	1.4	7.7	-	3.6	0.55	9.8	12.4	38.8	11.7	-	124	2.76	45	2.76	31	32	76
Хвостохранилище АНОФ-2																	
1	0.2	7.16	<0.5	1.46	0.32	10.4	10.0	8.9	22.6	9	-	2.57	8	2.72	74	37	24
2	0.4	7.20	1	0.88	0.27	9.2	8.6	13.9	13.9	15	-	1.86	66	2.97	126	64	19
3	0.6	6.94	1	1.00	0.32	8.3	9.1	11.6	10.4	7	-	2.23	34	3.34	117	51	17
4	0.8	7.21	1	1.04	0.27	7.7	9.1	13.5	11.6	8	-	2.29	30	3.26	120	58	19
5	1.0	7.45	1	1.19	0.27	11.5	10.0	18.9	16.0	9	-	2.05	113	2.98	176	104	29
6	1.2	7.65	2	1.54	0.32	12.7	11.8	26.8	13.9	11	-	2.23	101	3.1	179	98	38
7	1.4	7.32	0	0.77	0.59	7.7	9.1	15.4	7.9	14	-	1.61	87	2.25	61	22	13
8	1.6	7.52	2	1.00	0.23	15.0	10.5	22.6	18.2	2	-	1.98	36	2.39	133	35	16
9	1.8	7.44	1	0.77	0.23	13.5	10.5	22.1	17.2	5	-	2.17	65	2.24	104	58	17
10	2.0	7.56	8	1.12	0.27	14.6	10.0	21.1	19.8	6	-	2.54	147	2.56	470	360	39
11	2.2	7.70	7	0.77	0.18	18.5	10.5	27.9	19.8	6	-	3.35	105	3.17	400	300	36
12	2.4	7.58	12	1.31	0.23	15.8	10.9	24.9	18.5	5	-	2.6	168	2.98	470	460	54
13	2.6	7.22	13	1.73	0.68	16.9	10.0	19.0	20.2	3	-	4.32	155	3.38	690	424	66
Хвостохранилище АНОФ-3																	
1	0.2	7.55	-	4.65	0.6	23.7	19.5	27.9	56.7	-	189	4.22	42	1.39	120	23	154
2	0.4	7.55	-	2.13	0.5	26.8	18.1	24.5	42.5	-	163	9.43	80	1.5	182	44	65
3	0.8	7.6	-	4.35	0.6	32.8	22.5	31.0	69.9	-	109	5.85	49	1.14	180	29	178

Таблица 3.2 - Компьютерные аналоги поровых вод хвостохранилищ (АНОФ 1, АНОФ 2, АНОФ-3), концентрации компонентов, мг/л (Т 25°C, Р 1 бар)

Параметры	АНОФ1		АНОФ 2					АНОФ-3	
глубина, м	0.2	1.4	0.2	0.4	1.2	2	2.6	0.2	0.8
pH	7.65	7.69	7.14	7.20	7.64	7.56	7.22	7.54	7.60
Eh, В	0.764	0.761	0.792	0.789	0.763	0.768	-0.208	0.770	0.765
Al, мг/л	1.00E-01	3.10E-02	7.40E-02	1.26E-01	1.79E-01	4.70E-01	6.90E-01	1.20E-01	1.80E-01
(P) <sub>общ</sub>	1.17E-02	1.47E-02	2.61E-03	2.15E-02	3.29E-02	4.79E-02	5.06E-02	1.37E-02	1.60E-02
C	7.12	8.16	3.63	4.61	7.50	5.92	8.51	6.31	8.03
Ca <sup>+2</sup>	4.10	3.52	1.42	8.63E-01	1.51	1.09	1.68	4.37	4.04
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2.23E-02	2.49E-02	1.16E-03	1.06E-03	8.44E-03	4.04E-03	3.69E-03	1.58E-02	2.09E-02
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1.08E-01	1.52E-01	1.23E-01	4.61E-02	7.65E-02	7.89E-02	1.19E-01	8.62E-01	9.39E-01
CaCl <sup>+</sup>	3.42E-04	2.39E-04	9.12E-05	4.00E-05	8.18E-05	6.74E-05	1.73E-04	4.41E-04	5.54E-04
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	5.70E-02	5.83E-02	9.64E-03	7.56E-03	2.26E-02	1.28E-02	2.61E-02	5.32E-02	6.21E-02
K <sup>+</sup>	10.1	12.4	9.98	8.59	11.8	9.99	9.99	19.4	22.4
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.81E-02	3.53E-02	5.63E-02	2.98E-02	3.98E-02	4.80E-02	4.78E-02	2.56E-01	3.61E-01
(Fe) <sub>общ</sub>	4.00E-02	3.20E-02	3.70E-02	6.40E-02	9.80E-02	3.60E-01	4.24E-01	2.30E-02	2.90E-02
Fe <sup>+2</sup>							4.15E-01		
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>							1.56E-02		
HFeO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	5.38E-02	4.31E-02	4.62E-02	8.14E-02	1.32E-01	4.82E-01		3.08E-02	3.89E-02
FeCl <sup>+</sup>							5.03E-05		
Mg <sup>+2</sup>	4.43E-01	5.37E-01	3.09E-01	2.64E-01	3.12E-01	2.61E-01	6.58E-01	5.55E-01	5.47E-01
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.24E-02	4.45E-02	5.15E-02	2.70E-02	3.04E-02	3.63E-02	8.93E-02	2.10E-01	2.44E-01
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	8.36E-03	1.21E-02	2.84E-03	3.13E-03	6.34E-03	4.16E-03	1.38E-02	9.16E-03	1.14E-02
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1.50E-03	2.36E-03	1.57E-04	2.01E-04	1.09E-03	6.03E-04	8.99E-04	1.25E-03	1.77E-03
MgCl <sup>+</sup>	6.93E-05	6.83E-05							
Na <sup>+</sup>	7.10	9.79	10.4	9.19	12.7	14.6	16.9	23.6	32.7
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.26E-02	2.76E-02	5.80E-02	3.16E-02	4.24E-02	6.96E-02	8.01E-02	3.11E-01	5.19E-01
NaCl <sup>0</sup>	2.80E-04	3.09E-04					8.18E-04		

Продолжение табл.3.2

	АНОФ 1		АНОФ 2					АНОФ 3	
Si <sup>+2</sup>	7.13E-02	7.52E-02	2.39E-02	1.89E-02	3.76E-02	3.87E-02	6.54E-02	1.53E-01	1.76E-01
SrHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>							1.04E-03		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	34.4	39.6	16.0	20.7	36.2	28.4	38.2	30.1	38.6
CO <sub>2</sub>	1.15	1.23	1.78	1.98	1.28	1.19	3.54	1.33	1.48
CH <sub>4</sub>									
Cl <sup>-</sup>	3.51	2.76	2.57	1.86	2.23	2.54	4.32	4.22	5.85
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	3.69	6.13	6.07	6.62	6.89	5.70	7.54	3.09	2.53
SiO <sub>2</sub>	1.23	2.04	2.02	2.20	2.30	1.90	2.51	1.03	8.44E-01
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7.48	11.5	22.4	13.8	13.8	19.6	19..9	55.5	68.4
O <sub>2</sub>	8.44	7.01	5.98	5.97	5.72	6.08		6.78	5.94

Таблица 3.3 - Компьютерные аналоги поровых вод хвостохранилищ (АНОФ 1, АНОФ 2, АНОФ-3),  
концентрации компонентов, мг/л

Параметры	АНОФ 1		АНОФ 2							АНОФ-3		
			Добавлен F									
H,м	0,2	1,4	0,2	0,4	1,2	2	2,6	0,2	2	2,6	0,2	0,8
ToC	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
P,бар	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH	7.66	7.69	7.14	7.21	7.64	7.56	7.22	7.15	7.55	7.23	7.53	7.60
Eh	0.764	0.761	0.793	0.789	0.763	0.767	-0.208	0.793	0.769	0.787	0.770	0.765
Al	1.00E-01	3.10E-02	7.40E-02	1.26E-01	1.79E-01	4.70E-01	6.90E-01	7.40E-02	4.70E-01	6.90E-01	1.20E-01	1.80E-01
(P) <sub>общ</sub>	1.17E-02	1.47E-02	2.61E-03	2.15E-02	3.29E-02	4.79E-02	5.06E-02	2.61E-03	4.79E-02	5.06E-02	1.37E-02	1.60E-02
C	7.12	8.16	3.63	4.61	7.50	5.92	8.51	1.84	4.53	4.33	6.31	8.03
Ca <sup>+2</sup>	4.10	3.52	1.42	8.63E-01	1.51	1.09	1.68	1.42	1.09	1.68	4.37	4.04
CaCO <sub>3</sub>	2.23E-02	2.49E-02	1.16E-03	1.06E-03	8.44E-03	4.04E-03	3.69E-03	6.02E-04	3.01E-03	2.04E-03	1.58E-02	2.09E-02
CaSO <sub>4</sub>	1.08E-01	1.52E-01	1.23E-01	4.61E-02	7.65E-02	7.89E-02	1.19E-01	1.25E-01	7.84E-02	1.29E-01	8.62E-01	9.39E-01
CaCl <sup>+</sup>	3.42E-04	2.39E-04	9.12E-05	4.00E-05	8.18E-05	6.74E-05	1.73E-04	9.19E-05	6.71E-05	1.81E-04	4.41E-04	5.54E-04
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	5.70E-02	5.83E-02	9.64E-03	7.56E-03	2.26E-02	1.28E-02	2.61E-02	4.93E-03	9.74E-03	1.39E-02	5.32E-02	6.21E-02
K <sup>+</sup>	10.1	12.4	9.98	8.59	11.8	9.99	9.99	9.98	9.99	9.99	19.4	22.4
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.81E-02	3.53E-02	5.63E-02	2.98E-02	3.98E-02	4.80E-02	4.78E-02	5.67E-02	4.78E-02	4.99E-02	2.56E-01	3.61E-01
(Fe) <sub>общ</sub>	4.00E-02	3.20E-02	3.70E-02	6.40E-02	9.80E-02	3.60E-01	4.24E-01	3.70E-02	3.60E-01	4.24E-01	2.30E-02	2.90E-02
Fe <sup>+2</sup>							4.15E-01					
FeSO <sub>4</sub>							1.56E-02					
HFeO <sub>2</sub>	5.38E-02	4.31E-02	4.62E-02	8.14E-02	1.32E-01	4.82E-01		4.63E-02	4.82E-01	5.42E-01	3.08E-02	3.89E-02
FeCl <sup>+</sup>							5.03E-05					
Mg <sup>+2</sup>	4.43E-01	5.37E-01	3.09E-01	2.64E-01	3.12E-01	2.61E-01	6.58E-01	3.08E-01	2.61E-01	6.55E-01	5.55E-01	5.47E-01
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.24E-02	4.45E-02	5.15E-02	2.70E-02	3.04E-02	3.63E-02	8.93E-02	5.22E-02	3.59E-02	9.63E-02	2.10E-01	2.44E-01
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	8.36E-03	1.21E-02	2.84E-03	3.13E-03	6.34E-03	4.16E-03	1.38E-02	1.45E-03	3.16E-03	7.33E-03	9.16E-03	1.14E-02
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1.50E-03	2.36E-03	1.57E-04	2.01E-04	1.09E-03	6.03E-04	8.99E-04	8.09E-05	4.48E-04	4.93E-04	1.25E-03	1.77E-03
MgCl <sup>+</sup>	6.93E-05	6.83E-05						3.75E-05	3.01E-05	1.32E-04		
Na <sup>+</sup>	7.10	9.79	10.4	9.19	12.7	14.6	16.9	10.4	14.6	16.9	23.6	32.7
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.26E-02	2.76E-02	5.80E-02	3.16E-02	4.24E-02	6.96E-02	8.01E-02	5.84E-02	6.92E-02	8.35E-02	3.11E-01	5.19E-01
NaCl <sup>0</sup>	2.80E-04	3.09E-04					8.18E-04	3.09E-04	4.20E-04	8.37E-04		
Sr <sup>+2</sup>	7.13E-02	7.52E-02	2.39E-02	1.89E-02	3.76E-02	3.87E-02	6.54E-02	2.39E-02	3.88E-02	6.56E-02	1.53E-01	1.76E-01
SrHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>							1.04E-03	8.53E-05	2.49E-05	5.56E-04		

	АНОФ 1		АНОФ 2					Добавлен F			АНОФ-3	
H. м	0.2	1.4	0.2	0.4	1.2	2	2.6	0.2	2	2.6	0.2	0.8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	34.4	39.6	16.0	20.7	36.2	28.4	38.2	8.10	21.7	19.5	30.1	38.6
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1.15		1.78	1.98	1.28	1.19	3.54	8.91E-01	9.19E-01	1.76	1.33	1.48
CH <sub>4</sub>							1.38E-08					
Cl	3.51	2.76	2.57	1.86	2.23	2.54	4.32	2.57	2.54	4.32	4.22	5.85
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>						8.00E-03	1.30E-02		8.00E-03	1.30E-02		
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	3.69	6.13	6.07	6.62	6.89	5.70	7.54	6.07	5.70	7.53	3.09	2.53
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1.23	2.04	2.02	2.20	2.30	1.90	2.51	2.02	1.90	2.51	1.03	8.44E-01
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7.48	11.5	22.4	13.8	13.8	19.6	19.9	22.4	19.6	19.9	55.5	68.4
O <sub>2</sub>	8.44	7.01	5.98	5.97	5.72	6.08		7.33	7.12	5.72	6.78	5.94
F <sup>-</sup>								2.47	2.14	4.96		



В хвостохранилище АНОФ-2 зафиксирован окислительно-восстановительный барьер (смена Eh с окислительных на восстановительные условия). Химический состав поровых вод значительно превышает по отдельным компонентам их содержание в природных водах, особенно по К,  $SO_4^{2-}$ , Са, Na,  $HCO_3^-$  (АНОФ-2, АНОФ-3). Хвостохранилище АНОФ-1 подвергалось известкованию, что, по-видимому, является причиной высоких содержаний Са. В поровых водах хвостохранилища АНОФ-3 все перечисленные элементы и соединения имеют более высокие содержания близко к поверхности.

Анализ результатов (табл. 3.1 и 3.2) показывает, что рассчитанные значения  $HCO_3^-$  превышают экспериментальные. Это возможно связано с отсутствием определения аналитического анализа на F, присутствие которого обязательно в хибинских породах. Были сделаны расчеты для некоторых слоев хвостохранилища АНОФ 2 введением в систему F с учетом разницы рассчитанных и экспериментальных  $HCO_3^-$ . Результаты представлены в табл. 3.3. Показано, что фтор может присутствовать в значительных концентрациях и его концентрация коррелирует с глубиной с концентрацией хлора. При этом изменяются концентрации кислорода, углекислого газа и углерода в системе.

Этот пример свидетельствует о необходимости учета всех основных компонентов при проведении анализов, а также демонстрирует возможности моделирования для их обоснованной корректировки.

В таблице 3.4 представлен модельный состав новообразованных фаз поровых вод АНОФ-2 в зависимости от глубины отбора проб и температуры.

Таблица 3.4 - Модельный состав новообразованных фаз поровых вод, % (АНОФ-2)

Н,м	Т°С	Gt	Msc	SiO <sub>2</sub>	Apt	pH
0.2	25	11.66	88.34	-	-	7.11
	10	7.35	55.83	36.82	-	7.22
	5	2.57	19.67	77.74	-	7.22
2.6	25	14.16	85.84	-	-	7.05
	10	13.26	80.33	6.41	-	7.17
	5	9.94	60.23	25.84	4	7.2

Примечание: Gt - FeO(OH), Msc -  $KAl_3Si_3O_{10}O_2H_2(H_2O)_{4.5}$

Результаты экспериментальных исследований показали, что новообразованные фазы представлены слюдами (лепидомелан и либнерит, порядка 42-55%), аморфным кремнеземом, которые являются продуктами выветривания нефелина. Модельный состав новообразованных фаз соответствует качественному, а при некоторых температурах и количественному составу фаз, полученных с помощью РФА и термогравиметрии (таблица 3.4).

Исследования взаимодействия поровых вод последнего слоя хвостохранилища с породой (100 г) и углеродом (1 моль) (в зависимости от  $\xi$ ) показали возможность формирования окислительно - восстановительного барьера (смена Eh с окислительных на восстановительные условия, рис. 3.7), увеличение содержания в растворе ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и их соединений с хлором, фтором, образование солей органических кислот, переходом в раствор  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . Состав новообразованных фаз подтверждает протекание процессов выветривания хвостохранилища (таблица 3.5).

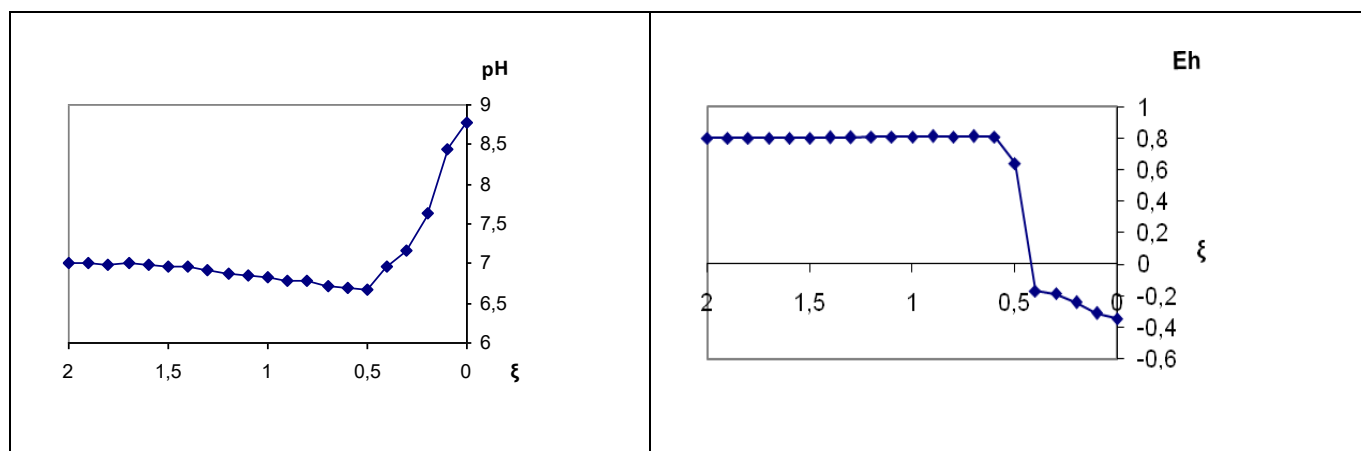


Рисунок 3.7 - Изменение pH и Eh раствора. Взаимодействие «поровые воды - порода» ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар)

Таблица 3.5 - Модельный состав новообразованных фаз поровых вод, % взаимодействия поровые воды - порода ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар)

$\xi$	$\text{MnO}_2$	$\text{FeO}(\text{OH})$	$\text{FeS}_2$	Msc	Apt	Mnt	$\text{SiO}_2$
2	0.04	13.27		81.32	5.25		
1.9	0.05	13.24		81.42	5.21		
1.8	0.06	13.2		81.45	5.16		

$\xi$	MnO <sub>2</sub>	FeO(OH)	FeS <sub>2</sub>	Msc	Apt	Mnt	SiO <sub>2</sub>
1.3	0.14	12.95		81.99	4.82		
1.2	0.16	12.88		82.16	4.73		
1.1	0.18	12.82		82.3	4.65	0.02	
1	0.2	12.76		82.43	4.57	0.04	
0.9	0.21	12.7		82.39	4.49	0.21	
0.8	0.24	13.23		85.22	0	1.31	
0.7	0.24	12.63		64.1	4.36	18.66	
0.6	0.26	12.6		50.92	4.31	31.91	
0.5	0.13	12.6		38	4.27	44.99	
0.4		4.34	7.66	51.25	4.26	32.5	
0.3		0.99	12.87	71.36	3.82	4.82	6.14
0.2			14.63	72.49	3.6		9.28
0.1			14.44	71.71	3.54		10.31
0			13.23	69.68	3.45		9.62

Примечание: Gt - FeO(OH), Mnt- монтмориллонит Na<sub>0.33</sub>Al<sub>2.33</sub>Si<sub>3.67</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>,  
Msc - KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4.5</sub>

**Выводы.** Поровые воды, выведенных из эксплуатации хвостохранилищ десятки лет назад, содержат концентрации железа, алюминия, калия, натрия, стронция, фтора, превышающие их содержание в природных водах. Органические вещества, применяемые в процессе обогащения, содержатся в хвостохранилищах десятки лет, что влияет на химический и минеральный состав, окислительно-восстановительные условия, приводя к образованию метастабильных соединений. Такая среда способствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных (органических и солей органических кислот) соединений может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системе «водный раствор-порода-углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов кальция, магния, натрия. Внесение органических удобрений не будет способствовать консервации хвостохранилищ, но может способствовать переводу элементов в подвижные состояния. Последнее указывает на нецелесообразность длительного хранения хвостохранилищ, необходимо разрабатывать новые технологии по их переработке.

### 3.5. Действующие хвостохранилища

Далее проводились исследования техногенного влияния в результате работы действующих обогатительных фабрик АНОФ-2 и АНОФ-3 на изменения гидрохимического и гидродинамического режима подземных и поверхностных вод в пределах земельных отводов ОАО «Апатит». Схема ведения мониторинга поверхностных и подземных вод представлена на рисунках 3.8, 3.9.



Рисунок 3.8 - Схема расположения поверхностных вод и скважин подземных вод



Рисунок 3.9 - Схема расположения сточных вод, поступающих с хвостохранилища АНОФ-2

#### 3.5.1 Подземные воды в зоне влияния хвостохранилищ

*Режим уровней подземных вод.* В формировании режима уровней подземных вод на изучаемой территории играют как климатический, так и техногенный факторы. Изучаемая территория приурочена к площадям с сезонным промерзанием зоны аэрации в течение полугода, накоплением за этот период атмосферных осадков в виде снега, с последующей интенсивной инфильтрацией талых вод в весенний период.

Утечки и фильтрация вод из хвостохранилища в значительной степени влияют на изменение уровня и температурного режимов подземных и поверхностных вод.

В пределах земельных отводов хвостохранилища АНОФ-2 наблюдения за уровнем велись по 7 наблюдательным скважинам (22-26, 33 и 34м). Из них 3 скважины (24м- 26м) оборудованы на техногенный водоносный горизонт ( $tQ_{IV}$ ), 3 скважины (22, 26 и 33м) оборудованы на техногенный водоносный горизонт ( $f,lgQ_{IIIos}$ ), 1 скважина (34м) на водоносный горизонт кристаллических пород (PZ-PR) (рисунки 3.7, 3.8). Скважина 22м расположена на акватории оз. Имандра в краевой части потока грунтовых вод, направленного от хвостохранилища к оз. Имандра.

Водоносный техногенный горизонт ( $tQ_{IV}$ ) характеризуется высоким положением уровня, залегающим близко к поверхности, на глубине +0,2 – (-1,89) м, на абс. отм. 149-165 м, а также незначительной амплитудой его колебания (0,08-0,66 м) в течение года, что очевидно, связано с близким расположением отстойника, являющегося основным источником питания водоносного техногенного горизонта. По результатам проводимых с 1998 г. наблюдений за уровнем водоносного горизонта техногенных отложений и уровнем грунтовых вод, существенных изменений в режиме уровней водоносного техногенного горизонта не отмечено. Положение уровня на скважинах 22-26 м стабильно, как и в предыдущие годы, по скважинам 25 и 26 м в весенне-летний период наблюдался постоянный излив ( $Q=0,2$  л/с), а в зимний период эти скважины замерзают.

*Хвостохранилище АНОФ-3* расположено на площади водораздела верховий рек Жемчужной, Черной и ручья Безымянного, которые принадлежат к водосборным площадям крупнейших пресноводных водоемов Кольского полуострова - оз. Имандра (р. Жемчужная, и ручей Безымянного) и Умбозеро (р. Черная). Таким образом, от хвостохранилища АНОФ-3 формируются потоки подземных вод в двух направлениях от границы водораздела: один к оз. Имандра, по р. Жемчужной и руч. Безымянному, второй – к оз. Умбозеро по р. Черной.

В пределах земельных отводов хвостохранилища наблюдения за уровнем

подземных вод велись по пяти наблюдательным скважинам (17-21м). Из них 2 скважины (20 - 21м) пробурены на грунтовый водоносный горизонт, 3 (17-19м)- на водоносный горизонт кристаллических пород. Скважины 17м и 18м расположены в долине р. Жемчужной. По результатам режимных наблюдений, начатых в 1999 г., существенных изменений в режиме уровней подземных вод не произошло.

Наименьшая глубина залегания подземных вод  $-0,31-(+0.30)$  м отмечается по скважине 18м, расположенной на абс. отм. 187,0 м. в долине р. Жемчужной, между первичным и вторичным отстойником техногенных вод. Наибольшая глубина залегания (2,79-3,27 м) фиксируется по скв. 17м, расположенной на абс. отм. 182,2 м в долине р. Жемчужной, ниже по течению от вторичного отстойника техногенных вод.

Далее рассмотрим химические анализы подземных вод и их компьютерные аналоги (табл. 3.6).

Результаты анализа вод из скважин 17м и 26м (табл. 3.4) показали высокое содержание Ca, Na, K, Mg, Mn,  $SO_4^{-2}$ , F, Cl, P,  $HCO_3^-$ . Концентрации этих элементов выше природных на 1-2 порядка. Результаты моделирования свидетельствуют о восстановительных условиях, что подтверждается наличием железа, марганца,  $NH_4^+$ . В газовой фазе отмечено наличие  $CO_2$ ,  $CH_4$ . С помощью моделирования установлено высокое содержание C (углерода) и образование метана и углекислого газа. Содержание углерода в чистых природных подземных водах 7 мг/л (глава 2). Наличие фтора, хлора, серы способствуют большей подвижности компонентов, а наличие ОВ и восстановительные условия – образованию органических соединений. Такая подвижность указывает на возможность выноса элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных ( $MgCH_3COO^+$ ,  $NaCH_3COO$ ,  $CaCH_3COO^+$ ) соединений может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системах «водный раствор-углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов (Ca, Mg, Na).

Таблица 3.6 - Результаты анализа и моделирования химического состава  
ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Параметры	АНОФ-3 (крист. породы) 14.12.00		АНОФ-2 (грунт, горизонт)			
			Скв. 26м, 22.05.01		Скв. 22м, 31.05.01	
	анализ	модель	анализ	модель	анализ	модель
H, м	30					
T, °C		2		7		5
P, бар		1		1		1
pH	7.35	7.35	7.01	7.17	8.3	8.31
Eh		-0.245		-0.239		-0.304
Al, мг/л	<0.04		<0.04		<0.04	
(P)общ	0.22	2.20E-01	0.5	5.00E-01	0.02	2.00E-02
C		49.3		51.8		28.6
Ca <sup>2+</sup>	32.8	31.4	22.4	18.5	26.6	23.7
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		2.44		1.33		1.24
CaCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		1.55E-06		6.13E-07		1.31E-07
K <sup>+</sup>	10.9	10.9	19.51	19.2	11.58	11.5
KCH <sub>3</sub> COO <sup>0</sup>		3.24E-08		4.09E-08		3.98E-09
(Fe)общ	0.42	4.20E-01	0.5	5.00E-01	<0.05	
FeCHO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		3.32E-07		3.36E-07		
(Mn)общ	0.3	3.00E-01	1.06	1.06E+00	0.062	6.20E-02
Mg <sup>2+</sup>	5.32	5.08	6.53	5.15	4.24	3.71
MgCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		1.08E-06		7.37E-07		8.39E-08
MgF <sup>+</sup>		1.09E-02		1.26E-02		5.85E-03
Na <sup>+</sup>	30.39	30.4	188.89	189	75.63	75.3
NaCH <sub>3</sub> COO <sup>0</sup>		2.24E-07		1.00E-06		6.25E-08
Sr <sup>2+</sup>	0.17	1.66E-01	0.078	7.62E-02		1.95E-01
SrCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		7.60E-09		2.35E-09		1.01E-09
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	196.2	193	195.2	204	136.64	137
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	19.6	20.7	17.89	27.9		1.46
CH <sub>4</sub>		7.09		5.14		1.12
Cl <sup>-</sup>	6.6	6.60	14.8	1.48E+01	12.75	12.7
F <sup>-</sup>	1.2	1.20	1.55	1.54	0.92	9.15E-01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.46	1.45	<0.005	9.71E-01	0.09	9.00E-02
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	3.94	2.93	9.47	7.04	4.42	3.18
SiO <sub>2</sub>		6.29E-01		1.51		7.38E-01
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	15.64	14.4	321.38	299	123.04	115

По результатам режимных наблюдений построены гидроизогипсы грунтового горизонта [Отчет..., 2004]. По положению гидроизогипс, на территории хвостохранилища АНОФ-2, основное направление потока грунтового водоносного горизонта осуществляется от хвостохранилища к оз. Имандра, в губу Белую. Таким образом, как видно из результатов моделирования, подземные воды в зоне влияния хвостохранилищ (АНОФ-2 и АНОФ-3) - это бескислородные, с высокими концентрациями элементов (Ca, Mg, Na, F, Cl, S, C), содержащие

органические соединения воды. Влияние этих вод сказывается на химическом составе вод р. Белая, губы Белая, оз. Имандра.

*Режим температуры подземных вод.* Факторами, определяющими температурный режим подземных вод на изучаемой территории, являются глубина залегания горизонта подземных вод, а также климатический и техногенный факторы. Количество осадков в твердой фазе и продолжительный период снеготаяния являются определяющими в формировании низких температур в весенний паводковый период. Повышение температур определяют летние дожди и преобладание положительных температур воздуха. Режим температуры подземных вод изучался по всем скважинам наблюдательной сети.

За период наблюдений с 1998 года отмечается подъем температур. Особенно заметно, относительно начала наблюдений, повысилась температура подземных вод в непосредственной близости к хвостохранилищам (по скв. 25м, 26м, 18м). Так, по скважине 18м, расположенной между первичным и вторичным отстойниками АНОФ-3, среднегодовая температура повысилась по сравнению с 2002 годом на 1,3 °С, по скв. 25м, 26м, расположенным вблизи хвостохранилища АНОФ-2 – на 0,44-0,56 °С [Отчет ..., 2004, книга 2, стр.18-21].

### **3.5.2. Поверхностные воды в зоне влияния хвостохранилищ**

Расположение дамбы 12, ВК4-БК7, Сейд-озера (хвостохранилище АНОФ-2) показано на рис. 3.8. По данным АНОФ-2 в 1998 г. сброс в р. Белая с хвостохранилища (ВК-4-БК7) составил 9484 686 м<sup>3</sup>, с дамбы 12 -13 202 040 м<sup>3</sup> из Сейд-озера -20 603 832 м<sup>3</sup>. Согласно данным наблюдений МГРЭ, средний многолетний расход р. Белая - 3.86 м<sup>3</sup>/с или 121 728 960 м<sup>3</sup>/год, р. Тахтарка - 0,4 м<sup>3</sup>/с или 12 614 400 м<sup>3</sup>/год, расход р. Жемчужная - 0,072 м<sup>3</sup>/с или 2270 592 м<sup>3</sup>/год [Отчет ..., 2004].

В таблице 3.7 представлены химические составы сточных вод, поступающие в р. Белая, и результаты моделирования смешения вод реки Белая и технологических вод, с учетом их годового поступления в р. Белая. Результаты анализа химического состава сточных вод, поступающих с хвостохранилища АНОФ-2 (ВК-4, дамба 12), свидетельствуют о высоком содержании Са, Mg, Na, К,



Mn, F, Cl, P,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  с большим содержанием углерода и фактически сопоставимы с водами Сейдозера. Концентрации некоторых из этих элементов (Ca, Na, F, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) сопоставимы с концентрациями этих элементов в подземных водах (табл. 3.4, скв. 26). Воды реки Белая, вытекающей из озера Большой Вудъявр, отличаются от природных поверхностных чистых вод достаточно высокими концентрациями Ca, Na, K,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl,  $\text{NO}_3$  при очень низком содержании кислорода (табл. 3.5). Попадание сточных вод с хвостохранилища в эти воды делает их еще более грязными, повышая значения pH, увеличивая концентрации некоторых компонентов на порядок, и создавая восстановительные условия. Бескислородные воды р. Жемчужная содержат концентрации загрязняющих веществ на много выше, чем воды р. Белая (Na, K,  $\text{HCO}_3^-$ , F, C), включая соли органических кислот. Концентрации последних сопоставимы с концентрациями аналогичных соединений, поступающих с хвостохранилища АНОФ 2. Воды реки Жемчужная, смешиваясь с водами реки Белой, изменяют не только химический состав вод р. Белой, но и меняют окислительно-восстановительные условия, хотя расход р. Жемчужной на много меньше расхода р. Белая. В целом, смешение всех вод с учетом их годовых стоков, сопоставимо с воздействием сточных вод с хвостохранилища АНОФ 2 (табл. 3.6).

#### **Основные выводы по исследованиям хвостохранилищ.**

1. Поровые воды выведенных из эксплуатации десятки лет назад хвостохранилищ содержат концентрации веществ (Fe, Al, K, Sr, F), превышающие их концентрации в природных водах.

2. Органические вещества, применяемые в процессе обогащения, содержатся в хвостохранилищах десятки лет, меняя химический и минеральный состав, окислительно-восстановительные условия, что приводит к образованию метастабильных соединений.

3. Сточные воды с хвостохранилищ - это бескислородные, с высокими концентрациями Ca, Mg, Na, F, Cl, S, C, содержащие ОВ воды, влияющие на химический состав подземных и поверхностных вод, находящихся в зоне влияния хвостохранилищ.

Таблица 3.7 - Аналитические данные и компьютерные аналоги сточных вод с хвостохранилища АНОФ-2 и результаты их смешения с водами р. Белая, с учетом годовых объемов, мг/л.

Параметры	ВК-4		Дамба 12		Сейд-озеро		р. Белая		смешение
	15.02.2000		15.02.2000		15.02.2000				
ToC		25		25		25		25	25
P, бар		1		1		1		1	1
pH	8.97	8.97	9.25	9.22	8.5	8.49	7.59	7.59	8.53
Eh, В		-0.385		-0.402		-0.353		0.754	-0.353
Al, мг/л	0.13	1.30E-01	0.22	2.20E-01	0.1	1.00E-01			0.0375
(P) <sub>общ</sub>		1.21		1.27E-01		3.85E-01	0.03	3.00E-02	1.50E-01
C		60.2		58.7		55.3		8.49	21.3
Ca <sup>+2</sup>	27.46	18.7	9.76	6.10	17.66	13.8	8.4	8.16	9.48
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		9.97		5.66		2.60		4.80E-02	9.07E-01
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		14.5		4.08		8.17		5.41E-01	2.64
CaF <sup>+</sup>		6.38E-02		1.90E-02		3.66E-02		1.38E-03	9.65E-03
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		1.35		4.25E-01		1.03		1.39E-01	3.28E-01
CaCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		1.93E-06		5.42E-07		1.10E-06			9.81E-08
K <sup>+</sup>	76.39	74.9	77.78	76.4	61.11	60.2	4.97	4.96	21.8
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		5.19		4.60		3.11		2.16E-02	4.58E-01
KCH <sub>3</sub> COO		6.15E-07		5.39E-07		3.74E-07			1.64E-08
(Fe) <sub>общ</sub>	0.27	2.70E-01	0.36	3.60E-01	0.24	2.40E-01			7.43E-02
Fe <sup>+2</sup>		1.80E-01		2.05E-01		1.93E-01			6.21E-02
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		7.41E-02		7.30E-02		6.09E-02			9.16E-03
FeF <sup>+</sup>		3.11E-03		3.23E-03		2.60E-03			3.20E-04
FeOH <sup>+</sup>		7.85E-02		1.61E-01		2.91E-02			1.11E-02
FeCl <sup>+</sup>		4.42E-05		4.93E-05		4.53E-05			1.44E-05
FeCHO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		1.14E-06		1.42E-06		8.96E-07			1.22E-07
(Mn) <sub>общ</sub>							0.002	2.00E-03	1.48E-04
Mg <sup>+2</sup>	5.58	3.89	1.42	9.68E-01	2.86	2.20		8.41E-01	1.25
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		5.79		1.25		2.50		1.07E-01	6.70E-01

Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		3.81E-01		9.14E-02		2.24E-01		1.94E-02	5.89E-02
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		1.30		5.61E-01		2.59E-01		3.00E-03	7.49E-02
MgF <sup>+</sup>		7.53E-02		1.70E-02		3.31E-02		8.05E-04	7.23E-03
MgCl <sup>+</sup>		1.52E-03		3.71E-04		8.20E-04		3.34E-04	4.66E-04
MgCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		1.24E-06		2.65E-07		5.39E-07			4.01E-08
Na <sup>+</sup>	243.1	240	237.93	235	193.33	191	19.4	19.4	71.1
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		1.65E+01		14.0		9.79		8.36E-02	1.48
NaCl <sup>0</sup>		2.72E-02		2.61E-02		2.04E-02		1.90E-03	7.01E-03
NaF <sup>0</sup>		2.62E-02		2.33E-02		1.60E-02		8.91E-05	2.12E-03
NaCH <sub>3</sub> COO <sup>0</sup>		4.06E-06		3.41E-06		2.45E-06			1.11E-07
Sr							0.061	6.03E-02	4.35E-02
SrCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>									4.34E-10
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	209.2	235	211.9	227	209.68	237	40.26	40.7	95.1
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		3.61E-01		1.93E-01		1.09		1.61	4.15E-01
CH <sub>4</sub>		12.6		11.2		9.34			2.64
Cl	11.6	11.6	11.33	1.13E+01	10.71	10.7	8.6	8.60	9.25
F	13.83	13.8	12.53	12.5	10.4	10.4	0.5	4.99E-01	3.46
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.18	1.80E-01	0.2	2.00E-01	0.13	1.30E-01	0.006	6.00E-02	8.68E-02
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	17.5		10.2		13.33				
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		10.2		6.47		10.2	7.88	5.12	6.21
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		3.38		2.15		3.41		1.71	2.07
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	415.15	383	349.55	331	293.24	275		17.6	97.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.15	1.50E-01	0.44	4.40E-01	0.27	2.70E-01	9.03	9.03	6.74
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	3.7	2.69E-03	0.39	5.14E-04	1.18	2.71E-04			9.60E-05
O <sub>2</sub>								8.66E-01	
Нефтепр.	0.65		0.18			8.00E-02			
АПAB	1.12		0.11			4.20E-01			

Таблица 3.8 - Аналитические данные и компьютерные аналоги рек Белая, Жемчужная и результаты смешения, мг/л.  
(T = 25°C, P = 1 бар)

Параметр	Р. Белая		Смешение вод	Жемчужная 23.09.1999		Смеш. вод рр. Жемчужной и Белой	Смешение всех вод
	анализ	моделирование		анализ	моделирование		
1	2	3	4	5	6	7	8
pH	7.59	7.59	8.53	8.4	8.39	7.47	8.53
Eh, В		0.754	-0.353		-0.352	-0.278	-0.354
Al, мг/л			0.0375	0.12	1.20E-01	2.20E-03	3.87E-02
(P)общ	0.03	3.00E-02	1.50E-01		9.00E-02	3.11E-02	0.0387
C		8.49	21.3		41.1	9.09	21.6
Ca <sup>+2</sup>	8.4	8.16	9.48	10	9.23	8.21	9.47
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		4.80E-02	9.07E-01		7.56E-01	3.43E-02	9.21E-01
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		5.41E-01	2.64		1.08	5.07E-01	2.61
CaF <sup>+</sup>		1.38E-03	9.65E-03		8.49E-03	1.45E-03	9.62E-03
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		1.39E-01	3.28E-01		3.67E-01	1.38E-01	3.28E-01
CaCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>			9.81E-08		1.06E-06	3.95E-09	1.10E-07
K <sup>+</sup>	4.97	4.96	21.8	18.26	18.2	5.21	21.7
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		2.16E-02	4.58E-01		1.60E-01	2.22E-02	4.54E-01
KCH <sub>3</sub> COO <sup>0</sup>			1.64E-08		1.52E-07	1.74E-10	1.84E-08
(Fe) общ			7.43E-02				7.32E-02
Fe <sup>+2</sup>			6.21E-02				6.12E-02
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>			9.16E-03				8.95E-03
FeF <sup>+</sup>			3.20E-04				3.15E-04
FeOH <sup>+</sup>			1.11E-02				1.11E-02
FeCl <sup>+</sup>			1.44E-05				1.42E-05
FeCHO <sub>2</sub> <sup>+</sup>			1.22E-07				
(Mn)общ	0.002	2.00E-03	1.48E-04	0.001	1.00E-03	1.98E-03	1.47E-03
Mg <sup>+2</sup>		8.41E-01	1.25	3.39	3.14	8.88E-01	1.28
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		1.07E-01	6.70E-01		7.06E-01	1.05E-01	6.77E-01
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		1.94E-02	5.89E-02		1.70E-01	2.02E-02	6.01E-02

Продолжение табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		3.00E-03	7.49E-02		1.61E-01	2.31E-03	7.75E-02
MgF <sup>+</sup>		8.05E-04	7.23E-03		1.64E-02	8.88E-04	7.35E-03
MgCl <sup>+</sup>		3.34E-04	4.66E-04		1.28E-03	3.37E-04	4.75E-04
MgCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>			4.01E-08		1.12E-06	1.32E-09	4.58E-08
Na <sup>+</sup>	19.4	19.4	71.1	44.51	44.4	19.8	70.8
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		8.36E-02	1.48		3.86E-01	8.37E-02	1.46
NaCl <sup>0</sup>		1.90E-03	7.01E-03		4.76E-03	1.91E-03	6.98E-03
NaF <sup>0</sup>		8.91E-05	2.12E-03		1.19E-03	9.77E-05	2.10E-03
NaCH <sub>3</sub> COO <sup>0</sup>			1.11E-07		7.65E-07	1.37E-09	1.23E-07
Sr	0.061	6.03E-02	4.35E-02	0.11	1.06E-01	2.01E-03	4.43E-02
SrCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>			4.34E-10		1.18E-08	9.30E-13	4.96E-10
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40.26	40.7	95.1	115.27	108	42.0	95.3
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		1.61	4.15E-01		6.53E-01	2.18	4.15E-01
CH <sub>4</sub>			2.64		25.5	2.52E-01	2.95
Cl <sup>-</sup>	8.6	8.60	9.25	10	10.0	8.62	9.26
F <sup>-</sup>	0.5	4.99E-01	3.46	3.1	3.09	5.47E-01	3.45
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.006	6.00E-02	8.68E-02			5.89E-02	8.57E-02
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	7.88	5.12	6.21	4.78	3.04	5.09	6.17
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		1.71	2.07		1.01	1.69	2.05
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		17.6	97.9		40.2	18.0	97.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.03	9.03	6.74	0.31	3.10E-01	8.87	6.65
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>			9.60E-05		2.64E-01	6.45E-02	4.44E-01
O <sub>2</sub>		8.66E-01					

### **3.6. Влияние техногенных сточных вод на физико-химические характеристики пресного водоема (на примере озера Имандра, губа Белая)**

Озеро Имандра - крупнейший пресноводный водоем Кольского полуострова. С 1920-х гг. само озеро, водоемы и водотоки его водосбора используются как источники технического и питьевого водоснабжения, рыбного промысла. В 1929 г. был введен в строй Апатитовый рудник, а в 1931 г. - первая обогатительная фабрика (АНОФ-1). Именно с этого времени в восточную часть Имандры по р. Белой начали поступать неочищенные сточные воды. В верховьях р. Жемчужной было построено хвостохранилище АНОФ-1. В 1963 г. была запущена в эксплуатацию вторая обогатительная фабрика, АНОФ-2. Одновременно со строительством АНОФ-2 был сооружен отстойник-накопитель в губе Белой оз. Имандра. Крупные фракции апатитонепелиновых отходов осаждались, а осветленная часть сточных вод с высоким содержанием мелкодисперсных взвесей сбрасывалась в губу Белая. Периодически случались аварийные выбросы.

Начиная с 1970-х гг. Кольский научный центр РАН ведет многолетние исследования антропогенной изменчивости экосистемы оз. Имандра, которые включают изучение качества воды, ее донных отложений, сообществ флоры и фауны. В состоянии оз. Имандра как экосистемы выделяют 4 основных периода: 1) допромышленное состояние, соответствующее природным показателям; 2) нарастание антропогенных нагрузок, когда загрязнение водоема стало превалировать над самоочищением вод; 3) максимальное загрязнение, когда деградационные процессы в экосистеме достигли наибольшего развития; 4) снижение антропогенных нагрузок, когда обозначились тенденции к улучшению качества воды и восстановлению экосистемы [Моисеенко и др.. 2002].

Наибольший объем сточных вод от АО «Апатит» приходился на 1970-е гг. (до 240 млн. м<sup>3</sup>/год в 1976-1978 гг.) и на 1992-1994 гг. (от 80 млн. м<sup>3</sup>/год).

По результатам многолетнего мониторинга, выполненного Институтом проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) КНЦ РАН, установлено повышение щелочности в районе оз. Имандра, прилегающего к зоне

хвостохранилища АП [Моисеенко и др., 1997]. В таблице 3.9 представлены основные характеристики вод, полученные в результате мониторинга в районе влияния АП в разные годы.

Изучение влияния техногенных сточных вод на физико-химические характеристики пресноводного водоема проведено с помощью резервуарной динамики (ПК «Селектор»). На рисунке 3.10 показано положение оз. Имандра, хвостохранилища и точки отбора проб. На рисунке 3.11 дана обобщенная схема взаимодействия сточных вод АП с оз. Имандра. При решении указанной задачи предполагаем, что сточные воды (управляющий параметр внешней среды) поступают в озеро по р. Белая.

Таблица 3.9 - Данные мониторинга в районе влияния апатитового производства

Компоненты водного раствора, мг/л	Дата							
	VIII.86		VIII.91		VI.92		VII.96	
	ПОВ.	ДНО	ПОВ.	ДНО	ПОВ.	ДНО	ПОВ.	ДНО
pH	8.0	7.7	7.48	7.44	7.54	7.42	7.33	7.26
Ca <sup>+2</sup>	5.6	5.2	14.19	5.86	5.12	5.32	4.6	4.4
Mg <sup>+2</sup>	2.2	2.7	1.33	1.1	1.11	1.17	1.09	1.12
Na <sup>+</sup>	20.20	21.0	26.2	21.7	20.00	20.0	16.5	16.20
K <sup>+</sup>	4.6	5	6.72	2.88	4	4,11	2.65	2.42
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20.745	17.084	58.575	24.65	26.541	27.457	23.918	22.575
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	28.8	25	27.50	27.5	29.7	30.4	23.5	23,8
Cl <sup>-</sup>	8,7	8.4	11.2	5,67	7.28	7.41	5.86	5.76
F <sup>-</sup>	0.180	0.23	-	-	-	-	-	-
P	0.024	0.028	-	-	0.006	0.008	0.061	0.047
Mn	-	-	0.041	0.033	0.011	0.0068	0.020	0.016
Si	1	1.1	2.75	0.06	0.39	0.58	0.47	0.46
Al	0.05	0.07	0.145	0.044	0.072	0.035	0.10	0.065
Fe	0.024	0.021	0.043	0.019	0.645	0.071	0.031	0.023
Cu	0.002	0.003	0.004	0.008	0.0066	0.0065	0.0036	0.0038
Ni	0.048	0.044	0.050	0.016	0.011	0.017	0.006	0.008
Zn	0.019	0.024	0.006	0.016	0.010	0.008	0.0008	0.0009
Sr	0.064	0.078	0.112	0.053	-	-	0.083	0.081

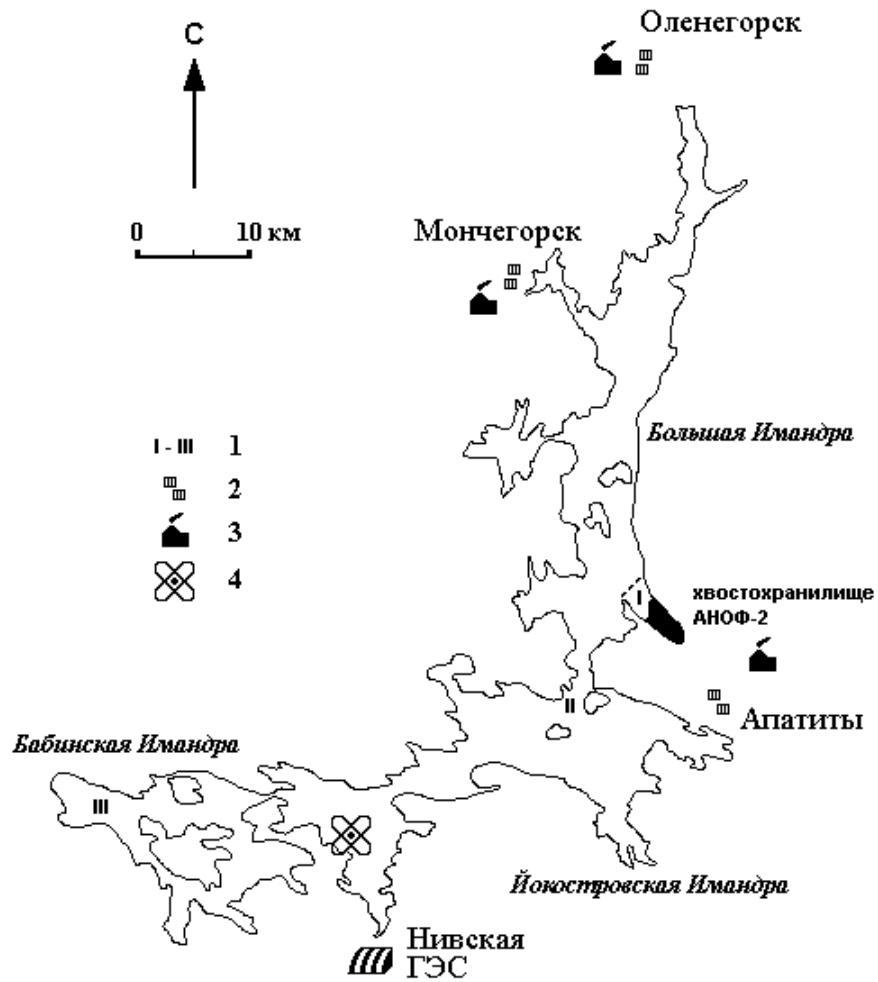


Рисунок 3.10 - Схема озера Имандра и точки мониторинга: 1 – точки отбора проб, 2 – населенные пункты, 3 – промышленные предприятия, 4 – Кольская АЭС.

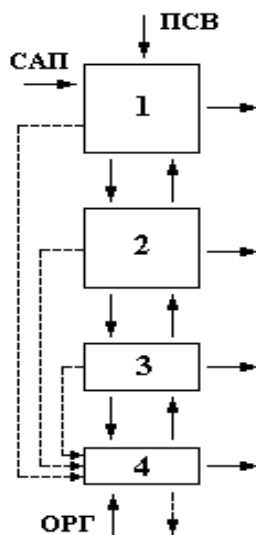


Рисунок 3.11 - Принципиальная схема 4-х резервуарной имитационной модели: ПСВ – поток свежих вод, САП – поток сточных вод апатитового производства, ОРГ – поток органического углерода.



### 3.6.1. Постановка задачи

Задача физико-химического моделирования системы «озеро - атмосфера - стоки» формулировалась в четыре этапа: 1) рассмотреть химическое равновесие воды (озерной и технологической) и атмосферы; 2) рассмотреть взаимодействие «вода - донные осадки»; 3) рассмотреть химическое равновесие смешения в разных объемах озерной и технологической вод; 4) оценить взаимодействие «озеро - атмосфера – сточные воды» на реальном примере.

В качестве имитационной модели, приближенной к реальным условиям, использовали модель, представленную в главе 2, разделе 3.1, как соответствующую решению поставленной задачи.

Химическое равновесие «вода - атмосфера». Построение термодинамических моделей природных и технологических вод заключалось в расчете равновесного состояния для системы «водный раствор - атмосфера» [Крайнов и др., 1988; глава 1]. Исходные векторы мольных количеств независимых компонентов технологической воды АП и оз. Имандра рассчитаны по данным [Моисеенко и др., 1997]. В таблице 3.10 представлены результаты анализа моделирования химического состава контрольной зоны оз. Имандра (рис. 3.10, III). Все расчеты проводились на 1000 кг воды при  $T = 25^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1$  бар. В нашем случае в отношении рН поверхностных вод мы получили точную сходимость между анализом и моделью (табл. 3.9).

Если провести сопоставление аналитически определенного состава воды контрольной зоны оз. Имандра и его моделированного аналога по другим компонентам, то можно заключить, что мы имеем хорошее соответствие анализа и модели. Некоторые различия имеются для аниона  $\text{HCO}_3^-$ , кроме того, в модельном составе воды присутствуют компоненты  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и т.д., химического анализа на присутствие которых не производилось. Рассчитанное значение  $\text{O}_2$  близко к среднему значению, замеренному на станции мониторинга оз. Имандра (апрель, 1995 г.) [Моисеенко и др., 1997], (табл. 3.1). В таблице 3.11 представлены результаты смешения вод оз. Имандра и стока р. Белая в разных объемах.

Таблица 3.10 - Результаты анализа и моделирования химического состава вод контрольной зоны оз. Имандра (Т = 25 °С, Р = 1 бар)

Контрольная зона оз. Имандра			
Результаты анализа, мг/л		Результаты моделирования, мг/л	
pH	7.08	pH	7.08
		Eh, В	0.797
		AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.022
		HAIO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0.0051
Al	0.022	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0277
		Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.0047
Ca <sup>+2</sup>	3.3	Ca <sup>+2</sup>	3.25
		Ca(CO <sub>3</sub> ) <sup>0</sup>	0.00236
		Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.0222
		CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0.122
Fe <sub>общ</sub>	0.022	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	3.01E-03
		Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.59E-04
		HFeO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	2.70E-02
K <sup>+</sup>	1.17	K <sup>+</sup>	1.17
		KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.79E-03
Mg <sup>+2</sup>	1.02	Mg <sup>+2</sup>	1.0
		Mg(CO <sub>3</sub> ) <sup>0</sup>	0.0004
		Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.009
		MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	7,23E-02
Na <sup>+</sup>	5.52	Na <sup>+</sup>	5.52
		NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,30E-02
		NaHSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.0001
Mn <sup>+2</sup>	0.00146	Mn <sup>+2</sup>	0.00146
Sr	0.042	Sr <sup>+2</sup>	0.0418
P <sub>общ.</sub>	0.004	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.007
		HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.00547
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9.41	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9.25
Si	1.46	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1.08
		H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	3.26
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14.89	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.7
		CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	2.01
		CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.00919
Cl <sup>-</sup>	2.28	Cl <sup>-</sup>	2.28
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.008	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0067
		O <sub>2</sub> <sup>0</sup>	8.38

Таблица 3.11 - Моделирование смешения вод оз. Имандра (контрольная зона) и технологической воды в разных объемах (Т = 5 °С, Р = 1 бар)

Показатели	Соотношение вода оз. Имандра / технологическая вода, л			
	1000/1	1000/10	1000/100	1000/1000
Eh, В	0.818	0.818	0.812	-0.233
pH	7.26	7.27	7.34	7.88
Ar <sup>0</sup>	5.15E-01	5.10E-01	4.70E-01	2.65E-01
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.76E-05	2.64E-05	7.62E-05	3.38E-06
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4.62E-05	4.43E-05	1.28E-04	5.66E-06
Ca <sup>+2</sup>	3.25	3.31	3.88	6.40
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1.51E-03	1.64E-03	3.14E-03	4.41E-02
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	2.46E-02	2.61E-02	4.27E-02	1.76E-01
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1.22E-01	1.34E-01	2.63E-01	1.21E+00
CaCl <sup>+</sup>	1.72E-04	1.80E-04	2.58E-04	8.05E-04
K <sup>+</sup>	1.18	1.36	3.05	11.5
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.91E-03	3.65E-03	1.39E-02	1.52E-01
Mg <sup>+2</sup>	1.00	1.01	1.03	1.14
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	3.53E-04	3.78E-04	6.31E-04	5.98E-03
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	1.01E-02	1.06E-02	1.51E-02	4.21E-02
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	7.09E-02	7.70E-02	1.32E-01	4.07E-01
Mn <sub>(обм)</sub>	8.58E-10	8.34E-10	6.84E-10	7.30E-04
Fe <sub>(обм)</sub>	8.02E-09	7.96E-09	7.48E-09	8.05E-10
Na <sup>+</sup>	5.58	6.17	11.5	38.2
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.29E-02	1.55E-02	4.89E-02	4.74E-01
NaHSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1.39E-04	1.58E-04	3.78E-04	5.59E-03
Sr <sup>+2</sup>	4.19E-02	4.19E-02	4.22E-02	4.35E-02
P <sub>(обм)</sub>	3.38E-04	1.38E-04	1.72E-02	2.20E-06
O <sub>2</sub> <sup>0</sup>	8.40	8.21	6.56	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.8	16.6	23.4	61.3
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	2.01	2.06	2.46	1.85
Cl <sup>-</sup>	2.29	2.35	2.91	5.76
F <sup>-</sup>	2.68E-03	3.32E-02	3.15E-01	1.71
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9.35	10.2	17.5	53.2
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	8.33E-01	8.40E-01	9.20E-01	1.20
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	3.59	3.62	3.96	5.16
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.63E-03	6.57E-02	6.03E-01	3.32
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.56E-05	8.48E-04	7.79E-03	1.07
H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>				3.99E-02
		Твердые фазы, %		
Msc	69.16	66.21		
Apt	10.97	14.54		46.92
FeO(OH)	18.64	18.1	70.68	
MnO <sub>2</sub>	1.23	1.16	3.49	
Al(OH) <sub>3</sub>			25.83	
Stl				41.43
SiO <sub>2</sub>				0.01
FeS <sub>2</sub>				11.64

Согласно результатам, по мере увеличения доли технологической воды меняется химический состав озера. Отмечается рост значений рН, ионной силы, увеличение значений концентраций  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{KSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_2$ . При соотношении (1000/1000) происходит изменение окислительно-восстановительного потенциала. Такая бескислородная ситуация может создаваться в устье р. Белая. Особенно это опасно в зимнее время, поскольку может приводить к заморам. Кроме того, результаты моделирования показывают, что воды смешения насыщены относительно Ca, Na, P, K, Fe, Al, образуя минеральные взвеси, состоящие из мусковита (Msc), стильбита (Stl), апатита (Apt), гетита (Gt). Сравнение полученных результатов с данными мониторинга указывает, что значения концентрации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$  входят в интервалы замеренных значений. Очевидно, в первом приближении разработанная модель вполне корректно описывает равновесные составы природной и технологической вод и их смешение.

### **3.6.2. Химическое равновесие «вода - донные осадки»**

Химический состав поверхностных вод формируется под воздействием совокупности природных и антропогенных факторов, влияющих на глубину протекания различных процессов в водной толще, донных отложениях и в придонном слое у поверхности раздела твердой и жидкой фаз [Моисеенко и др., 1997]. Донные отложения формируются главным образом из материала, поступающего с территории водосбора и синтезируемого в воде озера. Поэтому химический состав донных отложений является отражением характерных особенностей водосбора и самого озера. Донные отложения играют значительную роль в процессах самоочищения водных объектов. В то же время, накопив загрязняющие вещества в больших количествах, донные отложения, в условиях изменения физико-химических параметров (таких как рН, Eh) водоема, могут стать источниками вторичного загрязнения поверхностных вод.

Выше было показано формирование вод под воздействием сточных вод АП.

В этом разделе на примере контрольной зоны определим устойчивую ассоциацию минералов (своего рода реконструкция условия формирования донных отложений), равновесную относительно природной воды (контрольная зона). Результаты моделирования представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Взаимодействие «вода - порода» в контрольной зоне  
( $T = 5^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар)

Компоненты водного раствора. мг/л	Порода, моль		
	1.00E-07	1.00E-06	1.00E-05
pH	7.26	7.27	7.33
Eh, В	0.818	0.818	0.814
$\text{AlO}_2^-$	2.78E-05	2.71E-05	2.24E-05
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	4.65E-05	4.54E-05	3.76E-05
$\text{Ca}^{+2}$	3.26	3.27	3.38
$\text{CaCO}_3^{\circ}$	1.48E-03	1.51E-03	1.86E-03
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	2.41E-02	2.42E-02	2.56E-02
$\text{CaSO}_4^*$	1.17E-01	1.17E-01	1.22E-01
$\text{K}^+$	1.16	1.16	1.12
$\text{KSO}_4^-$	2.79E-03	2.78E-03	2.71E-03
$\text{Mg}^{+2}$	1.00E+00	1.00E+00	1.02E+00
$\text{MgCO}_3^*$	3.45E-04	3.52E-04	4.24E-04
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$	9.95E-03	9.98E-03	1.03E-02
$\text{MgSO}_4^*$	6.83E-02	6.83E-02	6.92E-02
$\text{Na}^+$	5.52	5.52	5.54
$\text{NaSO}_4^-$	1.25E-02	1.25E-02	1.26E-02
$\text{NaHSiO}_3^{\circ}$	1.38E-04	1.45E-04	2.30E-04
$\text{Sr}^{+2}$	4.19E-02	4.19E-02	4.19E-02
$\text{SrHCO}_3^+$	1.83E-04	1.83E-04	1.87E-04
$\text{SrCO}_3^*$	4.10E-06	4.17E-06	4.97E-06
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	6.53E-03	7.88E-03	2.02E-02
$\text{HPO}_4^{-2}$	6.23E-03	7.62E-03	2.28E-02
$\text{CO}_3^{-2}$	8.17E-03	8.31E-03	9.93E-03
$\text{CO}_2^{\circ}$	1.99	1.97	1.72
$\text{HCO}_3^-$	15.8	15.8	16.1
$\text{O}_2^*$	8.42	8.42	8.42
$\text{SO}_4^{-2}$	9.26	9.26	9.29
$\text{Cl}^-$	2.28	2.28	2.28
$\text{SiO}_2^{\circ}$	8.35E-01	8.66E-01	1.17
$\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}$	3.60	3.73	5.05
Состав минеральных фаз, моль			
Msc	1.42E-07	2.02E-07	8.03E-07
$\text{FeO}(\text{OH})$	2.03E-07	2.60E-07	8.24E-07
$\text{MnO}_2$	1.37E-08	1.76E-08	5.70E-08

Химический состав донных отложений отвечает (мас.%): Al - 5.4, Ca - 1.9, Fe

- 3.5, К - 0.88, Mg - 0.7, Mn - 0.24, Na - 1.1, P - 0.49, S - 0.58, Si - 35, Ti - 0.26 [Моисеенко и др., 1997, с. 63]. При рассмотрении системы «вода - донные отложения» был взят анализ воды из контрольной зоны оз. Имандра (0.5 кг) и донные отложения (50.05 г), содержание которых изменялось в системе от  $50.05 \cdot 10^{-7}$  до  $50.05 \cdot 10^{-5}$ . Согласно результатам моделирования определяется ассоциация минеральных фаз, таких как мусковит, гетит, пиролюзит.

### **3.6.3. Резервуарная модель «стоки - атмосфера - озеро»**

Обобщенная схема взаимодействия сточных вод АП с оз. Имандра представлена совокупностью связанных между собой систем-резервуаров (рис. 3.10). Первый и второй - поверхностные и глубинные воды озера. В первом резервуаре происходит смешение поверхностных вод озера со сточными водами АП и поток свежих вод (приток). Часть смешанных вод уходит во внешнюю среду. Третий резервуар - придонные воды, четвертый резервуар - слой донных осадков с поровыми водами. Второй - четвертый резервуары связаны между собой и с поверхностными водами обменными потоками. Через них проходит сквозной поток оседающей на дно минеральной взвеси, которая образуется в результате химического взаимодействия потоков и водных растворов в первом, втором, третьем и четвертом резервуарах. Из внешней среды в 4-й резервуар поступает органическое вещество в виде элементного углерода. В данном случае «внешняя среда» понимается условно как некоторый управляющий параметр. Таким образом, моделируется взаимодействие «органическое вещество - вода».

С помощью снимков, сделанных из космоса, удалось оценить масштабы загрязнения озера (губа Белая) сточными водами АНОФ-2 [Rigina et al., 1998]. Согласно оценке результатов мониторинга, объем загрязнения составляет  $1.191 \text{ км}^3$ . Если исходить из того, что основное взаимодействие сточных вод с оз. Имандра (губа Белая) происходит в указанном объеме, то во взаимодействии задействована десятая часть всего объема водоема, который равен  $10.9 \text{ км}^3$ , и десятая часть поступления притока чистых вод [Моисеенко и др., 1997]. Для

простоты вычислений, чтобы не иметь дело с числами со многими нулями, нормализуем ежегодный объем сточных вод АП и объем резервуара смешения так, чтобы последний имел 1 кг чистой воды без учета  $H_2O$ , содержащейся в зависимых компонентах водного раствора. Один килограмм воды равен 55.51 молей  $H_2O$ . Такая нормализация удобна тем, что объемная масса воды приводится к «молярному» эквиваленту. Если объем смешения составляет 1/10 объема оз. Имандра и он нормализован к 55.51 молям  $H_2O$  как растворителя, то ежегодный сток будет равен 30.5557 молей  $H_2O$ . Последняя цифра рассчитана по данным [Моисеенко и др., 1997] (табл. 1.2). Расчеты объемов поверхностных, глубинных, придонных и поровых вод с шагом 5 м сделаны С.С. Сандимировым. Согласно выбранной нормализации, остальные резервуары имеют следующие соотношения объемов: 0.8328, 0.43034, 0.1068. Температуры: 10, 10, 8, 8 °С, давления: 1, 2, 2.5, 2.5 бар. Полагаем, что из внешней среды поступает углерод в 4-й резервуар в количестве 1.1 мг/л, что аналогично образованию в естественных условиях органики (3 мг/л) [Моисеенко и др., 1997, с. 36].

Далее условимся, что ежегодный приток в исследуемый резервуар сточных вод, приток свежих вод и исток из него вод во внешнюю среду обеспечивает постоянство (с некоторыми возможными колебаниями) массы системы-приемника. Упрощая модель, мы пренебрегаем водообменом, связанным с метеосадками на зеркало озера, испарением и сточными водами других производств. Будем считать, что весь водный баланс управляется годовым стоком р. Белой и потоком свежих вод.

Динамическая модель реализовывалась по алгоритму: один цикл - один год. Температура и давление в резервуаре имеют следующие значения: 10°С, 1 бар. Была поставлена следующая задача - определить влияние сточных вод апатитового производства на гидрохимические характеристики оз. Имандра при условии: 1) приток свежих вод - 600 млн. м<sup>3</sup>/год; 2) макроскопические коэффициенты переноса вещества по группам подвижных фаз постоянны; воды смешения составляют 1/10 объема оз. Имандра.

Согласно выбранному методу, потоки АП (сток р. Белая) и поток свежих вод

(приток) представляют собой внешнюю среду для резервуара смешения. Повторяемость этих событий позволила оценить такое воздействие во времени. В следующем разделе подробно оценим воздействие сточных вод на состояние вод оз. Имандра (губа Белая).

### **3.6.4. Моделирование влияния сточных вод апатитового производства АНОФ-2 на формирование качества вод озера Имандра в 1991-2001 гг. (губа Белая)**

В таблице 3.11 представлены основные характеристики вод, полученные в результате мониторинга в районе влияния АП (губа Белая) с 1991 по 2001 гг. Анализ данных свидетельствует, что к концу 1990-х гг. концентрации таких ионов и элементов, как  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$  уменьшились в разы, как в поверхностных, так и придонных водах. Также замечено уменьшение гидрокарбонат- и сульфат-ионов, значений рН. Далее, что, очевидно, связано с возобновлением деятельности АНОФ-2, отмечен рост указанных ионов и анионов, а также значений рН.

В предлагаемой интерпретации с учетом данных мониторинга изучение состояния губы Белая было сформулировано как решение 2-х задач при разных начальных условиях.

Задача 1. Определить эволюцию вод губы Белая в период прекращения поступления сточных вод с АП в р. Белая:

- 1) начальное состояние губы Белая - состояние, соответствующее результатам мониторинга 1991 г. (табл. 3.11);
- 2) поток свежих вод (приток) 600 млн. м<sup>3</sup>/год;
- 3) коэффициенты переноса по группам подвижных фаз постоянны
- 4) воды смешения составляют 1/10 объема оз. Имандра.

Задача 2. Определить эволюцию вод губы Белая в период возобновления объемов сточных вод АП при условии:

- 1) начальное состояние губы Белая - состояние, соответствующее результатам



- мониторинга 1998 г.;
- 2) объем сточных вод апатитового производства (с 1998 г.) с хвостохранилища (ВК-4-ВК7) составил 9484 686 м<sup>3</sup>, с дамбы 12 -13 202 040 м<sup>3</sup> из Сейд-озера - 20 603 832 м<sup>3</sup> [Отчет..., 2004].
  - 3) смешение сточных вод происходит в р. Белая;
  - 4) воды смешения составляют 1/10 объема оз. Имандра.

*Состав резервуаров динамической модели.* Изучение состояния губы Белая в период снижения объемов производства в 1990-е гг. проводилось при допущении, что химический состав поверхностных и глубинных вод (1 и 2-й резервуары) соответствует поверхностным водам 1991 г. (1998 г., задача 2), а придонные и поровые - донным 1991 г. (1998 г., задача 2) (табл. 3.11). На рисунках 3.12-3.14 представлены результаты моделирования в период снижения и возобновления апатитового производства (с 1998 г.) и аналитические данные по концентрациям Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, значениям pH в поверхностных и придонных водах. Анализ представленных результатов по основным компонентам Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup> позволяет сделать вывод, что модель отражает состояние губы Белая в период 1990-х гг.

*Взвеси.* Численное моделирование показало, что воды губы Белая, подвергнутые техногенному загрязнению, насыщены Ca, Na, K, Fe, P, Al, на что указывает образование минеральных взвесей, состоящих из стильбита, апатита, гетита. Минеральный состав взвесей и их концентраций в поверхностных водах указаны на рис. 3.13. Видно, что при прекращении загрязнения (начало 1990-х гг.) в течение 2 циклов произошло уменьшение концентрации стильбита на порядок. Возобновление производства привело к возрастанию концентраций взвесей.

Таким образом, созданная модель адекватно отражает изменения, происходящие в водоеме под воздействием сточных вод в масштабе реального времени (годовых циклов). Если предположить, что объем и химический состав сточных вод не изменяются, то через 10 лет концентрация Na<sup>+</sup> увеличится с 14 до 22 мг/л, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> с 20.5 до 32.7, K<sup>+</sup> с 3.7 до 6.5 и т.д. при увеличении значений pH.

Таблица 3.13 Данные мониторинга в районе влияния апатитового производства (губа Белая)

Параметры	Дата												
	VIII.91		VI.92		VIII.94		VII.96		III.98		IX.00	VIII.01	
	Компоненты водного раствора, мг/л												
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	пов.	дно
pH	7.48	7.44	7.54	7.42	7.62	7.21	7.33	7.26	7.34	7.33	7.33	7.48	7.43
Ca <sup>+2</sup>	14.19	5.86	5.12	5.32	4.7	6.1	4.6	4.4	4	4	3.7	4.06	4.37
Mg <sup>+2</sup>	1.33	1.1	1.11	1.17	1.15	1.13	1.09	1.12	1	1	1.06	1.12	1.07
Na <sup>+</sup>	26.2	21.7	20.00	20.0	15.1	20.7	16.5	16.20	13.3	13.3	13.66	17	18
K <sup>+</sup>	6.72	2.88	4	4,11	2.56	4,5	2.65	2.42	2.84	2.84	2.4	2.76	3.38
NO <sub>3</sub> -					0.003	0.55	0.353	0.23	0.155	0.17	0.108	0.019	0.209
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>					0.041	0.2	0.1	0.084	0.004	0.013	0.007	0.063	0.034
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	58.575	24.65	26.541	27.457	23.796	33.132	23.918	22.575	20.745	20.68	19.952	24.04	26.054
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	27.50	27.5	29.7	30.4	26.3	28.8	23.5	23,8	21.7	21.7	23.4	25.32	25.63
Cl <sup>-</sup>	11.2	5,67	7.28	7.41	6.3	7.1	5.86	5.76	4.54	4.54	5.05	5.4	5.4
P	-	-	0.006	0.008	0.042	0.114	0.061	0.047	0.054	0.054	0.048	0.058	0.145
Mn	0.041	0.033	0.011	0.0068	0.0105	0.037	0.020	0.016	0.021	0.003	0.0075	0.0149	0.0187
Si	2.75	0.06	0.39	0.58	0.01	0.68	0.47	0.46	0.3	0.31	0.41	0.36	1.04
Al	0.145	0.044	0.072	0.035	0.02	0.062	0.10	0.065	0.084	0.093	0.11		
Fe	0.043	0.019	0.645	0.071	0.013	0.023	0.031	0.023	0.046	0.53	0.043	0.051	0.0758
Cu	0.004	0.008	0.0066	0.0065	0.0052	0.0054	0.0036	0.0038	0.0073	0.0108	0.0036	0.0039	0.0034
Ni	0.050	0.016	0.011	0.017	0.0125	0.0115	0.006	0.008	0.017	0.014	0.008	0.0062	0.006
Zn	0.006	0.016	0.010	0.008	0.0048	0.0039	0.0008	0.0009	0.0033	0.0022	0.0008	0.0016	0.014
Sr	0.112	0.053	-	-	-	-	0.083	0.081	0.063	0.062	0.058	0.075	0.093

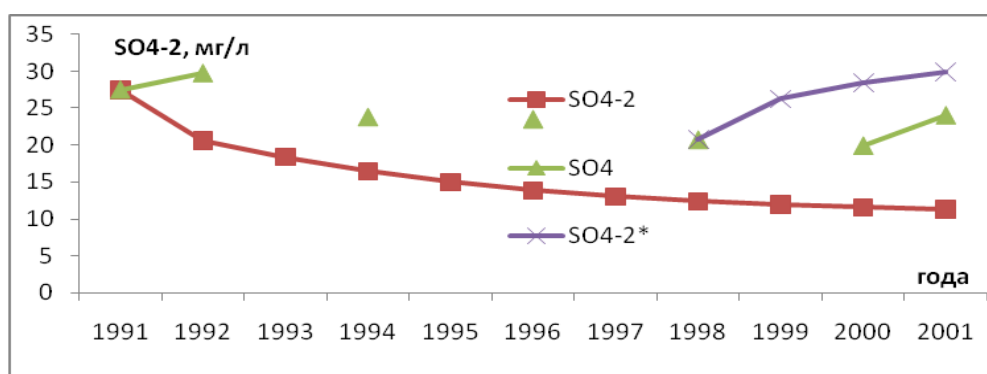
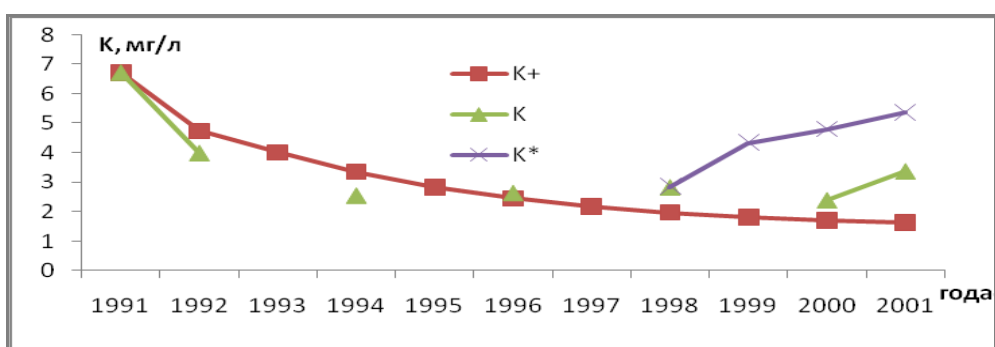
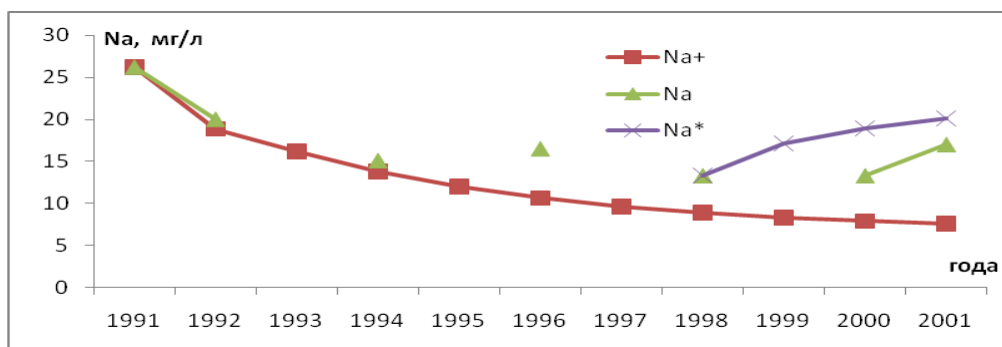
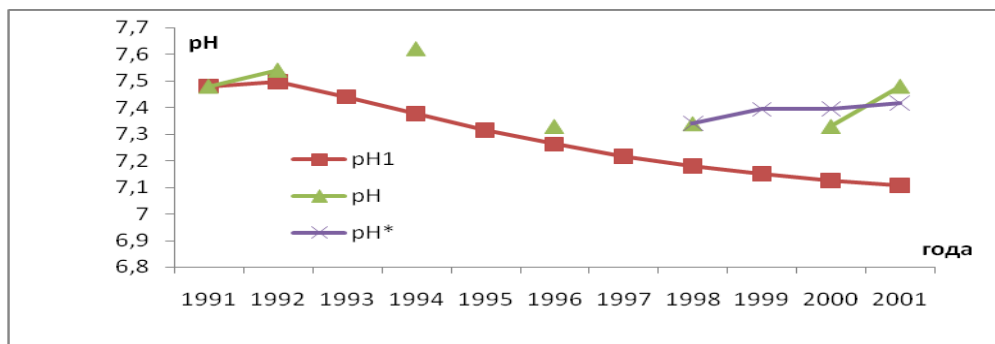


Рисунок 3.12 - Изменение содержания химических компонентов поверхностных вод в Губе Белая, мг/л:

Na, K, SO<sub>4</sub>, pH – данные мониторинга в 1991-2001 гг.; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH1 – данные моделирования (задача 1); Na\*, K\*, SO<sub>4</sub>\*, pH\* – данные моделирования (задача 2).

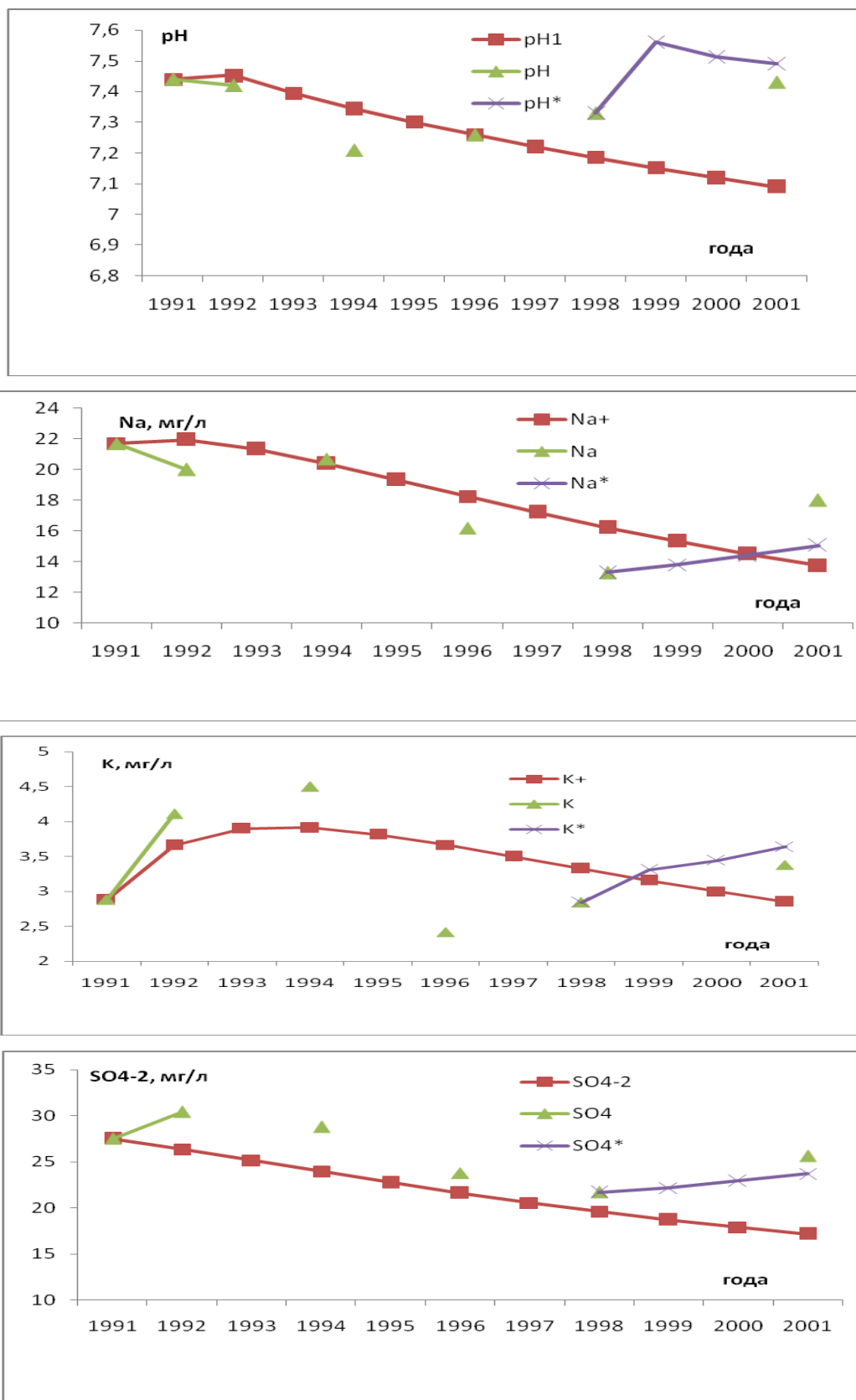


Рисунок 3.13 - Изменение содержания химических компонентов придонных вод в губе Белая, мг/л:

Na, K, SO<sub>4</sub>, pH – данные мониторинга в 1991-2001 гг.; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH<sub>1</sub> – данные моделирования (задача 1); Na\*, K\*, SO<sub>4</sub>\*, pH\* – данные моделирования (задача 2).

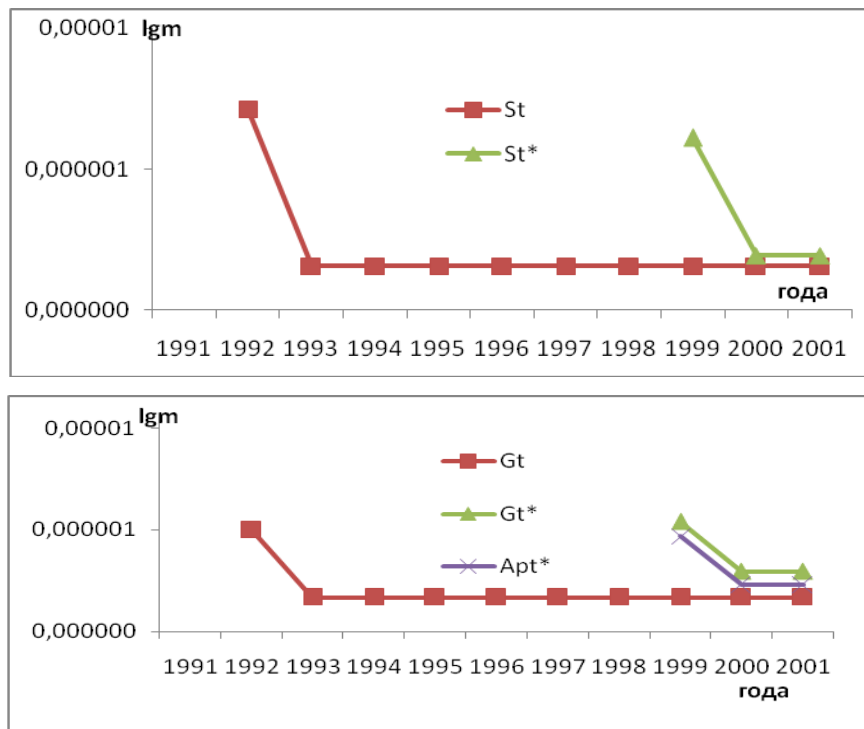


Рисунок 3.14 - Результаты моделирования изменения минерального состава взвесей в поверхностных водах губы Белая по сценарию снижения (1991-2001 гг.) и наращивания (с 1998 г.) объемов производства. St, Gt - данные задачи 1, St\*, Gt\*, Apt\* - данные задачи 2, *m* – моль, Gt (гетим) -  $FeO(OH)$ ; St (стильбит) -  $Ca_{1.02}Na_{0.14}K_{0.01}(Al_{2.18}Si_{6.82}O_{18})(H_2O)_7$ ; Apt (анатим) -  $Ca_5(PO_4)_3F$ .

Увеличение объема стока в 1.5 раз (60 млн. м<sup>3</sup>/год), начиная с 2001 г. приведет состояние губы Белая к состоянию конца 1980-х – началу 1990-х гг. Современные исследования химического состава вод губы Белая показывают средние, минимальные и максимальные концентрации (мг/л):  $Na^+$  = 18.9 (14.5-47.9),  $SO_4^{2-}$  = 25.2 (19.5-77.8),  $K^+$  = 4.72 (2.7-11.4) (рисунок 3.15). Значения pH = 7.72 (7.28-8.55) [Отчет: «Оценка современного ....., 2014].

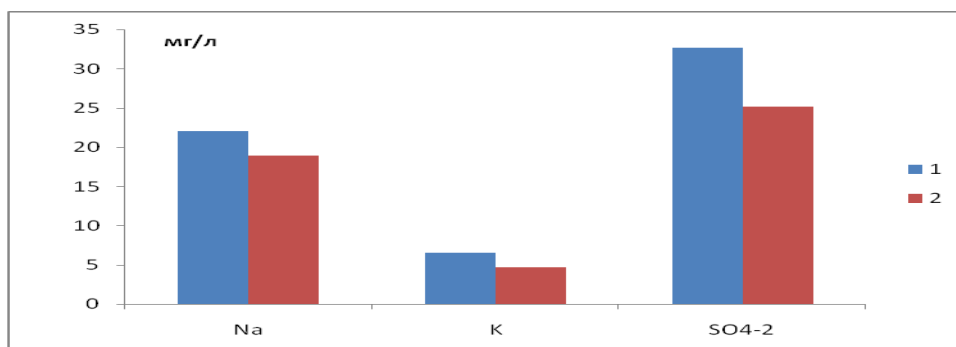


Рисунок 3.15 - Концентрации некоторых элементов в водах губы Белая, мг/л: 1- прогноз изменения концентраций, 2 - средние концентрации современного состояния.

Вывод: современные исследования подтвердили правильность прогноза изменения химического состава вод г. Белая под воздействием сточных вод АО «Апатит».

**Выводы по влиянию сточных вод горного производства на водные объекты.**

Изучен вклад и химический состав каждого из источников загрязнения р. Белая, в которой происходит смешение сточных вод, поступающих как с хвостохранилища, так и с р. Жемчужная. Разработанная динамическая модель «сточные воды апатитового производства (АП) - оз. Имандра» адекватно отразила процессы, происходящие в поверхностных и придонных водах губы Белая в период снижения и возрастания объемов производства (в пространстве и во времени). Результаты моделирования по концентрациям макрокомпонентов и значений рН попадают в интервалы значений, полученных аналитически. Установлено, что в результате воздействия сточных вод АП в водной среде происходит увеличение концентраций  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и значений рН, уменьшение концентрации кислорода, изменение состава донных отложений. Два последних обстоятельства очень важны для жизнедеятельности гидробионтов. Определен химический и минеральный состав взвесей, т.е. насыщенность вод относительно Ca, Na, K, Fe, P, Al. Показано, что постоянный подток сточных вод АП вносит вклад в трансформацию вод оз. Имандра из гидрокарбонатного класса в класс сульфатных вод техногенной природы.

На основании моделей с учетом мониторинга был исследован химический состав водной среды в зависимости от химического состава и объема сточных вод АНОФ-2 в масштабе реального времени (годовых циклов) в период спада и возобновления производства. Это позволяет получить качественную картину функционирования природного объекта (губы Белой) в режиме последовательной смены событий в реальных (годовых) единицах времени. Современные исследования подтвердили правильность прогноза изменения химического состава вод г. Белая под воздействием сточных вод АО «Апатит».

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СОСТОЯНИЕ ОЗЕРА БОЛЬШОЙ ВУДЬЯВР

В данной главе рассмотрим влияние горного (апатитового) производства на водные объекты на примере оз. Большой Вудъявр (на основании исследований 1939, 2001 гг.).

Озеро Большой Вудъявр является самым крупным внутренним водоемом Хибин (рис. 4.1), занимая впадину среди окружающих его гор в зоне северной тайги. Относится к классу небольших озер (1-10 км<sup>2</sup>). Питание смешанное, осуществляется за счет поверхностных и подземных вод, а также с атмосферными осадками. С северо-востока в оз. Большой Вудъявр впадают р. Юкспорйок с притоками - ручьями Гакмана и Подъемный, с северо-запада - р. Вудъяврйок. Река Саамская впадает в р. Юкпорйок в 0.5 км выше ее устья. Единственной рекой, в которую сбрасывается весь сток бассейна, является Белая, вытекающая из юго-западной части озера и впадающая в губу Белая оз. Имандра [Каныгина, 1940]. В распределении глубин отмечается глубокая впадина в северной и северо-восточной части. Берег с этой стороны сильно заболочен [Каныгина, 1940].

Загрязнение оз. Большой Вудъявр началось с промышленного освоения Хибин. Однако, если ранее оценка состояния водных экосистем Кольского полуострова строилась на основе гидробиологических, гидрохимических показателей, то внедрение методов физико-химического моделирования в практику экологических исследований позволяет получить качественно новые данные о протекающих процессах в водных экосистемах, подверженных техногенному воздействию в настоящее время и реконструировать особенности техногенных катастроф, произошедших в прошлом.

В экологических исследованиях имеются методологические отличия от гидрогеохимических работ (глава 1, раздел 1.14).

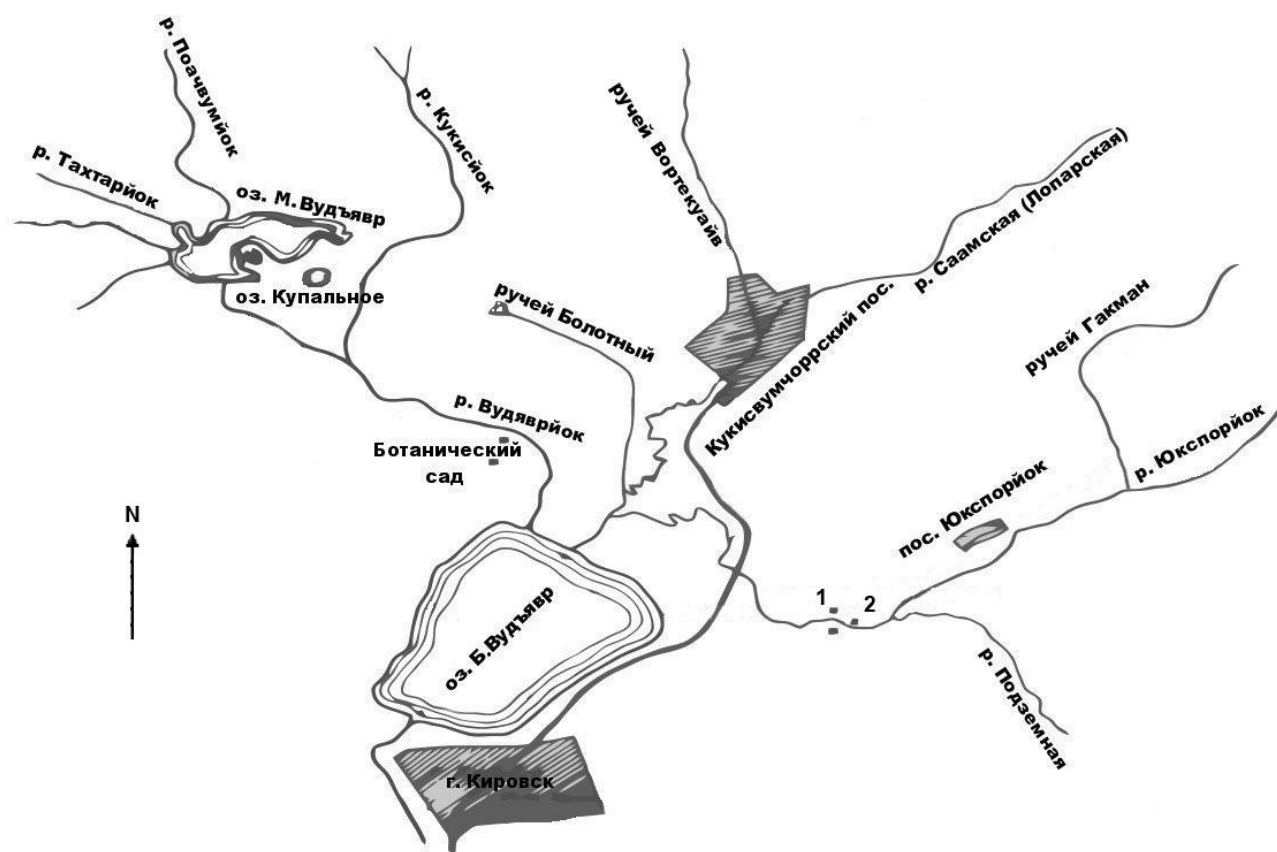


Рисунок 4.1- Карта-схема гидрографической сети в районе г. Кировска (1939 г).

1 - Ловчорритовая фабрика, 2 - Опытный завод.

В экологических исследованиях имеются методологические отличия от гидрогеохимических работ (глава 1, раздел 1.14).

#### 4.1. Антропогенное воздействие на озеро Большой Вудъявр

Первые исследования гидрохимии и биологии озер Большой и Малый Вудъявр были выполнены экспедицией АН СССР в 1930 г., когда крупные промышленные предприятия еще не были построены и оз. Большой Вудъявр не загрязнялось. В 1931 г. в долине р. Юкспорйоок, впадающей в оз. Большой Вудъявр, был введен в эксплуатацию Опытный завод. В 1933 г. рядом с ним началось строительство фабрики по обогащению и переработке ловчоррита на оксиды тория и редкоземельных элементов для оборонной промышленности [Минералы ..., 1937; Хибинские ..., 1933; Хибинские апатиты, 1933]. Начиная с этого времени р. Юкспорйоок превратилась в коллектор сточных вод. В результате



работ, выполненных второй экспедицией АН СССР (1938-1939 гг.), было установлено, что в р. Юкспорйок сбрасывались сточные воды Опытного завода в объеме 31363 м<sup>3</sup>/мес. и Ловчорритовой фабрики – 29295 м<sup>3</sup>/мес. (табл. 4. 1).

Таблица 4.1 - Количество загрязняющих веществ поступающих в р. Юкспорйок  
(кг/месяц)

Al	Ca	Na	Mg	Fe	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Сточные воды Ловчорритовой фабрики											
46.58	285.04	-	21.09	1.46	234.36	216.78	339.24	17.58	45.41	11.72	1624.11
Сточные воды Опытного завода											
205.11	2465.13	1154.15	46.42	3.14	1599.51	227.28	4.05	3261.75	831.75	658.62	1103.98

Ловчорритовая фабрика перерабатывала ловчоррит, богатый редкими землями [Бетехтин, 1951]. Полевой шпат, эгирин, апатит и ловчоррит представляют собой основные минералы, образующие ловчорритсодержащую породу. Ловчоррит открыт в 1930 г. на Юкспоре, радиоактивен, содержит (мас.%): CaO 24.14-27.26; SrO 1.12-3.56; F 4.75-6.38; Na<sub>2</sub>O 6.35-9.22; K<sub>2</sub>O 0.15-0.34; Mg 0.15-0.8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05-0.52; ZrO<sub>2</sub> 0.11-0.2; Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.4-8.79; (La, Di)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.15-7.26; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 0.02-0.25 [Минералогия ..., 1937]. Породы, слагающие Хибинский горный массив, после нормирования на 100 %, отвечают следующему среднему составу (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 53.1164; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21.218; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.585; FeO – 1.577; MgO – 0.649; CaO – 1.797; Na<sub>2</sub>O – 9.791; K<sub>2</sub>O – 6.507; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.288; MnO – 0.18; TiO<sub>2</sub> – 1.048; SrO – 0.126; SO<sub>3</sub> – 0.023; F – 0.123; Cl – 0.036; CO<sub>2</sub> – 0.14; H<sub>2</sub>O – 0.798. По сравнению со средним составом изверженных горных пород, «избыточными» в Хибинском массиве оказываются Na, K, Al, Ti, Mn, P, F, Ba, Sr, C, Cl, Zr\*(6.4·10<sup>-2</sup>), Rb, легкие лантаноиды (La\* (1.3·10<sup>-2</sup>), Ge (2.4·10<sup>-2</sup>), Pr, Nd, Sm, Nb, Ga, Ta, U\*(4.2·10<sup>-4</sup>) (содержание элементов со (\*) соответствует кларкам Хибинского массива [Кухаренко и др., 1968]). Сопоставляя содержание этих элементов с соответствующим их содержанием в ловчоррите, отметим, что в ловчоррите содержание редкоземельных элементов выше на 2-3 порядка.

На Опытном заводе было освоено производство из апатита желтого и

красного фосфора и фосфорной кислоты, что создало предпосылки для организации производства высококонцентрированных удобрений - двойных суперфосфатов.

Поступление сточных вод с водами р. Юкспорйок привело к существенному изменению химического состава оз. Большой Вудъявр и видового состава гидробионтов [Каныгина, 1940].

Обобщенные результаты исследований 1938-1939 гг. подтвердили ярко выраженную картину экологического неблагополучия:

1. В зимний период в поверхностном слое воды количество растворенного кислорода изменялось от 81 до 89%. С февраля по май на глубинах более 27 м количество кислорода в воде снижалось на 18%, а с января по май на глубинах более 30 м - на 37.5%.

2. Под воздействием органического вещества сточных вод в иловых отложениях восстановительные процессы приводят к тому, что на глубине более 30 м содержание аммиака зимой достигает 5 мг/л, количество общего железа 5 мг/л, а марганца - 2 мг/л.

3. В летний период обогащение вод озера азотом и фосфатами вызывает массовое развитие водорослей, так называемое «цветение» воды.

4. Организмы дна не обнаружены в большинстве наблюдательных пунктах озера, а на глубинах более 30 м они отсутствуют полностью.

Важнейшим экологическим фактором, определяющим условия обитания гидробионтов и их размножение, является состав и минерализация воды. Для нормальной жизнедеятельности гидробионтов необходимо постоянное отношение между суммой одновалентных и двухвалентных ионов [Лозовик, Дубровина, 1998]. На основании химических анализов оз. Большой Вудъявр. устья р. Юкспорйок, оз. Малый Вудъявр и р. Вудъяврйок (табл.4.2) установлены следующие соотношения концентраций основных ионов  $k = C_{(Na+K)}/C_{(Ca+Mg)} = 1.8; 0.95; 3.80; 3.7$  соответственно [Каныгина, 1940; Мазухина, 2008]. Поскольку по данным Каныгиной [Каныгина, 1940] два последних объекта считались незагрязненными, можно считать, что изменения  $3.7 < k < 3.8$  отражают природные

соотношениям важнейших ионов. Это показывает, что в сточных водах р. Юкспоррйок ( $k=0.95$ ) содержание щелочноземельных элементов выше содержания щелочных. Действие этих сточных вод на воды оз. Большой Вудъявр в течение 10 лет изменило соотношение важнейших ионов в оз. Большой Вудъявр ( $k=1.8$ ).

Значительное увеличение концентрации кальция, фосфора и других элементов, присутствующих в сточных водах Ловчорритовой фабрики и Опытного завода, в донных отложениях оз. Большой Вудъявр с началом индустриализации Хибин подтверждено исследованиями донных отложений озер, образованных в пределах Хибинского массива [Денисов, 2007].

Результаты химических анализов исследуемых объектов представлены в таблице 4.2.

Цель - на основании исследований 1938-1939 гг. методами физико-химического моделирования оценить воздействие промышленных сточных вод на химическое состояние оз. Большой Вудъявр.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Рассчитать с помощью физико-химического моделирования компонентный состав природных вод и сточных вод Ловчорритовой фабрики и Опытного завода.
2. Воссоздать природный состав вод оз. Большой Вудъявр.
3. Оценить воздействие промышленных сточных вод на воды оз. Большой Вудъявр с помощью динамической модели. Изучить влияние годовых сточных вод (Ловчорритовой фабрики и Опытного завода) на водный объект в условиях, открытых по отношению к атмосфере и донным отложениям.
4. В сточных водах Ловчорритовой фабрики, содержащих олеиновую кислоту, учесть содержание «фиксированного» количества органического вещества (ОВ) [Алейникова и др., 1971; Каныгина, 1940].

Таблица 4.2 - Анализ вод изучаемых объектов в 1939 г.

Данные химического анализа, мг/л	Оз. Б. Вудъявр (середина озера) 20. 09		Устье р. Вудъяврйок 20. 09	Устье р. Юкспорйок 20. 09	оз. М. Вудъявр 25.09
	Поверхность	Глубина 33 м			Поверхность
Калий /K/	1.1	-	1.2	1.4	-
Натрий /Na/	4.1	-	4.2	4.8	-
Аммиак/NH <sub>4</sub> /	0.238	0.238	0.	0.47	0
Кальций /Ca/	2	1.93	0.82	4.502	0.71
Магний/Mg/	0.24	0.218	0.195	0.392	0.175
Марганец/Mn/	0	0	0	0	0
Железо/Fe/	0	0	0	0.2	0
Хлориды/Cl/	1.35	1.36	0.84	3.12	0.74
Нитраты /NO <sub>2</sub> /	следы	следы	0	0.0246	0
Нитраты /NO <sub>3</sub> /	0.663	0.663	0.	3.315	0
Бикарбонаты /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /	12.42	12.42	11.84	13.64	11.88
Карбонаты /CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> /	0	0	0	0	0
Сульфаты /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /	1.52	1.56	1.17	2.757	1.17
Фосфаты /PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> /	0.25	0.25	0.	1.75	0
Углекислота свободная /CO <sub>2</sub> /	2.035	2.035	0.99	3.3	2.53
Агрессивная –CO <sub>2</sub>	1.79	1.79	0.96	3.18	0
Крем. Кислота /SiO <sub>2</sub> /	8	8	8	12	8
Железо общее/Fe/	0.1	0.1	0.1	0.6	0.1
Алюминий /Al/	0.188	0.188	0.294	0.339	0.19
РН с бром-кр.пурп.	6.5	6.5	6.6	6.5	6.6
С фенол.рот	7.1	7.1	7.3	7.1	7.1
Кислород растворенный	10.8	10.76	11.88	11.0	12.36
Т°С	6.7	6.6	5.8	6.2	2.5

#### 4.2. Восстановление химического состава озера Большой Вудъявр 1930 г.

С помощью физико-химической модели [Мазухина, Сандимиров, 2005; глава 1] произведен расчет природных вод и сточных вод Ловчорритовой фабрики как равновесного состояния системы «водный раствор - атмосфера» (табл. 4.2-4.4). Методика расчетов подробно изложена в работах [Крайнов и др., 1988; Мазухина, Сандимиров, 2005; глава 1].

Таблица 4.3 - Компьютерные аналоги вод, изучаемых объектов (20.09.39 г.)

Параметры и компоненты водного раствора, мг/л	Оз. Большой Вудъявр	Устье р. Юкспорйок	Устье р. Вудъяврйок
T, °C	6.7	6.2	5.8
Eh	0.823	0.823	0.811
pH	7.160	7.17	7.39
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1396	0.2524	0.2495
HAIO <sub>2</sub>	0.0746	0.1337	0.0827
Al(OH) <sup>+2</sup>	0.001	0.0019	0.0004
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.0125	0.0227	0.0086
Al(OH) <sub>3</sub>	0.0549	0.0976	0.0601
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,2304	0.417	0.4147
Ca(CO <sub>3</sub> )	0.0007	0.0019	0.0004
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.0135	0.0353	0.0048
Ca <sup>+2</sup>	1.9912	4.4751	0.8169
CaSO <sub>4</sub>	0.0106	0.0409	0.0035
Cl <sup>-</sup>	1.3499	3.1198	0.84
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0047	0.0284	0.0085
Fe(OH) <sub>2</sub>	0.0492	0.2979	0.0342
FeOH <sup>+2</sup>	0.0005	0.003	0.0002
Fe(OH) <sub>3</sub>	0.1281	0.7649	0.143
K <sup>+</sup>	1.0999	1.5053	1.1999
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0004	0.001	0.0004
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.0022	0.0041	0.0015
Mg <sup>+2</sup>	0.2394	0.3908	0.1945
Na <sup>+</sup>	4.0999	4.7998	4.1999
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.663	3.315	-
CO <sub>2</sub>	2.3014	2.6794	1.1797
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.0068	0.0085	0.0096
O <sub>2</sub>	11.8962	11.9859	12.2616
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.1412	0.968	-
HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.1129	0.8107	-
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0091	0.0138	0.015
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.238	0.47	-
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.5122	2.7275	1.1673
SiO <sub>2</sub>	8.0029	11.9892	7.9983
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.2772	18.2136	13.0196
C, моль	3.03·10 <sup>-4</sup>	3.6·10 <sup>-4</sup>	2.4·10 <sup>-4</sup>

Анализ компьютерного аналога сточных вод (сток 1) Ловчорритовой фабрики указывает на то, что это бескислородные воды, насыщенные

органическими соединениями, концентрация которых по углероду превышает по сравнению с природными водами (см. р. Вудъяврйок) в 3-4 раза. Воды стока 1 содержат метан, который ядовит для большинства организмов [Константинов, 1972].

Отметим, что основная часть вод, поступающих с фабрики и Опытного завода (54.697 м<sup>3</sup>/мес) содержала кальций, алюминий, хлориды на 1-3 порядка выше, чем в природных водах. Кроме того, в воде оз. Большой Вудъявр появились оксиды азота, аммиак и фосфаты, что не обнаруживалось в природных водах. Это изменило относительное содержание O<sub>2</sub> (табл.4.3). Так, в р. Вудъяврйок оно 18.86%, в оз. Большой Вудъявр - 16.91%, а в р. Юкспорйок 13.24%. Для водного населения, в отличие от наземного, содержание O<sub>2</sub> - решающий фактор [Константинов, 1972]. Можно сделать вывод, что со сточных вод поступали не только биогенные элементы Ca, P, Fe, но и органические соединения, наличие которых привело к увеличению содержания органического C в оз. Большой Вудъявр.

Для определения состава этих органических соединений потребовалась разработка новых моделей и подходов к исследованию химии вод, загрязненных органикой [Чудненко и др., 2008; Мазухина и др., 2007, Мазухина и др., 2008а, б].

Для оценки воздействия сточных вод фабрики и завода на химический состав оз. Большой Вудъявр надо было восстановить химический состав вод до загрязнения. Предполагаем, что он был близок к химическому составу оз. Малый Вудъявр. Считая, что концентрация K = 1.01, и зная сумму K+Na (табл. 4.2), можно найти концентрацию Na. Концентрации основных элементов и состав минеральных взвесей представлены в табл. 4.5. Минеральный состав взвесей близок к составу фаз, образующихся в результате «вода - порода - атмосфера» (глава 2, табл. 2.11)

Таблица 4.4 - Компьютерный аналог стока 1 Ловчорритовой фабрики  
(7-9 октября 1939 г.)

Данные химического анализа, мг/л		Результаты моделирования	
Eh, В			-0.293
pH	7.7		7.72
Al	1.590	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.856600
		HAIO <sub>2</sub>	0.0961
		Al(OH) <sub>2</sub>	0.0013
		Al(OH) <sub>3</sub>	0.0880
		Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.346400
		Ca(CO <sub>3</sub> )	0.0930
		Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.2065
Ca	9.730	Ca <sup>+2</sup>	9.543200
		CaSO <sub>4</sub>	0.2290
Cl	0.6	Cl <sup>-</sup>	0.5999
Fe	0.05	Fe <sup>+2</sup>	0.1991
		FeSO <sub>4</sub>	0.0025
		Mg(CO <sub>3</sub> )	0.0043
		Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.0209
Mg	0.72	Mg <sup>+2</sup>	0.7128
NO <sub>3</sub>	1.550	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.55
		CO <sub>2</sub>	1.5792
		CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.1554
		CH <sub>4</sub>	0.1641
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	0.4	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0858
		HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.3194
		HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0641
NH <sub>4</sub>	11.580	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11.5794
NO <sub>2</sub>	0.2460	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.2460
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7.570	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7.4068
SiO <sub>2</sub>	8	SiO <sub>2</sub>	7.950
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.44	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.8005
C, моль			9.665·10 <sup>-4</sup>

Таблица 4.5 Воссозданный химический состав оз. Б. Вудъявр 1930 г.

Компоненты водного раствора, мг/л										
Al	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>2</sub> F <sup>0</sup>	Al(OH) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HAIO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	Al(OH) <sup>+2</sup>	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
1.29E-05	1.49E-07	8.78E-06	1.21E-08	7.67E-06	3.57E-06	3.45E-08	5.10E-07	2.63E-06	1.26E-05	
Ca	Ca <sup>+2</sup>	CaOH <sup>+</sup>	CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CaCl <sup>+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	CaF <sup>+</sup>	CaSO <sub>4</sub>	(Fe)общ
7.10E-01	7.07E-01	3.17E-07	2.26E-04	3.66E-03	4.61E-06	1.22E-05	2.39E-10	4.78E-05	3.26E-03	0.01
K	K <sup>+</sup>	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SiO <sub>2</sub>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl*	Cl <sup>-</sup>
1.01	1.01	3.08E-04	1.45	13.0	4.16E-06	1.16	4.37	1.72E-02	1.20E-08	7.40E-01
Mg	Mg <sup>+2</sup>	MgOH <sup>+</sup>	MgCO <sub>3</sub>	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	MgCl <sup>+</sup>	MgF <sup>+</sup>	MgSO <sub>4</sub>	MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	
1.74E-01	1.73E-01	1.99E-06	4.13E-05	1.20E-03	6.60E-06	7.31E-05	1.51E-03	3.23E-06	2.00E-01	
Na	Na <sup>+</sup>	NaOH	NaAlO <sub>2</sub>	NaCl	NaF	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NaHSiO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C
3.70	3.70	1.50E-07	2.32E-10	2.96E-05	6.09E-06	1.07E-03	4.44E-04	5.59E-03	11.0	2.56
Твердые фазы, моль										
FeO(OH)	Msc	SiO <sub>2</sub>	Eh. B	pH						
1.62E-07	2.31E-06	5.33E-05	0.820	7.22						

Примечание - KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4.5</sub>- Msc



### 4.3. Исследования трансформации органических веществ

Как указано выше, сточные воды Ловчорритовой фабрики насыщены относительно углерода и мутные от присутствия в них олеиновой кислоты, применявшейся в качестве флотореагента. Это явление было рассмотрено с позиции трансформации ОВ в воде на примере нефти.

На первом этапе взаимодействия нефти с водными растворами происходит перераспределение составляющих нефть соединений между фазами. Из сложной смеси жидких углеводородов образуется газовая фаза, твердые углеродсодержащие соединения, а также компоненты, существующие в водном растворе в ионной форме. Этот процесс определяется физико-химическими свойствами как самой нефти, так и условиями окружающей среды.

Напомним важнейшие механизмы преобразования углеводородов при попадании нефти в водные среды (глава 1, раздел 1.1.9).

***Перенос. Испарение. Растворение. Микробиологическое разложение. Седиментация.*** С учетом резервуарной динамики и разработанного подхода были поставлены и решались задачи 3 и 4 (см. 4.1): 1) рассчитать с помощью физико-химического моделирования компонентный состав сточных вод Ловчорритовой фабрики и Опытного завода; 2) оценить воздействие промышленных сточных вод на воды оз. Большой Вудъявр с помощью динамической модели. Изучить влияние годовых объемов сточных вод (Ловчорритовой фабрики и Опытного завода) на водный объект в условиях, открытых по отношению к атмосфере и донным отложениям. В сточных водах Ловчорритовой фабрики, содержащих олеиновую кислоту, учесть содержание «фиксированного» ОВ [Алейникова и др., 1971; Каныгина. 1940].

Модель состоит из пяти взаимодействующих резервуаров, три из которых представляют непосредственно озеро: поверхностные воды, придонные воды и донные отложения. Поверхностные воды (0-15 м) составляли объем  $0.02385 \text{ км}^3$ , придонные воды (глубина 30-38 м) -  $0.00395 \text{ км}^3$  и слой донных осадков, контактирующих с придонными водами (до 0.05 м), -  $0.000025 \text{ км}^3$ . С целью упрощения термодинамических расчетов объемы резервуаров были

нормализованы относительно занимаемых объемов: первый резервуар (поверхностные воды) соответствовал 1 кг озерной воды, второй резервуар (придонные воды) 0.16 кг, а третий резервуар (донные осадки) 0.001 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Обобщенная схема динамической модели представлена на рис.4.2.

Первый резервуар - атмосфера (внешняя среда), по отношению к которой открыты другие резервуары ( $T=10^\circ\text{C}$ ,  $P=1$  бар).

Второй резервуар - поверхностные воды, включающие водный раствор, газовую фазу, а также твердые минеральные и органические компоненты ( $T = 6.7^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар).

Третий резервуар - органическое вещество ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ), существующее в виде пленки или эмульсии, представлено жидкими углеводородами, газами и твердой фазой (реститом), система метастабильна ( $T=6.7^\circ\text{C}$ ,  $P=1$  бар).

Четвертый резервуар - придонная вода, находящаяся в метастабильном равновесии с поверхностной водой и донными отложениями. Представлена водным раствором, газами, твердыми углеводородами и минеральными фазами ( $T = 6.7^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  бара).

Пятый резервуар - донные отложения озера, представленные алюмосиликатами, карбонатами и другими минеральными и органическими соединениями ( $T = 6.7^\circ\text{C}$ ,  $P = 3$  бара).

Численные значения коэффициентов переноса подвижных фаз между резервуарами задавали, исходя из эмпирически определенных соотношений скоростей протекания процессов: испарения, растворения, осаждения, переотложения в условиях гидродинамической циркуляции водных масс [Чудненко и др., 2008].

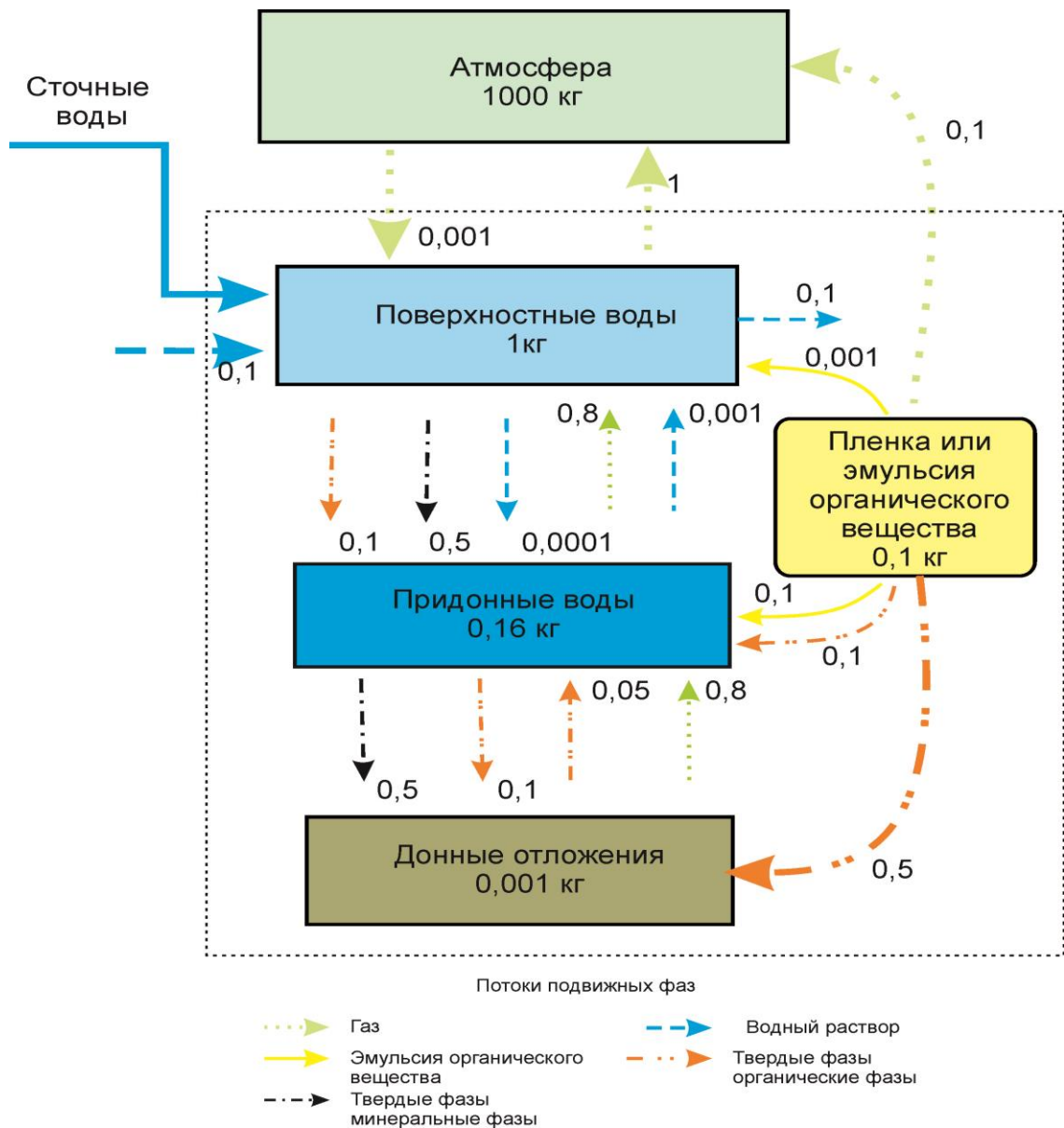


Рисунок 4.2 - Схема динамической модели оз. Б. Вудъявр (числа у стрелок показывают, какая часть подвижных фаз переходит из резервуара в резервуар за один временной интервал).

В качестве управляющего параметра в резервуар поступают промышленные сточные воды (фабрики или завода), годовой объем которых нормализован относительно объема 2-го резервуара. Сток р. Белой, единственной, вытекающей из оз. Большой Вудъявр, составляет 969 л/сек [Каныгина, 1940], поэтому для сохранения баланса из внешней среды во 2-й резервуар поступает такое же количество озерной воды. Учитывается обменный поток водной фазы между водной толщей озера и придонными водами с соответствующей нормировкой

коэффициентов переноса на базы резервуаров.

Потоки газовой фазы обеспечивают динамическое равновесие между водами озера и атмосферой. Предусмотрена частичная дегазация придонных вод и донных отложений. В случае образования эмульсии органического вещества (резервуар 3) она подлежит последовательной деструкции с возможностью испарения и переноса части жидких углеводородов в поверхностные и придонные воды озера.

На каждом временном шаге также производится частичный перенос (осаждение) из водного раствора в придонные воды и донные отложения твердых минеральных и органических фаз с последующим захоронением или возможностью возврата их определенной доли в придонные воды. Тем самым учитываются обменные процессы, протекающие на границе раздела озерной воды и донных отложений.

Результаты физико-химического моделирования состава сточных вод Ловчорритовой фабрики показали, что это - бескислородные воды ( $pH=7.70$ ;  $Eh=-0.30$  В), содержащие метастабильные органические соединения (табл. 4.6).

Рассчитанные значения  $pH$  и концентрация  $HCO_3^-$  в сточных водах Опытного завода имели ряд отличий от данных, приведенных в отчете [Каныгина, 1940]. Это связано с точностью химических анализов, выполненных в 1938-1939 гг. Известно, что термофосфаты получают за счет введения в процесс соды. Следовательно, в сточных водах должен присутствовать натрий. Однако при проведении химического анализа в 1939 г. этот элемент не определяли. Введение в модель  $Na$  в количествах, соответствующих технологии производства, позволило адекватно реконструировать состав сточных вод апатитового производства, точно соответствующий аналитическим данным. Сточные воды характеризуются сильнощелочной средой, высокими отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала ( $pH = 9.76$ ,  $Eh = -0.43$  В) и большими концентрациями органических соединений (табл. 4.7).

На следующем этапе исследований было проведено моделирование совместного воздействия сточных вод завода и фабрики на воды оз. Большой

Вудъявр (рис. 4.3-4.5). В модели изучали трансформацию вод озера в течение 60 месяцев (5 лет). Получено значительное изменение соотношения основных катионов, коэффициент  $k$  достигает значения 2.17.

Точка отсчета 0 на рисунках 4.3-4.5 соответствует химическому составу оз. Большой Вудъявр в условиях до промышленного загрязнения (1930 г., табл.4.5). Изменение содержания компонентов за исследованный временной интервал характеризуется следующими особенностями. Уже на второй год изменение природных вод замедляется. Система «стоки - природные воды - атмосфера» приходит в метастабильное равновесие. Соразмерно количеству поступающих сточных вод накапливается только содержание твердых фаз. Именно поэтому содержание растворенных компонентов, рН, Eh в модели к третьему году стабилизируется. В данных условиях (низкие температуры и открытость к атмосфере) значительная часть компонентов сточных вод либо переходит в осадок, либо поступает в газовую фазу. Этот вывод действительно важен, гидрохимический состав вод сам по себе не позволяет однозначно оценить количество поступающих сточных вод и следствие их воздействия на всю систему в целом. Физико-химическое моделирование и комплексные гидрогеохимические исследования явились основой более адекватной оценки этих процессов. Полученные нами данные позволяют достаточно точно оценить пути трансформации сточных вод и дать количественную характеристику этому процессу, т.е. указать, сколько вещества поступит в осадок, сколько вещества в газовую фазу, а сколько останется в растворенном виде. Если в поверхностных водах значение рН достигает 7.3 (рис. 4.3), то в придонных водах отмечается более резкий рост значений рН, изменение окислительно-восстановительных условий, образование солей органических кислот (рис. 4.4).

Таблица 4.6 - Результаты анализа (7-9 октября 1939 г.) и моделирования сточных вод ловчорритовой фабрики, мг/л.  
T = 25°C, P = 1 бар.

Компонент	Анализ	Модель	Компонент	Анализ	Модель	Компонент	Анализ	Модель
Eh	-	-0.297	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>°</sup>		3.47×10 <sup>-9</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>		8.97×10 <sup>-6</sup>
pH	7.7	7.70	FeOH <sup>+</sup>		5.66×10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		9.07×10 <sup>-2</sup>
Al	1.59	1.59	FeO <sup>+</sup>		1.19×10 <sup>-9</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		2.59×10 <sup>-7</sup>
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>		6.52×10 <sup>-4</sup>	FeO <sup>°</sup>		2.21×10 <sup>-6</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		3.15×10 <sup>-1</sup>
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		1.85	HFeO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		3.12×10 <sup>-8</sup>	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-3</sup>		1.13×10 <sup>-8</sup>
HAIO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		0.10	FeCl <sup>+</sup>		3.22×10 <sup>-6</sup>	Cl общ	0.6	-
Al(OH) <sup>+2</sup>		9.92×10 <sup>-6</sup>	FeCHO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		1.30×10 <sup>-7</sup>	HCl <sup>°</sup>		2.3×10 <sup>-9</sup>
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>		1.46×10 <sup>-3</sup>	HCO <sub>3</sub> общ	55.44	-	Cl <sup>-</sup>		6.0×10 <sup>-1</sup>
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>°</sup>		9.29×10 <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		1.45 10 <sup>-1</sup>	Mg	0.72	0.72
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		2.34	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		55.8	Mg <sup>+2</sup>		7.06×10 <sup>-1</sup>
Ca	9.73	9.73	HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		2.86 ×10 <sup>-4</sup>	MgOH <sup>+</sup>		1.15×10 <sup>-4</sup>
Ca <sup>+2</sup>		9.54	H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		3.16 ×10 <sup>-8</sup>	MgCO <sub>3</sub> <sup>°</sup>		4.22×10 <sup>-3</sup>
CaOH <sup>+</sup>		9.18×10 <sup>-5</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>°</sup>		7.94 ×10 <sup>-1</sup>	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		2.13×10 <sup>-2</sup>
CaCO <sub>3</sub> <sup>°</sup>		9.16×10 <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> общ	1.55	-	MgCl <sup>+</sup>		1.86×10 <sup>-5</sup>
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		2.12×10 <sup>-1</sup>	HNO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		8.07×10 <sup>-6</sup>	MgCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		4.38×10 <sup>-9</sup>
CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		1.57×10 <sup>-4</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		1.55	MgSO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		3.41×10 <sup>-2</sup>
CaCl <sup>+</sup>		1.34×10 <sup>-4</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		2.46×10 <sup>-1</sup>	MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		2.95×10 <sup>-5</sup>
CaCl <sub>2</sub> <sup>°</sup>		1.39×10 <sup>-9</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>°</sup>		1.12× 10 <sup>-9</sup>	SO <sub>4</sub> общ	7.4	-
CaSO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		2.41×10 <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> общ	11.58	-	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		7.37
CaCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		1.91×10 <sup>-8</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		11.6	SiO <sub>2</sub> общ	8.0	-
Fe	0.05	0.05	CO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		1.68	SiO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		2.77
Fe <sup>+2</sup>		1.95×10 <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> <sup>°</sup>		7.1×10 <sup>-6</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		4.91×10 <sup>-2</sup>
FeSO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		2.60×10 <sup>-3</sup>	PO <sub>4</sub> общ	0.4	-	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		8.31

Таблица 4.7- Результаты анализа (1939 г.) и моделирования сточных вод опытного завода, мг/л. T = 20°C, P = 1 бар

Компонент	Анализ	Модель	Компонент	Анализ	Модель	Компонент	Анализ	Модель
Eh, B	-	-0.431	FeO <sup>+</sup>		5.55×10 <sup>-9</sup>	Mg	1.48	1.48
pH	>9.75	9.77	FeO <sup>°</sup>		2.37×10 <sup>-3</sup>	Mg <sup>+2</sup>		1.36
Al	6.54	6.54	HFeO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		1.13×10 <sup>-5</sup>	MgOH <sup>+</sup>		1.61×10 <sup>-2</sup>
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>		3.20×10 <sup>-7</sup>	FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		1.30×10 <sup>-5</sup>	MgCO <sub>3</sub> <sup>°</sup>		3.13×10 <sup>-1</sup>
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		7.72	FeCl <sup>+</sup>		9.58×10 <sup>-5</sup>	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		1.60×10 <sup>-2</sup>
HAIO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		4.6×10 <sup>-3</sup>	FeCHO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		4.12×10 <sup>-8</sup>	MgCl <sup>+</sup>		5.92×10 <sup>-3</sup>
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>		7.95×10 <sup>-7</sup>	Na	36.8	36.8	MgCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		1.08×10 <sup>-8</sup>
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>°</sup>		4.02×10 <sup>-3</sup>	Na <sup>+</sup>		36.1	MgSO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		5.69×10 <sup>-2</sup>
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		10.6	NaOH <sup>°</sup>		1.51×10 <sup>-3</sup>	MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		2.30×10 <sup>-2</sup>
Ca	78.6	78.6	NaAlO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		2.61×10 <sup>-3</sup>	SO <sub>4</sub> общ	7.25	-
Ca <sup>+2</sup>		68.0	NaCl <sup>°</sup>		3.97×10 <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		7.25
CaOH <sup>+</sup>		4.32×10 <sup>-2</sup>	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		5.69×10 <sup>-2</sup>	SiO <sub>2</sub> общ	51	-
CaCO <sub>3</sub> <sup>°</sup>		24.1	NaHSiO <sub>3</sub> <sup>°</sup>		2.98	SiO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		11.0
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		5.95×10 <sup>-1</sup>	NaCH <sub>3</sub> COO <sup>°</sup>		1.28×10 <sup>-8</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		20.4
CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		4.41×10 <sup>-1</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> общ	35.2	-	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		35.4
CaCl <sup>+</sup>		1.52×10 <sup>-1</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		6.46	PO <sub>4</sub> общ	21	-
CaCl <sub>2</sub> <sup>°</sup>		2.92×10 <sup>-4</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		23.0	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>		6.67×10 <sup>-2</sup>
CaSO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		1.49	HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		4.82×10 <sup>-4</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		5.23×10 <sup>-2</sup>
CaCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>		1.64×10 <sup>-7</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>°</sup>		6.31×10 <sup>-3</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		1.20×10 <sup>-9</sup>
Fe	0.1	0.1	NO <sub>3</sub> общ	26.52	-	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		21.1
Fe <sup>+2</sup>		3.54×10 <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		26.5	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-4</sup>		1.46×10 <sup>-6</sup>
FeSO <sub>4</sub> <sup>°</sup>		4.17×10 <sup>-4</sup>	NH <sub>4</sub> общ	0.129	-	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-3</sup>		3.81×10 <sup>-7</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>°</sup>		1.20×10 <sup>-6</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		1.29×10 <sup>-1</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>°</sup>		2.53
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		4.00×10 <sup>-5</sup>	Cl общ	104	-	H <sub>2</sub> <sup>°</sup>		2.58×10 <sup>-5</sup>
FeOH <sup>+</sup>		8.15×10 <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>		104			

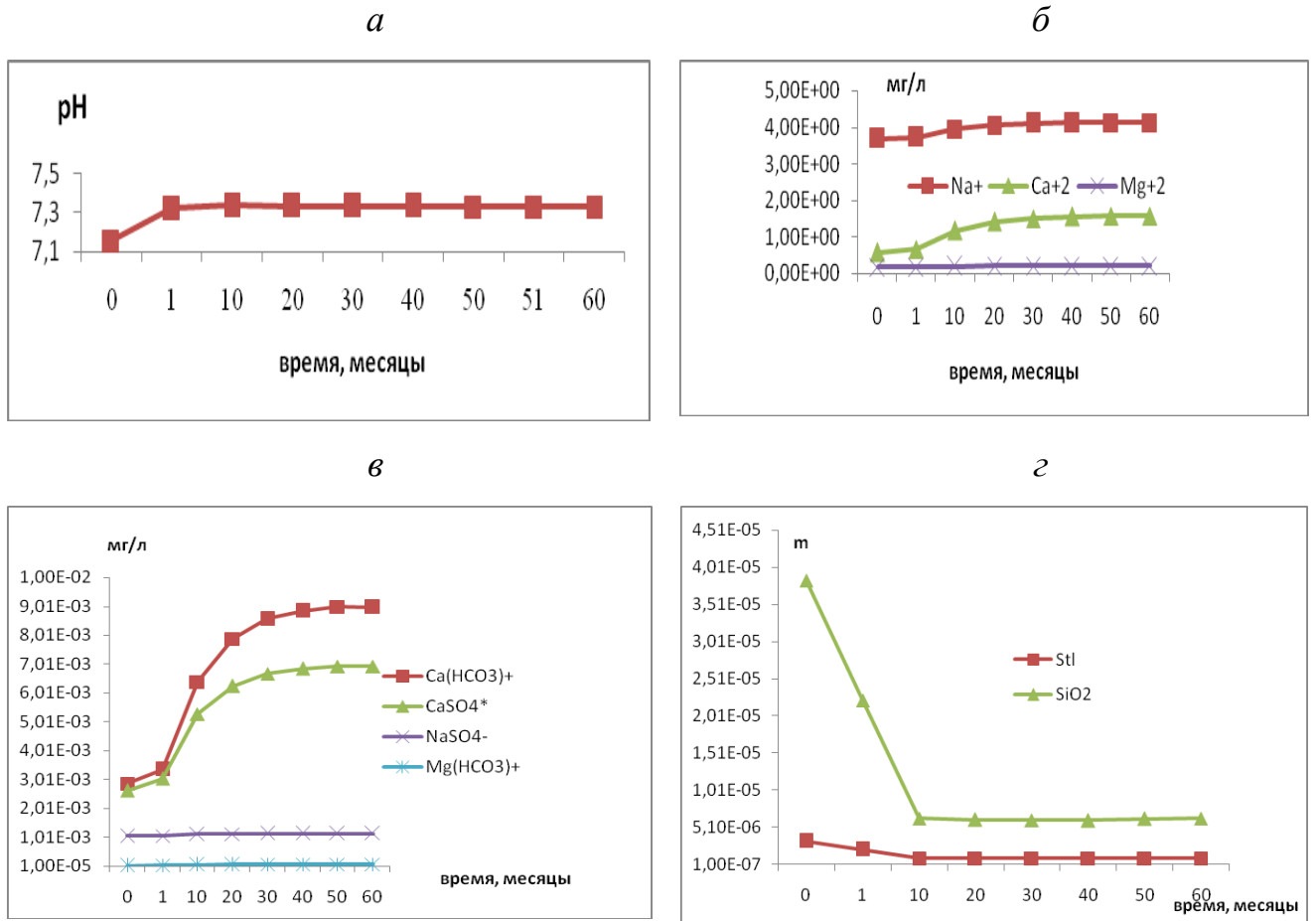


Рисунок 4.3 - Взаимодействие вод оз. Бол. Вудъявр со сточными водами завода и фабрики (2-й резервуар): изменение рН (а), поведение основных катионов и анионов (б, в), выпадение твердых фаз (г), моль.  $T = 6.7^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар.  
 StI-стильбит-  $\text{Ca}_{1.02}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.01}(\text{Al}_{2.18}\text{Si}_{6.82}\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_7$



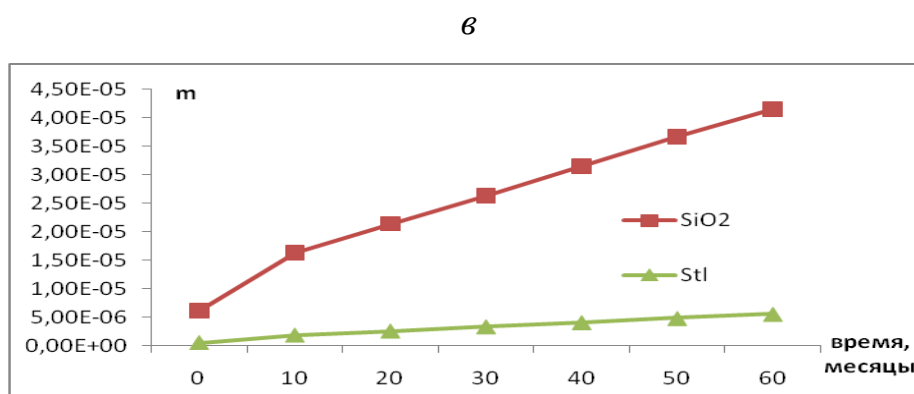
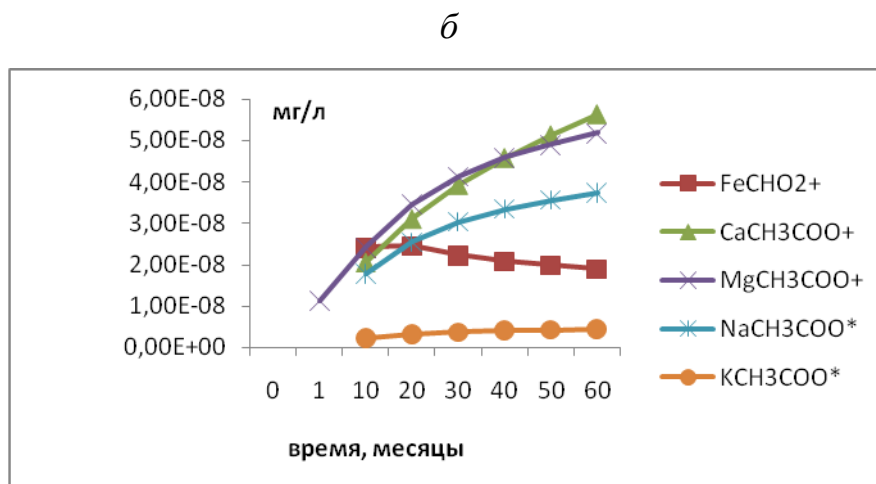
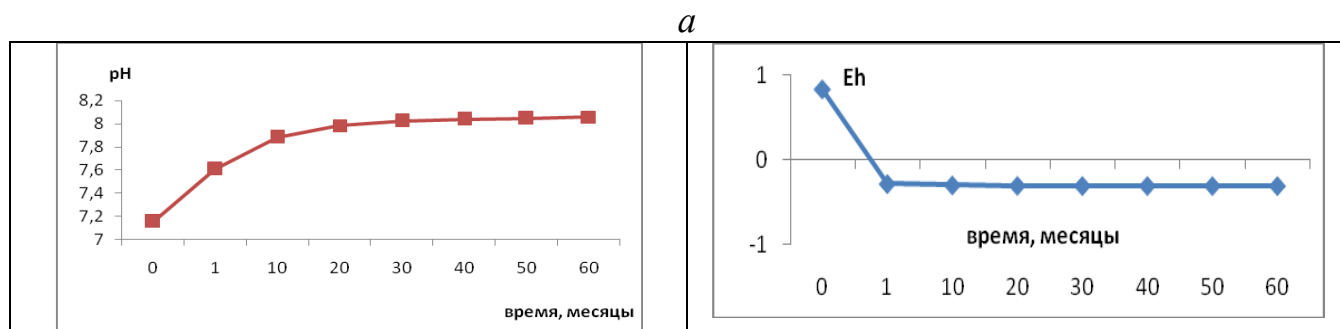


Рисунок 4.4 - Изменение свойств и состава придонных вод (4-й резервуар): pH-Eh (а), количество органических соединений (б), образование твердых фаз (в),  $T = 6.7$  °C,  $P = 2$  бар.

Преобразование органического вещества в озерных водах явилось основным источником выделения газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и захоронения твердых фаз в донных отложениях (рис. 4.5).

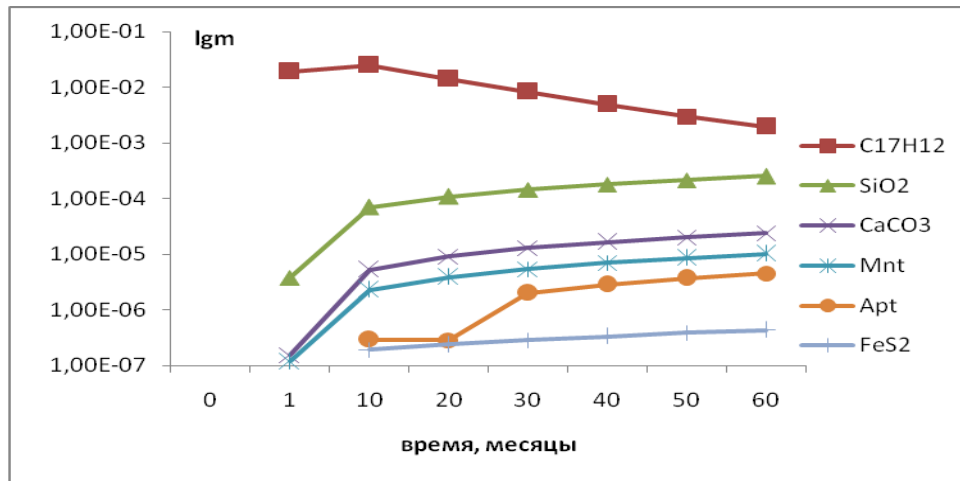


Рисунок 4.5 - Выпадение твердых фаз в донных отложениях (5-й резервуар), т - моль,  $T = 6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3\text{ бара}$ .

На рисунке 4.6 показаны основные катионы и анионы озера Большой Вудъявр: 1- воссозданный химический состав, 2- химический состав, полученный в результате моделирования воздействия техногенных стоков (60 циклов), 3 - химический состав по результатам мониторинга 1939 г.

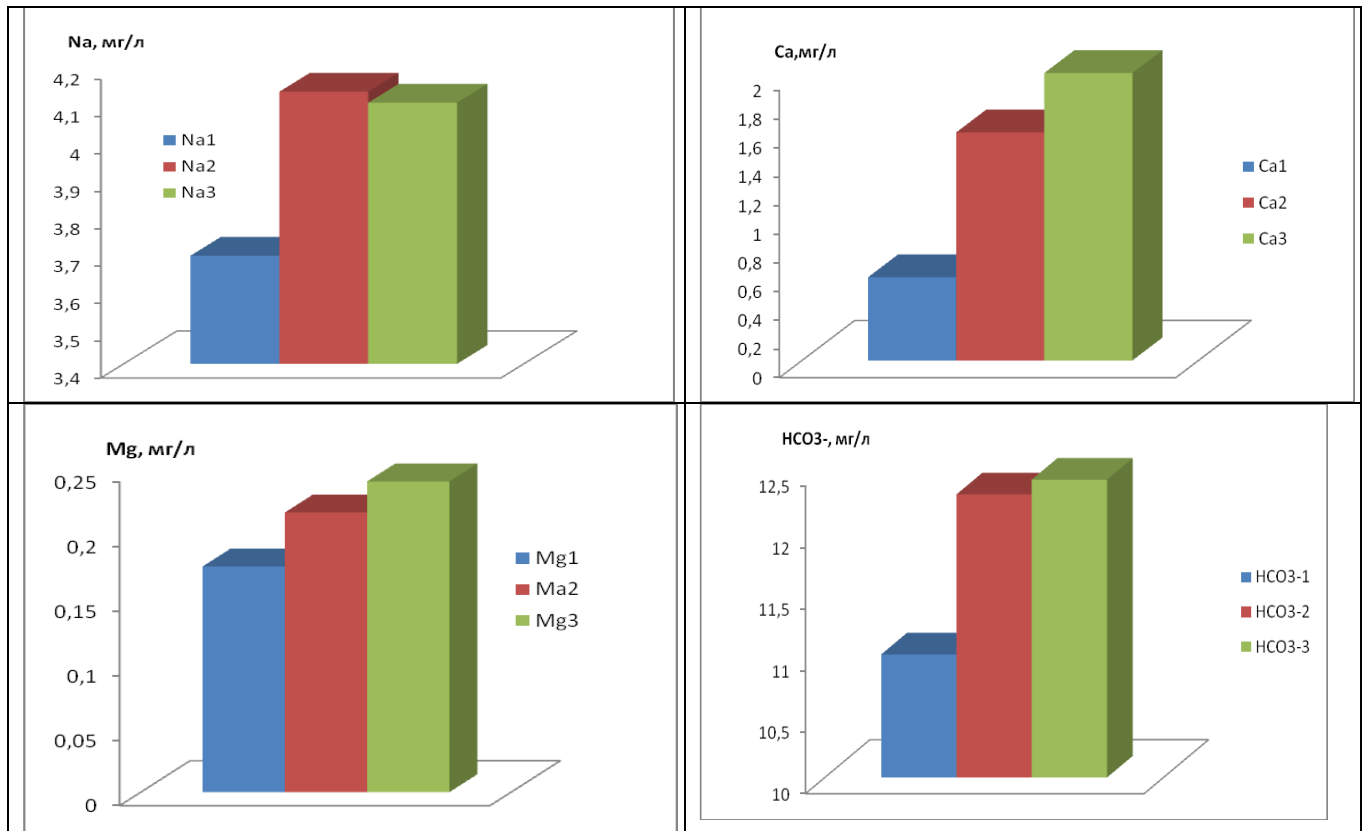


Рисунок 4.6 - Основные катионы и анионы озера Большой Вудъявр: Na1, Ca1, Mg1, HCO3-1 — воссозданный химический состав вод, отвечающий 1930 г.; Na2, Ca2, Mg2, HCO3-2 химический состав, полученный в результате взаимодействия вод оз. Бол. Вудъявр со сточными водами завода и фабрики (2-й резервуар); Na3, Ca3, Mg3, HCO3-3 — данные мониторинга 1939 г.

Анализ представленных результатов позволяет утверждать об адекватности воссозданных моделей сточных вод фабрики, завода и вод природного водоема их реальным аналогам, что позволило в рамках системы «стоки-озеро» оценить влияние вод горнорудного производства на функционирование водоема во времени и пространстве.

Оценка влияния «фиксированного количества органического вещества» (ОВ) на свойства придонных вод и состав новообразованных фаз в количестве 10 г/л и 1 г/л представлены на рисунке 4.7.

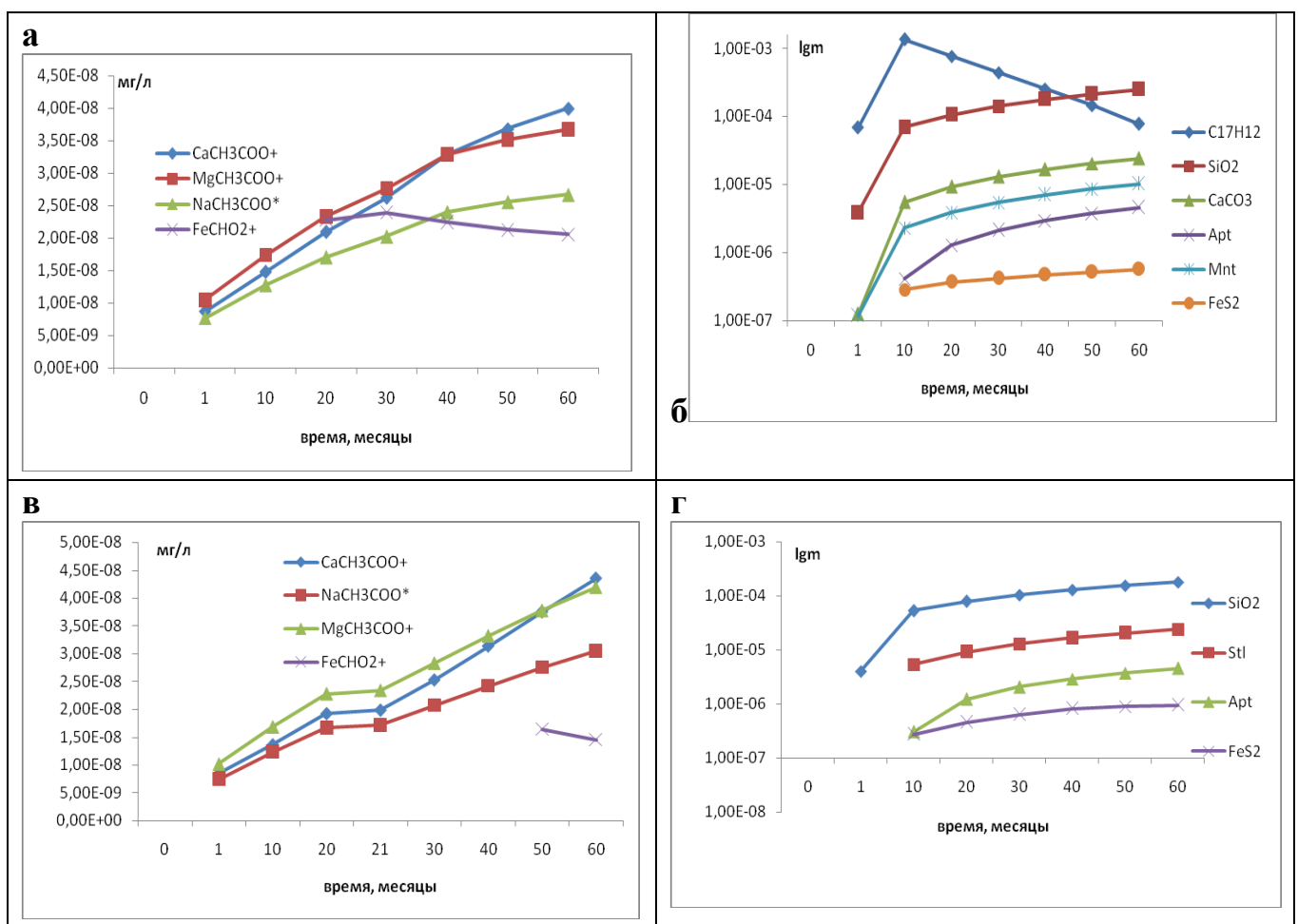


Рисунок 4.7 Влияние содержания органического вещества (ОВ) на изменение содержания органических кислот в 4-м резервуаре (а, в) ( $T = 6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2\text{ бара}$ .) и состав новообразованных фаз в 5-м резервуаре (б, г) ( $T = 6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3\text{ бара}$ ). а, б - содержание ОВ 10 г/л, в, г - содержание ОВ 1 г/л.

Анализ результатов показывает, что при содержании ОВ от 10 до 1 г/л состояние системы «стоки-озеро» будет меняться аналогично как при содержании

ОВ 100 г/л, но с уменьшением солей органических кислот в придонных водах. При содержании ОВ 1 г/л, меняется состав донных отложений – не выпадают твердые ОВ, кальцит, монтмориллонит, а вместо них выпадает стильбит (рис. 4.7, б,г)

#### 4.4. Современное состояние озера Большой Вудъявр (данные 2001 г.)

Как указано выше, современные исследования Д.Б. Денисова [2007] связывают значительное увеличение концентрации кальция, фосфора и других элементов, присутствующих в сточных водах Ловчорритовой фабрики и Опытного завода в донных отложениях оз. Большой Вудъявр с началом индустриализации Хибин (рисунок 4.8).

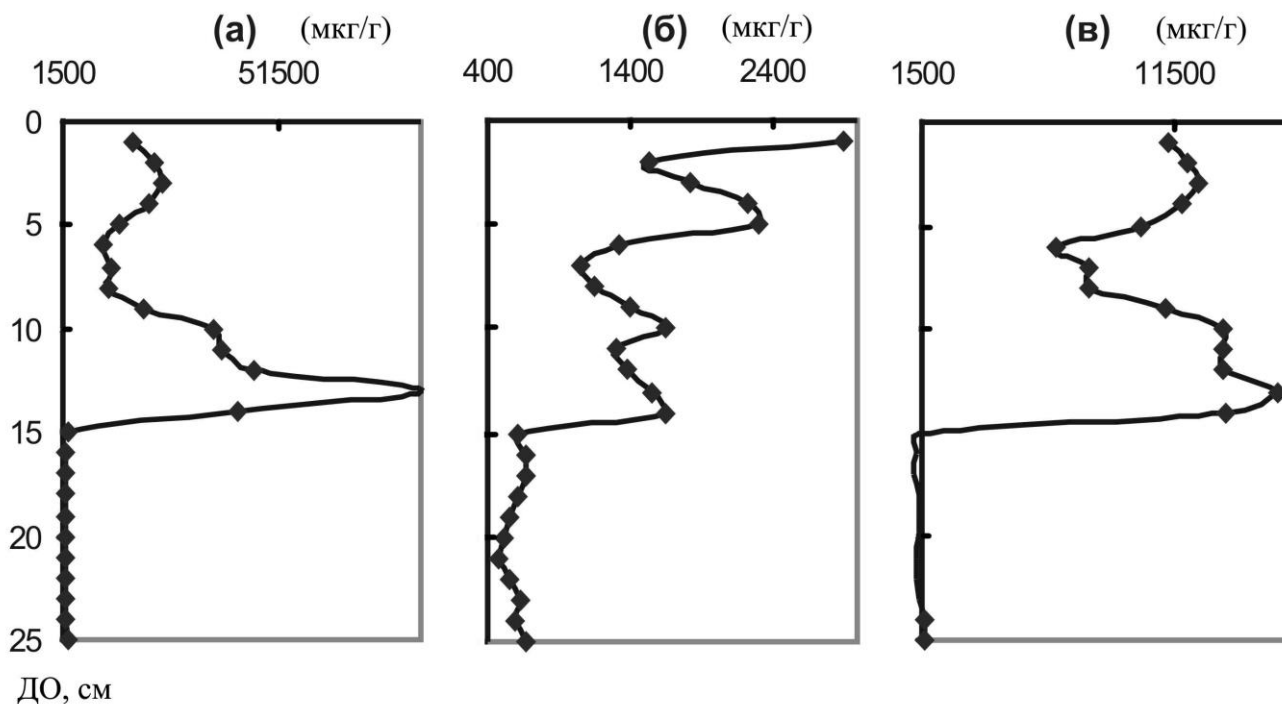


Рисунок 4.8 - Распределение концентраций Ca (а), Sr (б), P<sub>общ</sub> (в) в ДО оз. Большой Вудъявр [Мазухина и др., 2009а]

На основании стратиграфического изучения диатомовых комплексов в донных отложениях (ДО) (мощность колонки 26 см) установлено, что формирование ДО оз. Большой Вудъявр сопровождается изменениями в скоростях осадконакопления [Диатомовый анализ, 1949]. Стратиграфическая динамика

концентраций элементов-загрязнителей и диатомовых комплексов в донных отложениях позволили установить период начала загрязнения водоема. Для апатитовой промышленности элементы-загрязнители в основном Ca, Sr, P (рис. 4.6). Эти же элементы присутствуют в химическом составе ловчоррита и сточных водах Ловчорритовой фабрики и Опытного завода. В связи с развитием предприятий апатитовой промышленности в 1930 г. в водоем начали поступать шахтные воды, несущие большое количество взвеси, поэтому скорости седиментации значительно возросли. В процессе естественной седиментации (около 0.3 мм ДО в год) сформировались, очевидно, нижние 11 см исследованных отложений, возраст которых может составлять до 440 лет. За последние 70 лет средние скорости седиментации возросли на порядок, что позволило за этот период накопиться отложениям мощностью 15 см. Эти предположения подтверждаются результатами моделирования, демонстрирующими увеличение на порядок концентрации взвесей. Мощная антропогенная нагрузка на водоем привела к коренной перестройке всей экосистемы.

Диатомовый анализ показал, что до начала загрязнения (интервал ДО 26-15 см) типичными представителями диатомовой флоры были арктоальпийские таксоны, характерные для ультраолиготрофных вод, развивающиеся в холодноводных условиях при значениях pH около 7.0 при высокой прозрачности и низкой минерализации: *Diatoma hiemalis*; *Dydimosphenia geminata*; *Brachisira vitrea*; виды рода *Cyclotella* ( $N_{\text{фон}}$ - рисунок 4.9).

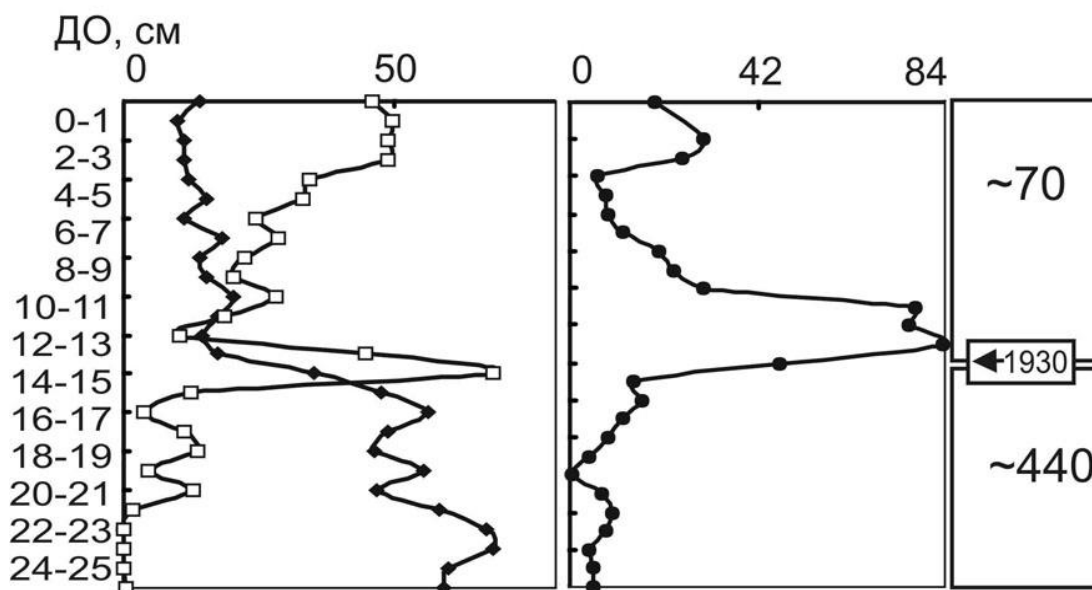


Рисунок 4.9 - Стратиграфия диатомовых комплексов в донных отложениях: оз. Большой Вудъявр. 1 –  $N_{фон}$  %; 2 –  $N_{загр}$  % (колонка слева);  $N_o$  – общая численность, млн.экз/г(колонка справа) .

В связи с началом загрязнения с 1930 г. в структуре диатомовых комплексов произошли кардинальные изменения. В водоем в значительных объемах стали поступать биогенные элементы в составе сточных вод растущего г. Кировска и шахтных вод. Это вызвало резкий рост общей численности ( $N_o$ ) диатомовых водорослей в этот период и обеспечило увеличение численности видов, считающихся загрязнителями ( $N_{загр}$ ) до 68.3%, наряду с тем, что  $N_{фон}$  сократилась до 14.4% (рис.4.9). Дальнейшее преобразование экосистемы водоема привели к сокращению значений  $N_o$ . Несмотря на наличие избытка биогенных веществ в это время, массовое летнее развитие планктонных диатомовых водорослей, очевидно, не происходило (рисунок 4.9).

В настоящее время по р. Юкспорйок поступают шахтные воды с действующего рудника Расвумчорр. Последствия воздействия промышленных сточных вод на природные воды хорошо прослеживаются на примере

сравнительной характеристики изменения состава вод озера. Совершенно очевидно, что изменения pH, содержания натрия, калия, нитратов и бикарбонатов на данном промежутке времени далеки от природного состояния водоема (табл. 4.8). На основании исследования 1939, 2001 гг. можно констатировать, что зафиксировано уже трехкратное изменение состояния оз. Большой Вудъявр.

Гидробиологические исследования О.И. Вандыш на основании данных 2001 г. показали практическое отсутствие активных «грубых» фильтраторов (*Eudiatomus*) в озере, что следует считать этапом значительных изменений в функционировании зоопланктона как естественного биофильтра. Это заметно снижает процессы самоочищения и ухудшает экологическое состояние водоема [Мазухина и др., 2009а].

Таблица 4.8 - Сравнительная характеристика химического состава вод оз. Большой Вудъявр (мг/л)

Компонент	Незагрязненное состояние [Каньгина, 1940, Мазухина и др., 2009а, Мазухина 2012]	Во время экологической катастрофы [Каньгина, 1940]		Современное состояние [Денисов, 2007, Информационный..., 2002]
	Общ.	Поверхность	Глубина 33 м	Поверхность
pH	6.6 – 7.3	6.5 – 7.1	6.5 – 7.1	7.6 – 9.0
Al, мг/л	0.02 – 0.2	0.19	0.19	0.09
K	1.1 – 1.3	1.10	-	6.2 – 6.45
Na	3.6 – 3.7	4.10	-	19.3 – 21.3
NH <sub>4</sub>	-	0.24	0.24	0.19 – 0.37
Ca	0.5 – 0.8	2	1.93	3.78 – 4.11
Mg	0.07 – 0.17	0.24	0.22	0.4
Mn	0 – 0.0005	-	-	0.004
Fe	0 – 0.01	0.1	0.10	0 – 0.06
Cl	0.5 - 1	1.35	1.36	0.74
NO <sub>3</sub>	-	0.66	0.66	1.44 – 2.02
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11 - 12	12.42	12.42	8.54- 43.31
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.17 – 2.2	1.52	1.56	5.76-20
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	0 – 0.001	0.25	0.25	0.19 – 0.25
SiO <sub>2</sub>	8	8	8	-
Si	1.3 - 3	-	-	1.30 – 2.83
O <sub>2</sub>	10– 13	10.80	10.76	-
Sr	0 – 0.05	-	-	0.019 – 0.19
F	0.15 – 0.20	-	-	0.24-1.47
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	-	-	-	1.84-15.77

## **Выводы.**

1. Реконструирована гидрохимическая обстановка, сложившаяся во время экологической катастрофы в озерно-речной системе оз. Большой Вудъявр - р. Юкспорйок в конце 1930-х гг. Получено доказательство того факта, что гидрохимический состав вод сам по себе не позволяет однозначно оценить количество поступающих сточных вод и последствия их воздействия на всю систему в целом. Современные исследования [Денисов, 2007; Мазухина и др., 2006; Информационный ..., 2002] убедительно доказывают, что для этих водоемов по-прежнему характерны процессы защелачивания, увеличения общей минерализации воды, эвтрофирования и возрастания содержания токсичных компонентов.

2. Поступление сточных вод с высокими концентрациями Ca, P, N, Fe, Na и олеиновой кислоты привели к изменению химического состава вод оз. Большой Вудъявр и их газового режима. Под воздействием сточных вод в поверхностных водах, открытых к атмосфере, происходит изменение между соотношением основных катионов. В придонных водах, частично изолированных от атмосферы, в присутствии ОВ формируются восстановительные условия. В равновесной с водным раствором газовой фазе преобладает метан, выделяется сероводород. В водном растворе увеличивается содержание органических комплексов, образуются карбонаты. Метастабильные органические соединения, несмотря на непродолжительное время их существования, оказывают воздействие на физико-химические процессы в системах «водный раствор - газ - углерод», контролируя растворение, перенос и отложение таких гипергенных элементов, как Al, Ca, Mg, Na.

3. Поступление в воды метана оказывает существенное влияние на процессы, происходящие в озере в зимнее время с учетом того, что озеро более 6 месяцев находится подо льдом. В первую очередь это относится к накоплению и гниению органических веществ, которые приводят к снижению содержания растворенного кислорода [Константинов, 1972] и изменению состава вод и присутствующих в



них взвесей. Следствием развития такого процесса было изменение состава гидробионтов и исчезновение рыбы в оз. Большой Вудъявр [Каныгина, 1940].

4. Ситуация, сложившаяся в оз. Большой Вудъявр в 1930-е гг., аналогична ситуации на мелководье Черного моря в 1950-е гг.. Тогда с развитием производства и применением удобрений, поступление со сточными водами азота и фосфора стимулировали развитие фитопланктона. Значительная часть первичной продукции не успевала разложиться в водной толще, осаждалась на дно, где создавались аэробные условия для получения и выделения сероводорода, который и погубил все живое [Губарев, 2001].

5. Предложена модель, позволяющая получить качественную картину функционирования природного объекта в режиме последовательной смены событий в реальных (годовых) единицах времени.

## ГЛАВА 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РЕЖИМЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

### 5.1. Моделирование состава природных вод в режиме неопределенности

Как уже указывалось в разделе 1.15, в области физико-химического моделирования различных процессов существует очень важная проблема: моделирование в условиях неопределенности. Неточность или погрешность (неопределенность) исходной информации может стать одной из главных причин недоверия к полученным результатам [Беляев, 1978].

В данной работе на основании аналитических данных приводятся многочисленные расчеты равновесных состояний растворов и минеральных фаз, относительно которых могут быть насыщены исследуемые растворы. Рассмотрим применение программного комплекса (ПК) «Селектор» в режиме неопределенности при расчете равновесия в системах «водный раствор - атмосфера» и «водный раствор – твердые фазы». Мольные количества независимых компонентов системы определяются вектором  $\mathbf{b}$ , размерность которого равна числу независимых компонентов ([Карпов, 1981], глава 1).

Погрешность вектора независимых компонентов в системе уравнения баланса масс зависит от аналитической точности определения состава системы. Интервалы возможных вариаций компонентов вектора  $\mathbf{b}$  (или всего вектора  $\mathbf{b}$ ) задаются из конкретной цели поставленной задачи.

Цель - оценить влияние погрешностей химического состава системы, связанного с неточностью аналитических данных, на количественные и качественные характеристики растворов и выпадающих из них минералов.

В качестве примера рассмотрим контрольную зону озера Имандра [Моисеенко и др., 1997] (см. гл. 3, табл. 3.8). Состав 1 кг атмосферы рассматривался как  $\text{Ar}_{0.3209}\text{C}_{0.01036}\text{N}_{53.9478}\text{Ne}_{0.00061}\text{O}_{14.48472}$  [Хорн, 1972].

Аналитические данные контрольной зоны оз. Имандра [Моисеенко и др., 1997] следующие:  $\text{Ca}^{+2}$  3.3,  $\text{Mg}^{+2}$  1.02,  $\text{Na}^{+}$  5.52,  $\text{K}^{+}$  1.17,  $\text{SO}_4^{-2}$  9.41,  $\text{Cl}^{-}$  2.28,  $\text{HCO}_3^{-}$

14.89, Si 1.46, Al 0.022, Mn 0.00146, Sr 0.042, Fe 0.022, P 0.004 (мг/л), pH 7.08.

Выбираем недетерминированные параметры, влияющие на решение, следуя [Карпов и др., 1999]. Согласно поставленной цели – это компоненты вектора  $b$ : Ca, Mg, Na, K, S, Cl, C, Si, Al, Mn, Sr, Fe, P. В работе [Мазухина, Маслобоев, 2005] рассматривалось влияние неопределенности вектора  $b$  на химический состав раствора и состав фазовых групп на основании модели С.И. Мазухиной [Мазухина, Сандимиров 2005] с погрешностью  $\delta = 0.5\%$ . Выбор  $\delta = 0.5\%$  соответствует 3 классу точности ( $1 \geq \delta \geq 0.3$ ) входных термодинамических данных [Карпов и др., 1996].

В настоящей работе исследование влияния неопределенности проводилось с  $\delta = 0.5\%$  по всем компонентам (модель представлена в главе 2) и с учетом ГОСТа Р 51309-99.

Химический состав раствора контрольной точки (табл. 3.8), выполненный с помощью физико-химического моделирования, считаем детерминированным решением.

Далее необходимо поставить вопрос о выборе ограниченного, но достаточного числа точек  $n(Q)$  для зондирования интервала неопределенности по алгоритму Б.И. Белова ([Белов и др., 1973]; глава 1, раздел 1.15;  $Q$  – множество модельных испытаний). Вопрос о числе точек  $n(Q)$  решается путем последовательного увеличения числа испытаний в ходе решений модельных примеров с одновременным анализом влияния их числа на устойчивость решений. Согласно [Карпов и др., 1999] число точек в гиперкубе по алгоритму Белова должно быть приблизительно равно числу элементов неопределенности на входе, увеличенному в полтора-два раза.

Задача 1. Рассмотрим возможное изменение химического состава раствора «контрольной зоны» Имандры с учетом погрешности аналитических данных  $\delta = 0.5\%$ . Расчеты проводились нормированными на 1 кг воды при  $T = 25^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  бар с увеличением числа точек сканирования (рис. 5.1). Выбор предпочтительных вариантов производился по критериям Лапласа, Вальда, Гурвица [Чудненко, 2007; 2010]. *Критерий Лапласа* соответствует принципу «недостаточного основания»,

т.е. исходит из допущения, что нет основания предпочесть то или иное сочетание входной информации и поэтому принимается, что они равновероятны. Хотя предположение о равновероятности всех  $n(Q)$  сочетаний только одна из возможных гипотез, но в условиях неопределенности принцип «недостаточности основания» представляет определенный интерес.

*Критерий Вальда* ориентирован на неблагоприятный случай - лучший вариант выбирается из наихудших. Он страхует от негативного выбора в условиях отсутствия точной информации об объективно существующем состоянии среды. Это свойство позволяет считать критерий Вальда одним из фундаментальных в практике принятия решений в условиях неопределенности.

*В критерии Гурвица* (критерий «пессимизма - оптимизма») минимизируется линейная комбинация максимального и минимального значений оценочной функции с коэффициентом  $\alpha$  и  $(1-\alpha)$ . Если  $\alpha = 1$ , то критерий Гурвица превращается в критерий Вальда, а если  $\alpha = 0$ , то он указывает на миниминный выбор, который предполагает реализацию самых благоприятных обстоятельств, что вряд ли возможно или является маловероятным событием. Практически трудно найти количественное выражение тех долей пессимизма и оптимизма, которые на интуитивном уровне управляют принятием решений. Поэтому чаще всего по умолчанию принимается компромиссная точка зрения:  $\alpha = 0.5$ .

Укажем следующие ситуации, в которых использование критериев Лапласа, Вальда и Гурвица оказывается полезным с точки зрения получения дополнительной информации.

1. Если все критерии дают один и тот же результат, то из этого следует, что, хотя входные данные в модели заданы с интервалами неопределенности, само решение является достоверным и проблем, связанных с геохимической интерпретацией результатов, не возникает.

2. Разнобой в показаниях критериев свидетельствует о необходимости дополнительного анализа результатов моделирования с использованием в полной мере неформальных соображений специалистов [Чудненко, 2010].

В наших исследованиях решения выбирались при совпадении всех трех

критериев (Лапласа, Вальда, Гурвица).

Анализ результатов (рис. 5.1) показывает, что с увеличением числа точек сканирования решения, выбранные по указанным критериям, приближаются к детерминированному решению. Хорошее совпадение при числе точек сканирования интервала около 50.

Задача 2. Рассмотрим возможное изменение химического состава раствора контрольной зоны Имандры с учетом погрешности аналитических данных  $\delta = 10\%$ . Согласно ГОСТу Р 51309-99, погрешности компонентов (металлов) зависят от их концентрации и в случае макрокомпонентов не должны превышать 10%. Полагаем этот интервал погрешности для всех компонентов, что, несомненно, усложняет задачу. Расчеты проводились с нормировкой на 1 кг воды при  $T = 25^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  бар с увеличением числа точек сканирования (рис. 5.2). Выбор предпочтительных вариантов производился по критериям Лапласа, Вальда, Гурвица. Анализ результатов указывает, что с увеличением числа точек сканирования, решения, выбранные по указанным критериям, приближаются к детерминированному решению. Хорошее совпадение при числе точек сканирования 90.

Сопоставление полученных решений свидетельствует, что наличие стабильных результатов при увеличении погрешностей требует увеличения числа точек сканирования интервала неопределенности. В то же время исследование модели контрольной зоны Имандры с учетом возможных вариаций химического состава показало, что модель имеет большую статистическую устойчивость решений относительно неопределенности на входе, достигающей 10% от исходных аналитических определений.

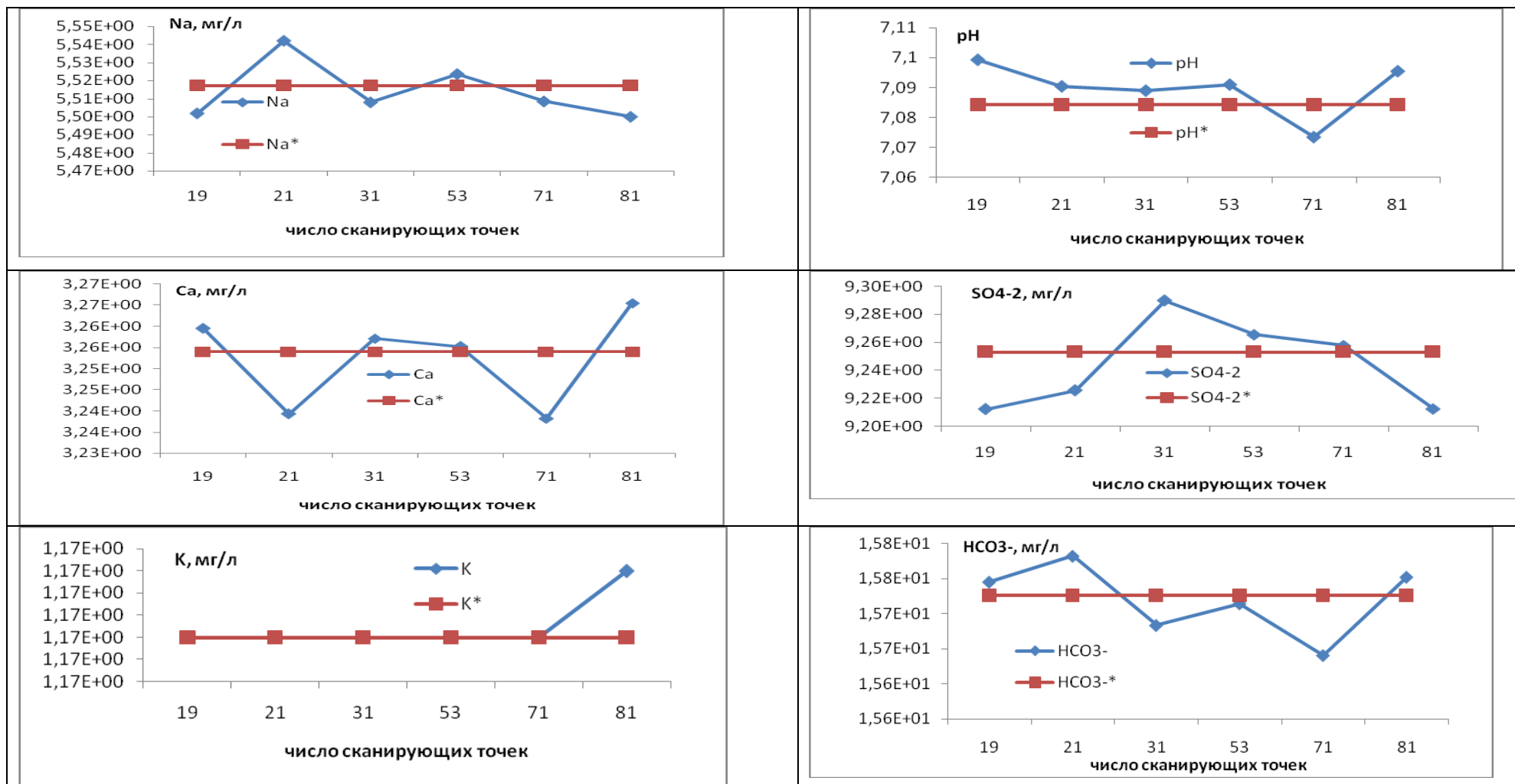


Рисунок 5.1. - Изменение некоторых компонентов и параметров водного раствора (мг/л) в зависимости от числа сканирующих точек.  $K$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ,  $pH$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  – решение, выбранное по критерию Лапласа,  $K^*$ ,  $Na^*$ ,  $Ca^*$ ,  $pH^*$ ,  $SO_4^*$ ,  $HCO_3^{*-}$  - детерминированное решение (погрешность 0.5%).

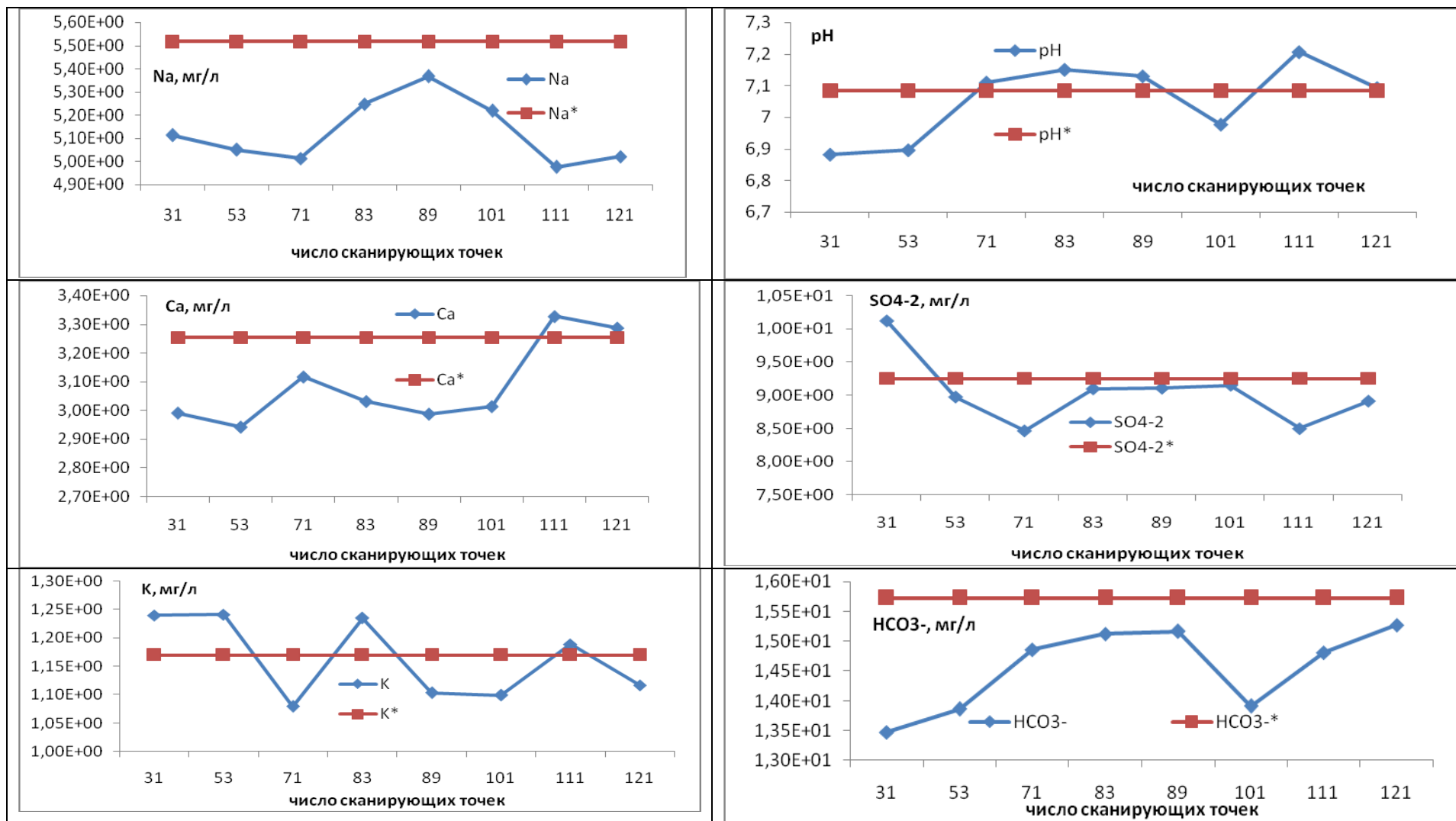


Рисунок 5.2 - Изменение некоторых компонентов и параметров водного раствора (мг/л) в зависимости от числа сканирующих точек. K, Na, Ca, pH, SO4-2, HCO3- – решение, выбранное по критерию Лапласа, K\*, Na\*, Ca\*, pH\*, SO4\* HCO3\*- детерминированное решение (погрешность 10 % по ГОСТу).

## 5.2. Распределение по фазовым группам

Минеральный состав новообразованных фаз, выпадающих в результате расчета равновесий, - один из критериев адекватности модели. Поэтому оценка влияния неопределенности на состав фазовых групп является следующим важным шагом в наших исследованиях.

Цель - оценить влияние погрешности аналитических данных на состав фазовых групп.

Задача 3. Согласно ГОСТу Р 51309-99, погрешности компонентов (металлов) зависят от их концентрации. В нашем случае погрешности макрокомпонентов (Na, Ca, K, Mg) не должны превышать 10%. Согласно ГОСТу Р 51309-99 и указанных выше концентраций в нашем примере полагаем погрешности: для Al - 25%, Si-15%, Mn 35%, Sr 20%. Для неметаллов, щелочных и щелочноземельных металлов - 10%. Состав фазовых групп, в зависимости от числа точек сканирования представлен в таблицах 5.1-5.4.

Анализ представленной информации свидетельствует, что во всех случаях доминирует (от 48 % и выше) группа «мусковит(hs) -гетит- пиролюзит», которая совпадает и с детерминированным решением. Данное исследование позволяет сделать однозначный вывод о большой статистической устойчивости решений модели «водный раствор - твердые фазы» относительно указанных выше границ неопределенности на входе, связанной с точностью аналитических определений.



Таблица 5.1- Распределение решений по фазовым группа, погрешности по ГОСТу  
(число точек сканирования 101)

Состав фазовой группы	Число решений, попавших в фазовую группу	Процент попадания, %
1. мусковит(hs) –гетит - пиролюзит	48	47.52
2. гетит – пиролюзит - гиббсит	17	16. 83
3. гетит – пиролюзит - монтмориллонит	10	9. 90
4. мусковит (hs) - пиролюзит - гетит монтмориллонит	7	6.93
5. гетит – пиролюзит – гиббсит - иллит	6	5.94
6. гетит - пиролюзит- мусковит(hs) - гиббсит	3	2.97
7. гетит - пиролюзит- гиббсит - смектиты	3	2.97
8. гетит - пиролюзит-гиббсит- мусковит (hs)- монтмориллонит	3	2.97
9. гетит – пиролюзит - гиббсит- монтмориллонит	2	1.98
10. гетит - пиролюзит- смектиты	1	0.99
11. гетит - пиролюзит- иллит	1	0.99

Таблица 5.2 - Распределение решений по фазовым группа, погрешности по ГОСТу (число точек сканирования 121)

Состав фазовой группы	Число решений, попавших в фазовую группу	Процент попадания, %
1. мусковит(hs) -гетит- пиролюзит	69	57.02
2. гетит- пиролюзит-гиббсит	17	14.05
3. мусковит (hs)- пиролюзит - гетит монтмориллонит	11	9.09
4. гетит- пиролюзит-гиббсит- иллит	9	7.44
5. гетит- пиролюзит- гиббсит – каолинит-иллит	4	3.31
6. гетит- пиролюзит-гиббсит-смектиты	3	2.48
7. гетит- пиролюзит- монтмориллонит	3	3.48
8. гетит – пиролюзит - иллит	2	1.65
9. гетит - пиролюзит – апатит - монтмориллонит	1	0.83
10. гетит – пиролюзит – гиббсит - мусковит (hs)- монтмориллонит	1	0.83
11. гетит – пиролюзит - мусковит(hs) - гиббсит	1	0.83

Таблица 5.3- Распределение решений по фазовым группа, погрешности по ГОСТу  
(число точек сканирования 151)

Состав фазовой группы	Число решений, попавших в фазовую группу	Процент попадания, %
1. мусковит(hs) -гетит- пиролюзит	74	49.00
2. гетит- пиролюзит-гиббсит	25	16.56
3. мусковит (hs)- пиролюзит - гетит МОНТМОРИЛЛОНИТ	13	8.61
4. гетит- пиролюзит- МОНТМОРИЛЛОНИТ	8	5.30
5. гетит- пиролюзит-гиббсит- иллит	8	5.3
6. гетит- пиролюзит-гиббсит-смектиты	7	4.63
7. гетит- пиролюзит- мусковит (hs)- гиббсит	6	3.97
8. гетит- пиролюзит- гиббсит- МОНТМОРИЛЛОНИТ	4	2.65
9. гетит - пиролюзит- иллит	1	0.66
10. гетит - пиролюзит-гиббсит- апатит- МОНТМОРИЛЛОНИТ	1	0.66
11. гетит - пиролюзит- мусковит(dis)	1	0.66
12 гетит - пиролюзит- мусковит(dis)- МОНТМОРИЛЛОНИТ	1	0.66
13 гетит - пиролюзит- мусковит(dis)- апатит	1	0.66
14. гетит - пиролюзит- мусковит(hs)- апатит	1	0.66

Таблица 5.4 - Распределение решений по фазовым группам, погрешности по ГОСТу (число точек сканирования 191)

Состав фазовой группы	Число решений, попавших в фазовую группу	Процент попадания, %
1. мусковит(hs) -гетит- пиролюзит	92	48.17
2. гетит- пиролюзит-гиббсит	30	15.71
3. гетит- пиролюзит-гиббсит- иллит	18	9.42
4. мусковит (hs)- пиролюзит - гетит монтмориллонит	13	6.81
5. гетит- пиролюзит- монтмориллонит	9	4.71
6. гетит- пиролюзит- мусковит (hs)- гиббсит	7	3.66
7. гетит- пиролюзит-гиббсит-смектиты	7	3.97
8. гетит- пиролюзит- гиббсит- монтмориллонит	5	2.62
9. гетит - пиролюзит- апатит- монтмориллонит	5	2.62
10. гетит- пиролюзит- мусковит(dis)- апатит	2	1.04
11. гетит- пиролюзит- иллит	1	0.52
12. гетит- гиббсит -пиролюзит- мусковит(dis)- монтмориллонит	1	0.52
13 гетит - пиролюзит- гиббсит- каолинит-иллит	1	0.52

## **Выводы**

Исследованные в данной главе в режиме неопределенности основополагающие модели, представленные в предыдущих главах, позволили выявить следующие основные закономерности.

1. Влияние зоны неопределенности входных данных на результаты решения производились путем отбора представительного множества сочетаний исходных данных, наиболее полно характеризующих множества возможных вариантов решений. Ключевой операцией здесь является выбор ограниченного, но достаточного числа точек в непрерывном множестве возможных значений задаваемых параметров. Увеличение погрешности ведет к увеличению числа точек сканирования.

2. Выбор предпочтительных вариантов производится путем характерных оценок из «оценочной» матрицы с помощью метода принятия решений в условиях неопределенности по критериям Лапласа, Вальда, Гурвица. Из этого следует, что, хотя входные данные в модели заданы с интервалами неопределенности, само решение оказалось весьма достоверным, и проблем, связанных с геохимической интерпретацией результатов, не возникает.

3. Результаты показали устойчивость исследуемых систем и доминирующий набор фаз, что является подтверждением правильности расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций.

## ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Согласно А.И. Перельману, геохимические барьеры - это такие участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и их концентрации [Перельман, 1989]. Эти процессы происходят как в естественной геологической обстановке, так и при хранении различных техногенных отходов, причем изменения техногенных продуктов часто протекают с большими скоростями [Чантурия и др., 2005].

Многочисленные работы посвящены разработке методов защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения с использованием физико-химических методов - геохимических барьеров [Бортникова, 2001; Бортникова и др., 2006; Жижаев и др., 2001 и т.д.]. Сущность методов заключается в переводе загрязняющих компонентов в малоподвижные формы. При этом возможно использование существующих природных и создание искусственных геохимических барьеров. В качестве материалов для создания барьеров применены как природные образования (грунты, горные породы, торф и др.), так и техногенные отходы (пиритные огарки, отходы содового производства и др.).

Еще одна область использования геохимических барьеров - это методы внутриотвального обогащения. Они включают селективную укладку содержащей полезные компоненты разнокачественной горной массы и дальнейшую ее обработку при хранении, в процессе которого осуществляется растворение, миграция и осаждение полезных компонентов в зоне действия барьеров, что обеспечивает формирование техногенных руд [Воробьев, 2001 и т.д.].

Источниками цветных металлов могут быть как вскрышные породы и отходы (хвосты) обогатительных фабрик, так и относительно маломощные месторождения цветных металлов со сложной горно-геологической характеристикой, разработка которых традиционными системами горных работ

экономически нецелесообразна. Такие месторождения характеризуются либо повышенной окисленностью рудных минералов, либо низким содержанием полезных компонентов, трудной обогатимостью руд и т.д. [Снурников, 1986; Халезов, 2009; Халезов и др., 2002].

Для переработки подобного техногенного и природного сырья перспективны методы подземного и кучного выщелачивания (физико-химические геотехнологии). В последние десятилетия эти виды технологических процессов интенсифицируют за счет применения микробиологического окисления сульфидных минералов.

Наиболее развиты в промышленных масштабах физико-химические геотехнологии производства меди, урана, золота [Снурников, 1986; Халезов и др., 2002; Халезов, 2009].

Подземное выщелачивание медных руд как естественный процесс наблюдается на большинстве колчеданных месторождений [Снурников, 1986; Халезов, 2009]. В результате циркуляции рудничных вод через трещины в руде и породе происходят окисление и растворение пирита и сульфидов меди.

В настоящее время мировая практика кучного и подземного выщелачивания медных руд насчитывает многие десятки участков, производящих до нескольких сотен тысяч тонн меди в год (в США более 300 тыс. т) [Халезов и др., 2002].

Технология гидрометаллургического извлечения цветных металлов при подземном, кучном и чановом выщелачивании базируется на одних и тех же реакциях взаимодействия рудных минералов с растворителем (сернокислыми растворами). Первой технологической операцией является перевод металлов в раствор, затем раствор освобождается от взвеси в отстойнике и поступает в отделение, где из него методами цементации, экстракции или электролиза извлекается металл. Далее раствор после соответствующей корректировки химического состава направляется в оборот для использования при выщелачивании или сбрасывается в отвал [Снурников, 1986; Халезов, 2009; Халезов и др., 2002].

Поэтому актуальной проблемой является поиск и разработка

нетрадиционных реагентов - геохимических барьеров, полученных на основе отходов горнопромышленного комплекса или побочных продуктов химико-металлургической переработки руд и концентратов, позволяющих эффективно проводить очистку водоемов и сточных вод и обеспечивающих доизвлечение полезных компонентов. При этом необходимыми условиями являются безопасность барьеров для экосистем, низкая стоимость, доступность.

Ранее была показана эффективность использования смеси активного кремнезема и карбонатита при очистке воды открытых водоемов, в том числе природных, загрязненных растворенными тяжелыми металлами (никелем, медью, цинком, железом), а также сточных вод горнорудных предприятий [Макаров и др., 2005]. Представляло интерес исследовать возможность применения этого искусственного геохимического барьера в методах внутриотвального обогащения. В качестве материала для второго геохимического барьера использовали смесь серпентина (антигорита офитового строения - серпофита) и карбонатита. Известен способ очистки воды открытых водоемов, в котором в качестве реагента использован серпентиновый продукт с содержанием серпентиновых минералов 80-95%, прошедший предварительную термоактивацию [Макаров и др., 1999]. Применение в качестве нейтрализующего реагента термически активированного серпентинового продукта обусловлено тем, что он отличается высокой активностью взаимодействия с неорганическими кислотами, но мало растворим в воде, причем в процессе гидратации переходит в устойчивое в гипергенных условиях и безопасное для экосистемы соединение - серпентин. Цветные металлы и железо, взаимодействуя с реагентом, образуют силикаты, устойчивые в гипергенных условиях, что препятствует вторичному загрязнению [Макаров и др., 1999].

Цель исследований - показать возможность и эффективность использования барьеров и геотехнологий для осаждения ионов железа, никеля и меди, что актуально для районов добычи и переработки сульфидных медно-никелевых руд, в частности, Кольского полуострова.

Так, годовое приращение запасов хвостов обогащения комбината



«Печенганикель» ОАО «Кольская ГМК» составляет 7.1 млн. т при содержании никеля в них ~0.17% [Даувальтер, Канищев, 2008]. Кроме экономического аспекта - потерь ценного металла, важной проблемой является загрязнение вод. Так, содержание никеля в водоемах, находящихся в зоне деятельности ОАО «Кольская ГМК», составляло в 2002-2005 гг. 3.4-140 ПДК<sub>рбхз</sub> [Даувальтер, Канищев, 2008]. Подобная ситуация характерна и для других никельдобывающих районов России и мира.

### 6.1. Методика экспериментов

Карбонатит (вскрышная порода Ковдорского месторождения комплексных руд) имел состав (мас.%): CaO 49.05; MgO 4.05; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.46; Na<sub>2</sub>O 0.07; K<sub>2</sub>O 0.04; CO<sub>2</sub> 41.33; SiO<sub>2</sub> 1.24; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.80. Порода на 80 % состоит из кальцита (CaCO<sub>3</sub>), а также доломита (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Общее содержание карбонатов – 92 %. Использовали также серпофит из массива Пильгуярви (Печенгское рудное поле, Кольский полуостров). Упрощенная формула минерала Mg<sub>5</sub>Fe(OH)<sub>8</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]. Его химический состав, мас.%: MgO – 35.98; SiO<sub>2</sub> – 40.69; H<sub>2</sub>O – 11.80; FeO – 5.73; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.21; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.17; CaO – 0.29; MnO – 0.16; CO<sub>2</sub> – 0.07; Na<sub>2</sub>O – 0.06; K<sub>2</sub>O – 0.05; NiO – 0.04; TiO<sub>2</sub> – 0.04. Компоненты барьеров измельчали до крупности - 0.1±0.05 мм.

Для проведения модельных экспериментов смесь серпофита и карбонатита (геохимический барьер № 2) в соотношении 1:1 массой 150 г помещали в колонки высотой 0.2 м и увлажняли раствором NiSO<sub>4</sub>, содержащим 0.2 г/л никеля с pH 5.8. Эксперименты продолжали 500 сут. Расход раствора составлял 35 мл/сут. Периодичность подачи исходного раствора была 7 мл через 2 ч. в течение 8 ч. Растворы после фильтрации через барьеры собирали и анализировали химически раз в 3-е суток. Использован метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Квант-2 АФА (погрешность составляла до 10%). Определяли pH (иономер И-130.2М.1), содержания никеля, в некоторых опытах - магния.

Для отбора проб твердого вещества из колонок использовали стеклянную

тонкостенную трубку диаметром 1 см. Получали керн вещества геохимического барьера, равного высоте колонки, который затем разделяли на равные части. Состав каждого из образцов усредняли и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) и химически. РФА продуктов реакции выполнен на дифрактометре ДРОН-2, излучение  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ . Анализ катионов цветных металлов проводили после вскрытия проб (по методике [Брицке, Савельева, 1970]) методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Квант-2 АФА.

Как показано в главе 1, создание имитационных моделей природных и техногенных процессов предполагает использование мегасистем, состоящих из нескольких взаимодействующих систем - резервуаров [Чудненко и др., 1999]. Системы связаны прямыми и обратными потоками вещества и энергии. Эволюция мегасистемы управляется внешними факторами состояния окружающей среды - прямыми, обратными и сквозными потоками вещества и/или энергии.

Физико-химическое исследование взаимодействия раствора  $\text{NiSO}_4$  с геохимическими барьерами проведено с использованием динамической модели Al-B-Ar-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Fe-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Ni-Ti-H-O-e (e – электрон), содержащей 103 компонента в водной фазе, 12 – в газовой фазе и 152 твердые фазы и представляющей собой взаимодействующие проточные резервуары (Рис. 6.1).

**Геохимический барьер № 2.** Твердая фаза содержала 55.422 г серпофита, 44.3376 г кальцита и 11.0844 г доломита. Мегасистема открыта к 1 кг атмосферы. Внешний управляющий фактор – раствор (600 г воды и концентрация Ni 0.2 г/кг раствора).

Повторяемость событий позволяет исследовать процесс в относительных единицах времени. Расчеты проведены при температуре 25 °С.

Рентгенофазовый анализ выполнен Ю.П. Меньшиковым, дериватографический (термогравиметрический) анализ - Д.П. Нестеровым, ИК-спектроскопия – О.А. Залкиндром. минералогический анализ - В.В. Лащуком.

**Взаимодействие смеси серпофита и карбонатита с раствором сульфата никеля.** На рисунке 6.2 показано изменение величины pH раствора  $\text{NiSO}_4$  после

фильтрации через искусственный геохимический барьер № 2. Как видно, наблюдается незначительное увеличение рН, через 500 сут. его величина составила 8.5.

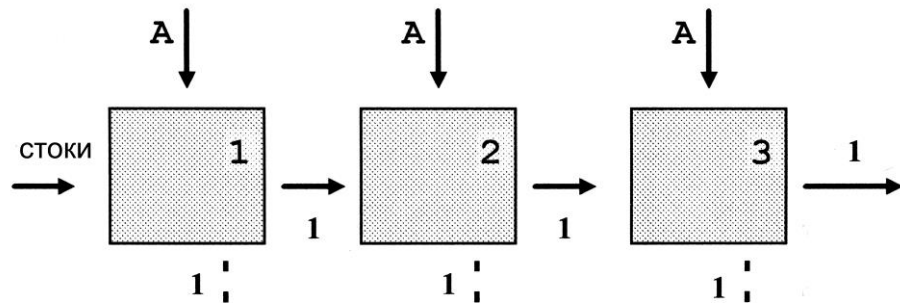


Рисунок 6.1 - Принципиальная схема 3-х резервуарной модели, сплошные стрелки - 1-ая группа подвижных фаз - водный раствор, А – поток атмосферы, характеризующий степень открытости систем к атмосфере, стоки - растворы (в нашем примере- сульфатные), пунктирные линии – потоки твердого вещества в системах, осаждающиеся на барьерах.

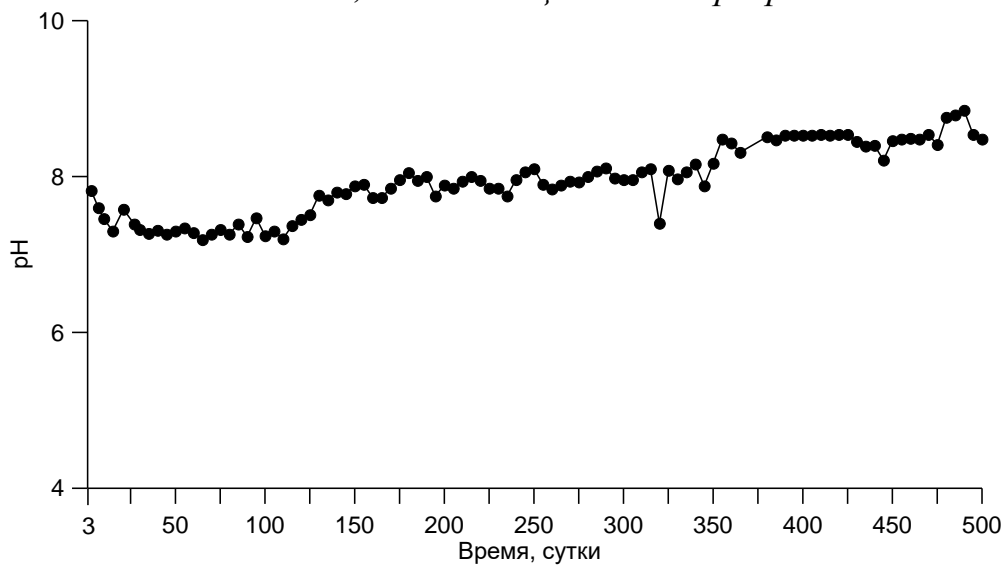
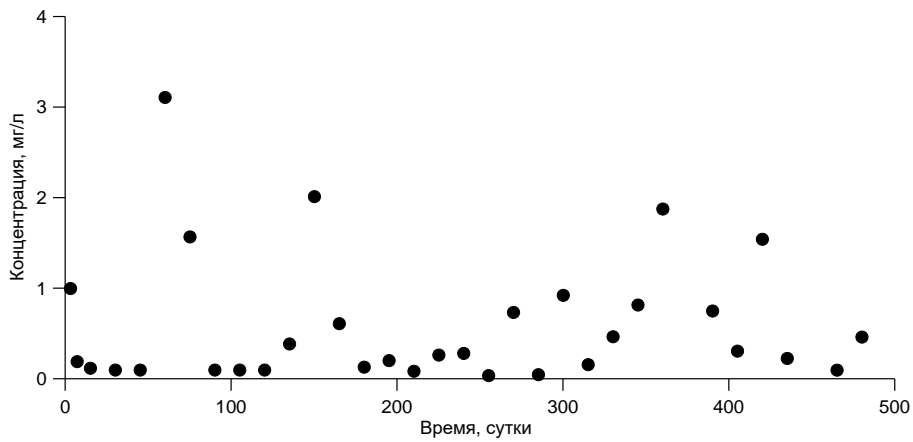


Рисунок 6.2 - Изменение величины рН раствор  $NiSO_4$  после фильтрации через геохимический барьер № 2.

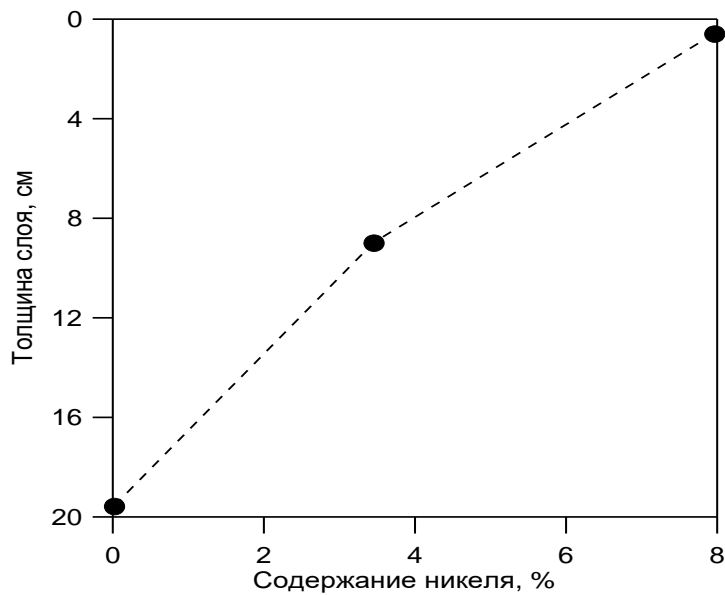
Остаточная концентрация ионов никеля в растворе после фильтрации на всем протяжении экспериментов не превышала 3 мг/л (рис. 6.3), в результате после 500 суток более 99% содержащегося в растворе никеля осаждается на барьере № 2.

На рисунке 6.4 показано распределение содержания никеля по толщине слоя геохимического барьера № 2. В этом случае также имеет место значительный градиент содержания (от 8 практически до 0%), обусловленный очисткой

растворов в верхних слоях барьера. По истечении 500 суток эксперимента среднее содержание никеля в материале барьера № 2 составило 2.7%.



*Рисунок 6.3 - Остаточная концентрация никеля в растворе после фильтрации через геохимический барьер № 2.*



*Рисунок 6.4 - Распределение содержания никеля по толщине слоя геохимического барьера № 2.*

Механизмы осаждения ионов никеля из сульфатных растворов серпентиновыми минералами ранее изучали В.Н. Макаров и И.П. Кременецкая [Макаров и др., 2002, Кременецкая, 2003]. Ими было показано, что имеет место как ионный обмен, так и сорбция никеля на активных центрах (поверхностные и структурные ОН-группы). Основным процессом, вероятно, можно считать следующий:



в результате чего образуются никельсодержащие хлоритоподобные новообразованные фазы.

Результаты РФА подтверждают наличие подобных процессов (рис. 6.5). В верхнем слое барьера отчетливо фиксируется хлорит, вероятно, никельсодержащий. Рефлексы кальцита в верхнем слое менее интенсивны, чем в нижнем. Доломит диагностируется неуверенно из-за наложения рефлексов.

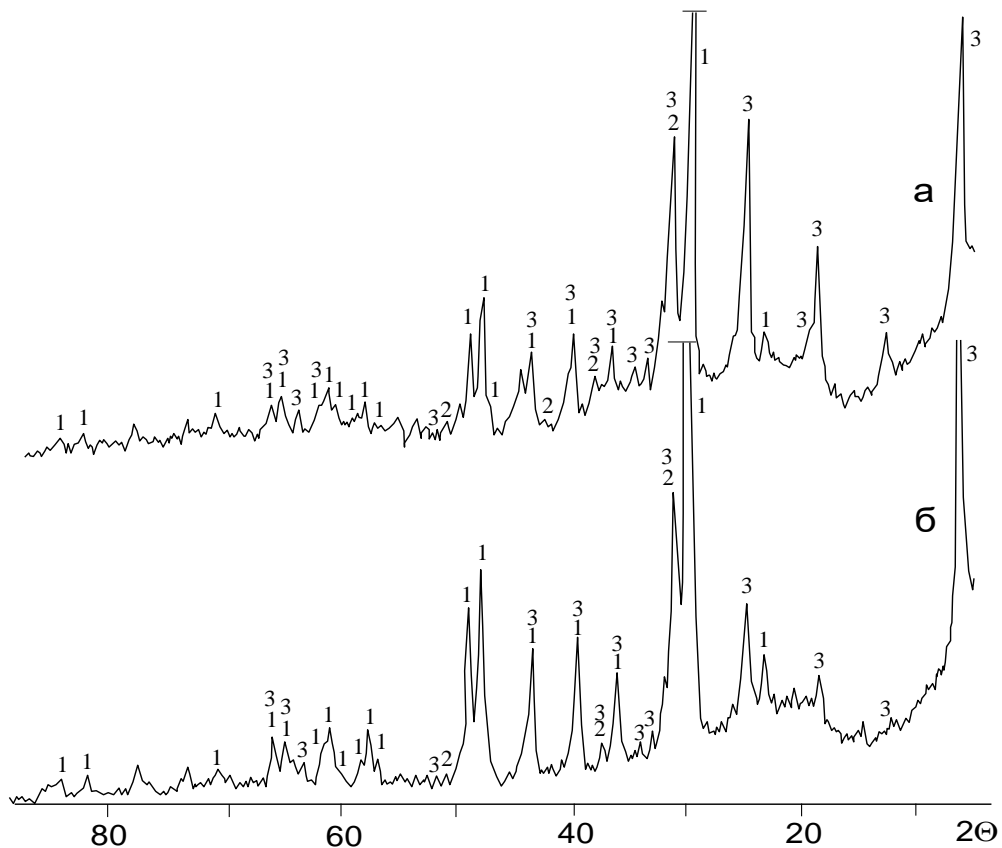


Рисунок 6.5 - Дифрактограммы минеральных фаз геохимического барьера № 2 после взаимодействия с раствором  $\text{NiSO}_4$ .

а – верхний слой; б – нижний слой.

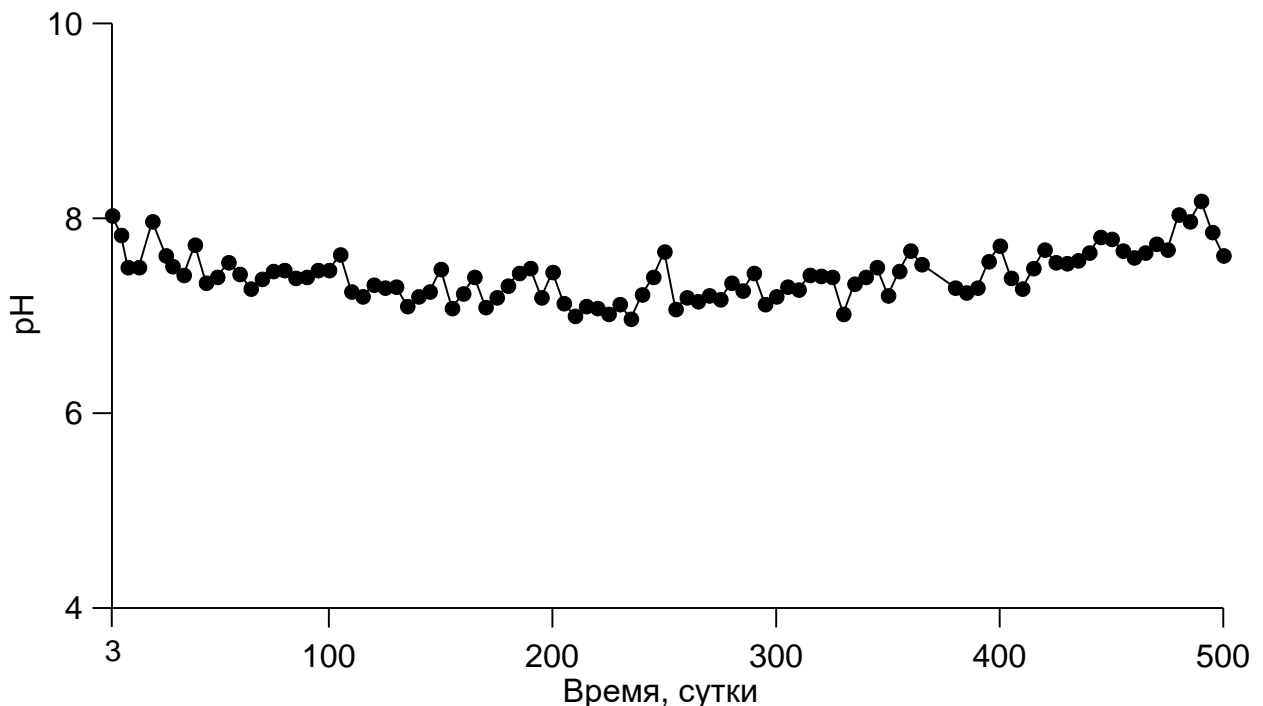
Цифрами обозначены рефлексы: 1 – кальцит; 2 – доломит; 3 – хлорит.

***Взаимодействие смеси серпофита и карбоната с раствором сульфата меди.*** На рис.6.6 показано изменение величины рН раствора  $\text{CuSO}_4$  после фильтрации через искусственный геохимический барьер № 2. Как видно, наблюдается незначительное изменение величины рН, среднее значение водородного показателя около 7.8.

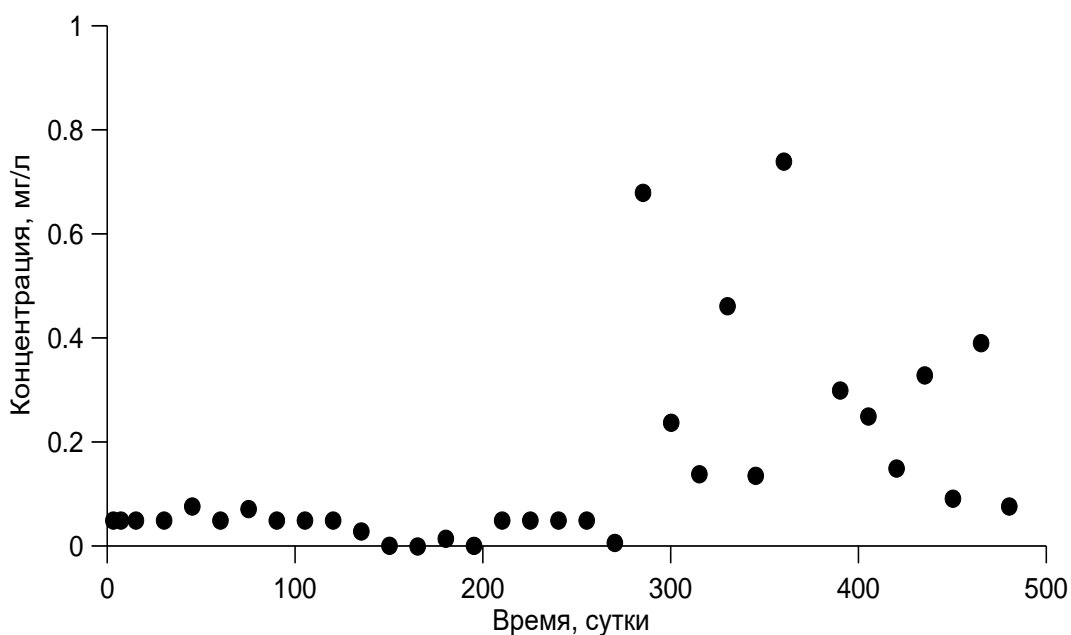
Остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации в большей части испытаний не превышала 0.2 мг/л (рис.6.7). Спустя 300 суток после эксперимента наблюдались отдельные «всплески» остаточной концентрации до 0.5-0.8 мг/л.

В данном случае также наблюдали градиент содержаний меди от 15.8% в верхнем слое до 0.017% в нижнем. По истечении 500 суток эксперимента среднее содержание металла в материале барьера № 2 составило 2.2 %.

Результаты РФА материала барьера №2 представлены на рис. 6.8. В верхних слоях барьера отчетливо фиксируется основной сульфат меди – познякит  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кальцит и доломит в верхних слоях отсутствуют. Появляются рефлексы хлоритоподобных фаз.



*Рисунок 6.6 - Изменение величины рН раствор  $\text{CuSO}_4$  после фильтрации через геохимический барьер №2.*



*Рисунок 6.7 - Остаточная концентрация меди в растворе после фильтрации через геохимический барьер № 2.*

**Выводы к лабораторному моделированию.** Показано, что сочетания серпофита и карбонатита являются перспективными геохимическими барьерами для осаждения никеля и меди. В результате длительного взаимодействия минералов с раствором сульфата никеля образуется никельсодержащий хлорит. В результате длительного взаимодействия минералов с раствором сульфата меди происходит образование новых фаз: основных сульфатов - брошантита и познякита - и слоистых гидросиликатов типа хлорита.

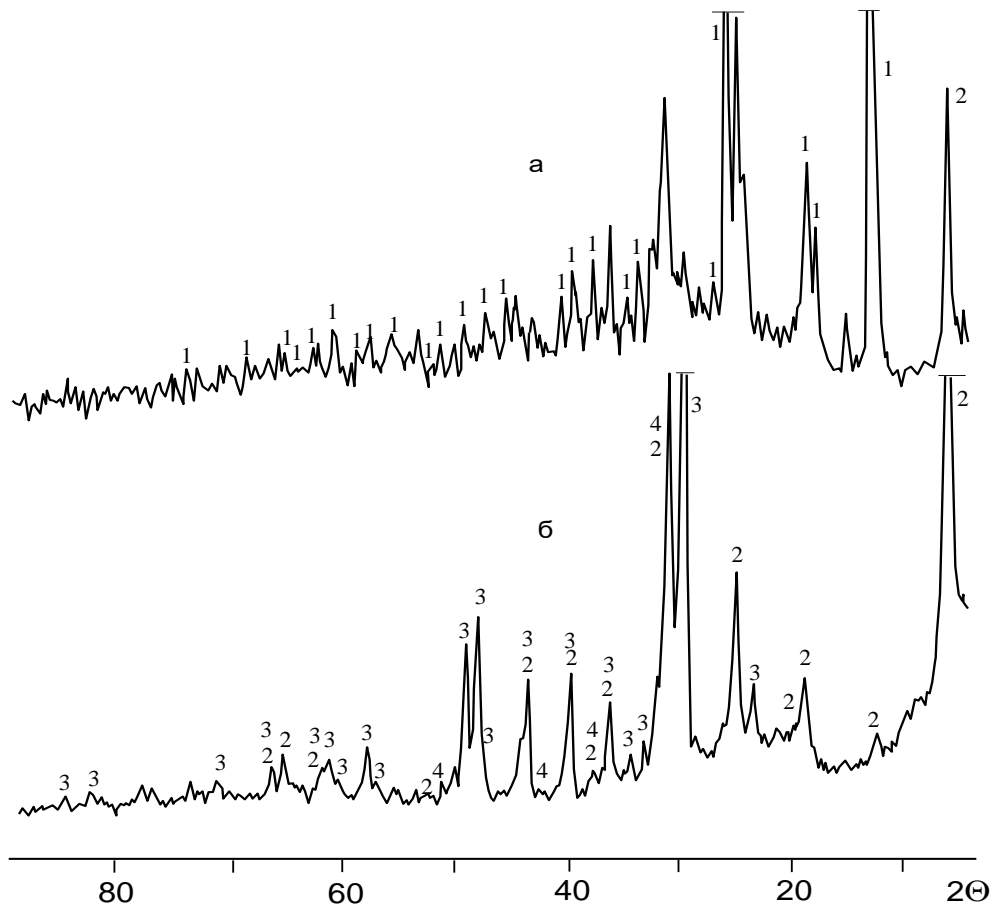


Рисунок 6.8 - Дифрактограммы минеральных фаз геохимического барьера № 2 после взаимодействия с раствором  $\text{CuSO}_4$ . а – верхний слой; б – нижний слой. Цифрами обозначены рефлексы: 1 – познякит, 2 – хлорит; 3 – кальцит; 4 – доломит.

## 6.2. Результаты моделирования и их обсуждение

**Сульфат никеля.** Результаты физико-химического моделирования взаимодействия барьера с раствором сульфата никеля показаны на рисунках 6.9 - 6.11. На выходе из верхнего слоя наблюдается незначительное снижение величины водородного показателя раствора, а затем, после 370 циклов, ее рост (рис. 6.9, кривая 1). Величины рН раствора после фильтрации раствора  $\text{NiSO}_4$  через средний и нижний слои геохимического барьера практически не изменяются на всем протяжении модельного эксперимента (рис. 6.9, кривые 2,3). Для твердой фазы верхнего слоя характерно резкое снижение содержание кальцита и более медленное – серпентина (рис. 6.10 а). Одновременно наблюдается рост содержаний хлорита и никельсодержащего хлорита, фиксируется образование



кремнезема. В среднем и нижнем слоях минералообразование значительно менее интенсивно, никельсодержащие минералы не зафиксированы (рис. 6.10 б, в). Остаточная концентрация ионов никеля монотонно и незначительно растет, небольшой скачок наблюдается после 370 циклов (рис. 6.11), что соответствует росту рН (рис. 6.9, кривая 1) и исчезновению кремнезема (рис. 6.10а). Отметим, что изменение остаточной концентрации металла в растворе практически одинаково для всех слоев.

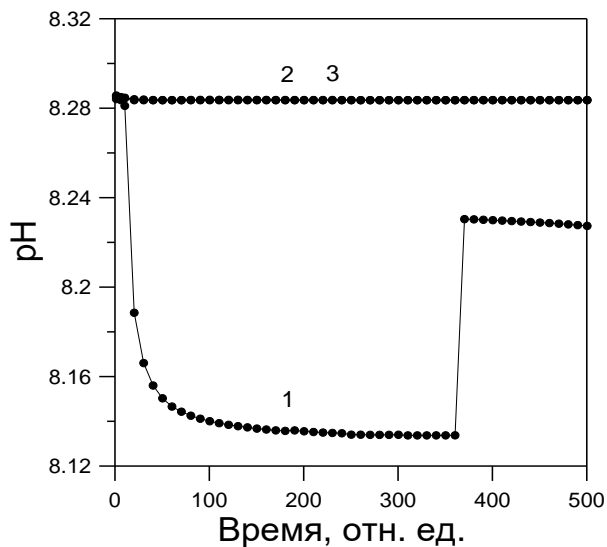


Рисунок 6.9 - Изменение величины рН после фильтрации раствора  $NiSO_4$  через верхний (1), средний (2) и нижний (3) слой геохимического барьера с течением времени.

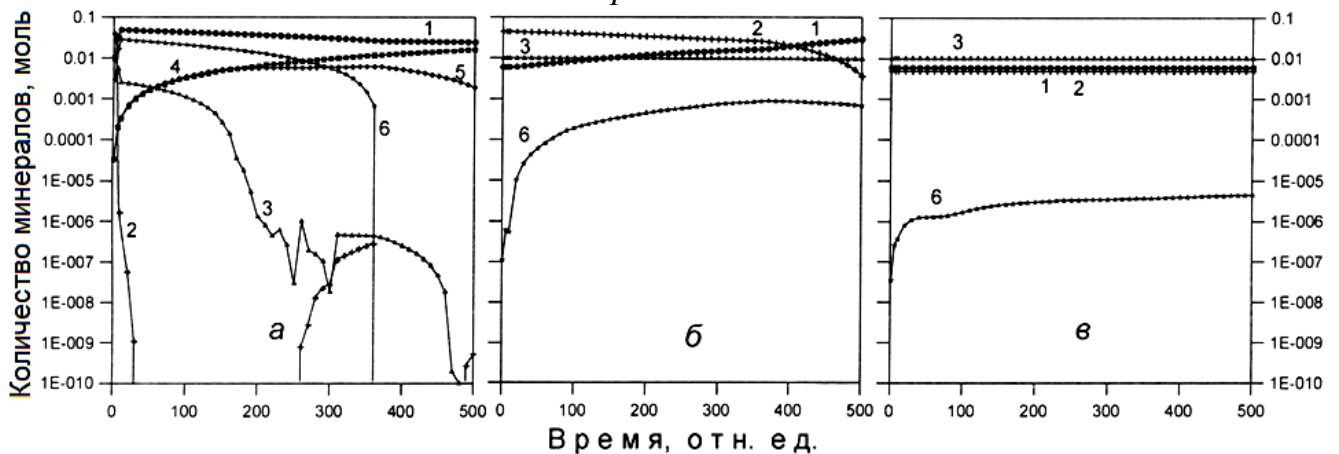


Рисунок 6.10 - Изменение содержания минералов в твердой фазе верхнего (а), среднего (б) и нижнего (в) слоев геохимического барьера после фильтрации раствора  $NiSO_4$  с течением времени. Цифрами обозначены минералы: 1 – доломит; 2 – кальцит; 3 – серпופит; 4 – никельсодержащий хлорит; 5 – магнийсодержащий хлорит; 6 – кремнезем.

**Сульфат меди.** Данные термодинамического моделирования взаимодействия барьера с раствором сульфата меди представлены на рисунках 6.12-6.14. Как видно, для верхнего слоя характерно монотонное снижение величины водородного показателя раствора с двумя небольшими перегибами, а затем, после 400 циклов, резкое падение до уровня 4.98 (рис. 6.12а). Перегибы на кривой рН - время отвечают снижению содержаний кальцита и доломита в твердой фазе вплоть до их исчезновения, а резкое снижение рН - исчезновению серпентина (рис. 6.13а). В модели наблюдается сначала резкий, а затем плавный рост содержания основного сульфата меди - брошантита  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ . В твердой фазе также фиксируются хлорит и кремнезем. Синхронно ведет себя и остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации через верхний слой (рис. 6.14, кривая 1). Взаимодействие с раствором  $\text{CuSO}_4$  среднего и нижнего слоев качественно схоже. Снижение величины рН раствора на выходе среднего слоя с 8.16 до 7.95 коррелируется с падением водородного показателя после фильтрации через верхний слой (рис. 6.12а, б). После 300 циклов резко снижается содержание в твердой фазе кальцита (рис. 6.13б). Содержание серпентина стабильно, доломита несколько увеличивается. После 400 циклов в среднем слое начинается образование брошантита (рис. 6.13б). Остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации через средний слой в течение 500 циклов растет незначительно (рис. 6.14, кривая 2). Величина водородного показателя после фильтрации через нижний слой незначительно снижается (с 8.20 до 7.95) после 440 циклов (рис. 6.12в). Этому моменту соответствует снижение содержания кальцита в твердой фазе слоя (рис. 6.13в). Остаточная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  изменяется во времени аналогично среднему слою (рис. 6.14, кривая 3).

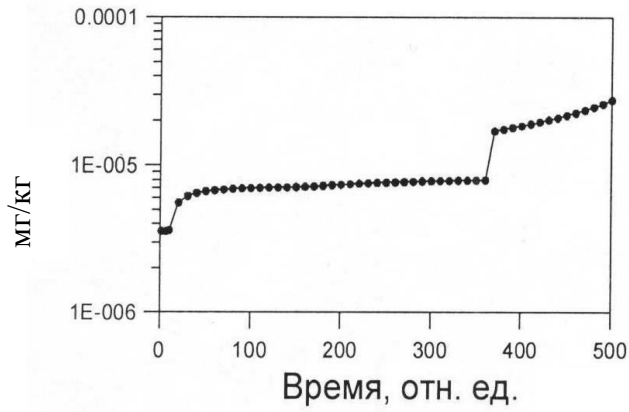


Рисунок 6.11 – Изменение общей остаточной концентрации ионов никеля в растворе после фильтрации через 1-й слой геохимического барьера с течением времени (мг/кг раствора).

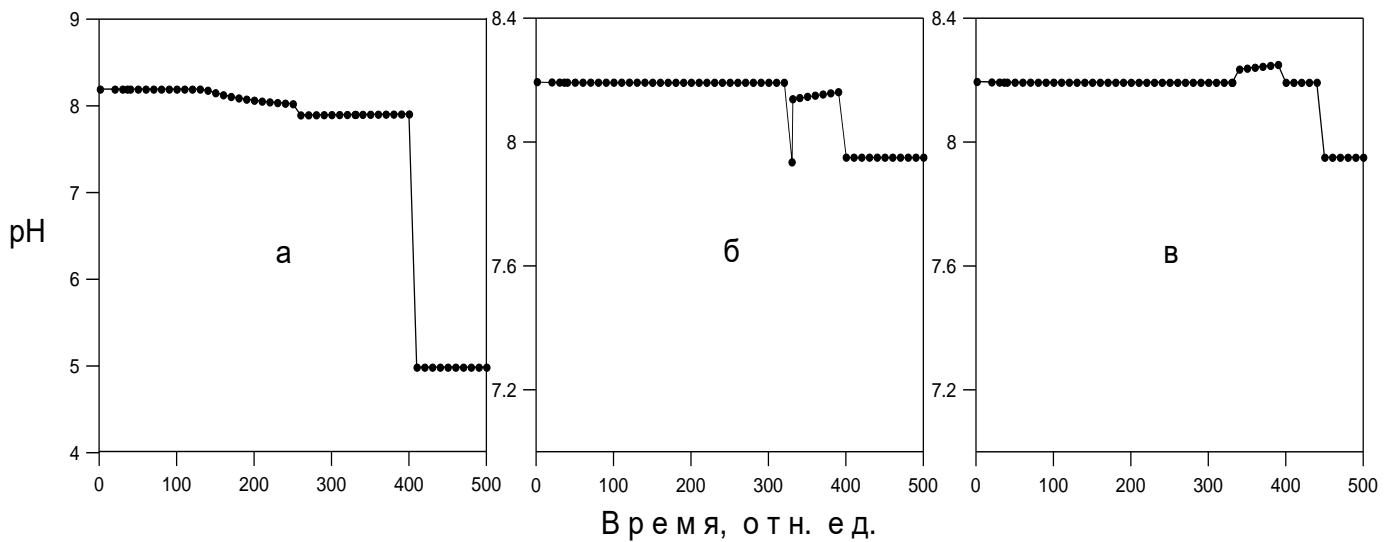


Рисунок 6.12 - Изменение величины pH после фильтрации раствора  $\text{CuSO}_4$  через верхний (а), средний (б) и нижний (в) слои геохимического барьера с течением времени.

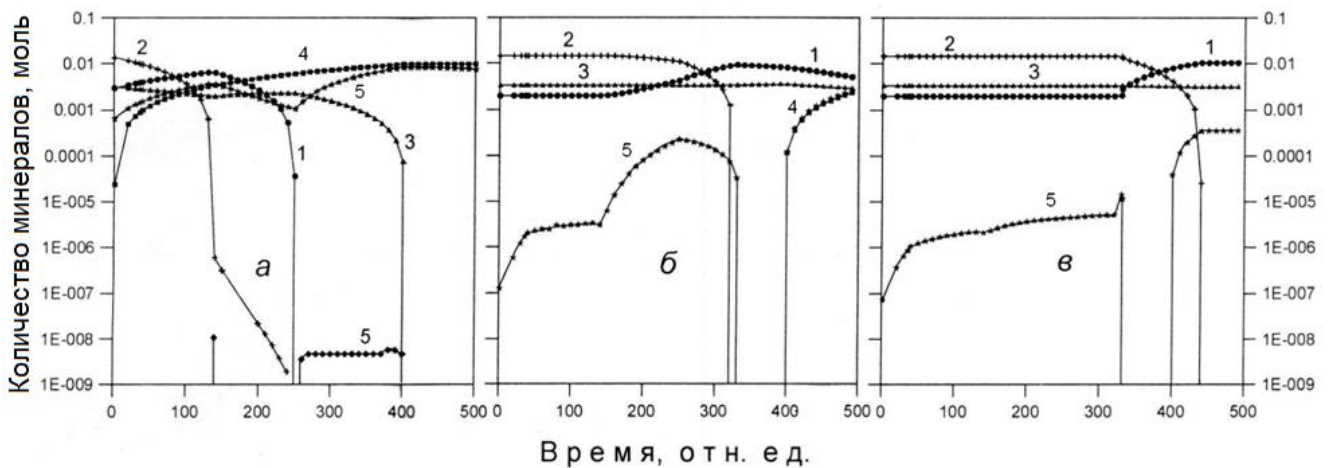
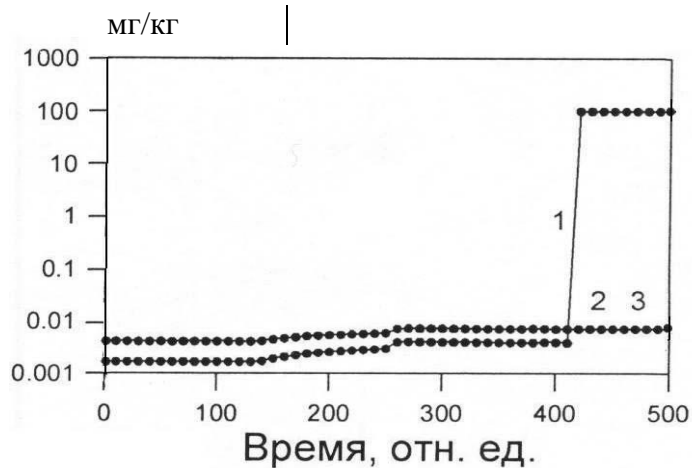


Рисунок 6.13 - Изменение содержания минералов в твердой фазе верхнего (а), среднего (б) и нижнего (в) слоев геохимического барьера после фильтрации раствора  $\text{CuSO}_4$  с течением времени. Цифрами обозначены минералы: 1 – доломит; 2 – кальцит; 3 – серпофит; 4 – брошантит; 5 – кремнезем; б – хлорит.



*Рисунок 6.14 – Изменение общей остаточной концентрации меди в растворе после фильтрации через верхний (1), средний (2) и нижний (3) слой геохимического барьера с течением времени (мг/кг раствора).*

Сопоставление данных физико-химического моделирования с лабораторными экспериментами позволяет отметить качественную адекватность результатов. Более точные совпадения возможны с уточнением массопереноса между резервуарами, а также с использованием подробных аналитических данных по степени взаимодействия барьера с раствором [Макаров и др., 2011, Chanturiya et al, 2011].

### **Выводы**

Результаты физико-химического моделирования в основном соответствуют данным лабораторных экспериментов и позволяют прогнозировать поведение барьера при длительном взаимодействии с раствором. В модели отражена наблюдаемая зональность по толщине геохимического барьера в распределении исходных и новообразованных минеральных фаз и содержания никеля и меди. Очевидно, что по мере увеличения количества временных циклов закономерности, наблюдаемые для верхнего слоя, будут наблюдаться в среднем и нижнем слоях до полного исчезновения исходных минералов и насыщения барьера. Расхождения модели и эксперимента обусловлены, по нашему мнению, влиянием кинетических факторов, что является предметом дальнейших исследований с целью усовершенствования модели. Рассмотренные примеры открывают перспективы для создания и использования барьеров по различным сценариям:

- создание послыного расположения минералов;
- селективное осаждение металлов на каждом конкретном барьере из сточных вод, содержащих несколько вредных элементов;
- изменение окислительно-восстановительных условий, что в свою очередь влияет на осаждение компонентов;
- расчет воздействия сточных вод на барьеры во времени, т.е. определение работоспособности барьера с учетом массопереноса и степени взаимодействия растворов с минералами-барьерами.

Сказанное не исключает применение барьеров в сочетании с геотехнологиями. Рассмотрим ниже возможную очистку сточных вод, содержащих сульфаты меди, никеля, железа, с помощью геотехнологий и минералов-барьеров.

### **6.3. Моделирование процессов цементации меди в физико-химических геотехнологиях**

По данным Б.Д. Халезова (2009) цементация на железе является наиболее распространенным способом извлечения меди при небольших масштабах производства из слабо концентрированных сульфатных растворов, что актуально при переработке отходов и руд маломощных месторождений.

Цементация - самопроизвольный электрохимический процесс, заключающийся в восстановлении металла (окислителя), имеющего более положительный электродный потенциал металлом с отрицательным потенциалом [Скорчеллетти, 1973].

Основной реакцией цементации меди является процесс:



Наряду с (6.2) возможны следующие электрохимические реакции:



Эти процессы увеличивают расход железа.

Кроме (6.3, 6.4) вероятны нежелательные реакции и с участием металлической

меди, когда в роли окислителей выступают ионы трехвалентного железа и растворенный кислород:



Процессы (6.5, 6.6) снижают показатели восстановления меди.

Необходимо также учитывать реакцию диспропорционирования с образованием ионов одновалентной меди, коррозию железа под действием кислорода, образование оксидов и гидроксидов железа с пассивацией поверхности металла и др.

Таким образом, важнейшими параметрами процесса можно считать концентрацию серной кислоты, активность растворенного кислорода и ионов трехвалентного железа.

Исследование цементации меди и других возможных процессов в системе «железо -  $\text{CuSO}_4$ » в различных условиях проводилось методом физико-химического моделирования.

Было выполнено исследование:

- химического равновесия взаимодействия железа и раствора  $\text{CuSO}_4$  в зависимости от степени взаимодействия железа ( $\xi$ ) с раствором ( $P=1$  бар,  $T=298$  К), при концентрации серной кислоты 0.01 моль/кг и в закрытой к атмосфере системе. Величину  $\xi$  варьировали от 5 до 2.5, Масса железа составляла  $8.95 \cdot 10^{-5}$  моля, концентрация раствора  $\text{CuSO}_4$  –  $1.59 \cdot 10^{-3}$  моль/кг растворителя, масса раствора – 1.002 кг.
- химического равновесия взаимодействия железа и раствора  $\text{CuSO}_4$  в зависимости от степени открытости системы к атмосфере ( $\xi_1$ ). Величину  $\xi_1$  варьировали от 7 до 1, что соответствовало присутствию в системе от  $10^{-7}$  до 0.1 кг атмосферы. Степень взаимодействия железа  $\xi$  фиксировали равной 3. Остальные параметры соответствовали первой модели. Первая и вторая модели могут описывать не только технологические процессы, но и процессы, идущие длительное время до достижения равновесия, например,

при взаимодействии рудничных вод с различными стальными конструкциями и предметами.

- технологического процесса взаимодействия железа и раствора  $\text{CuSO}_4$  в цементаторе в динамическом режиме. Предполагали, что в каждый последующий момент времени (в относительных единицах) обезмеженный раствор выводился из цементатора, а в реактор поступала свежая порция (1.002 кг) медьсодержащего раствора с концентрацией меди  $1.59 \cdot 10^{-3}$  моль/кг растворителя. За десять временных циклов во взаимодействие вступило  $10^{-3}$  железа от исходной массы 8.95 моля. Рассматривали закрытую к атмосфере систему. Расчеты проведены при  $P=1$  бар и  $T=298$  К [Мазухина и др., 2011а, б].

Результаты моделирования химического равновесия железо – раствор  $\text{CuSO}_4$  в закрытой к атмосфере системе приведены на рисунках 6.15, 6.16. Рисунок 6.15а иллюстрирует изменение величин водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от  $\xi$ . Как видно, с увеличением вступающего во взаимодействия количества железа наблюдается монотонный (в диапазоне значений  $\xi=3.73-3$ ), а затем резкий рост pH. На графике зависимости  $E_h - \xi$  имеется три площадки (рис. 6.15 б), при этом с увеличением степени взаимодействия железа происходит переход от слабо окислительных к восстановительным условиям.

Подобный характер изменения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала связан с составом раствора, твердой и газовой фаз, что наглядно видно на рис.6.16. С увеличением вступающего во взаимодействия количества железа наблюдается резкое снижение концентрации ионов меди в растворе (рис. 6.16а, кривые 1 и 2). Этому моменту отвечает выход на площадку содержания металлической меди в твердой фазе (рис.6.16б, кривая 1). При малых концентрациях меди в растворе величина  $E_h$  смещается в отрицательную область. В отсутствие растворенного кислорода в растворе (система закрыта к атмосфере) в качестве окислителя выступают ионы водорода (рис.6.16а, кривая 3), вызывая коррозию железа. Этому процессу отвечает вторая

площадка на зависимости  $Eh - \xi$ , (рис. 6.15б). При еще большей степени взаимодействия железа концентрация иона водорода резко снижается (рис. 6.16а, кривая 3), что отражается на зависимостях  $pH$  и  $Eh$ . В данном диапазоне устойчивой фазой становится магнетит, содержание которого в системе увеличивается от 0 до  $5.6 \cdot 10^{-3}$  моля (рис. 6.16б, кривая 2). Ионы  $Fe^{2+}$  преобладают в растворе во всем диапазоне рассмотренных значений  $\xi$  (рис. 6.16а, кривая 4), тогда как ионы трехвалентного железа становятся неустойчивыми в растворе при значениях  $4 < \xi < 3$  (рис. 6.16а, кривая 5).

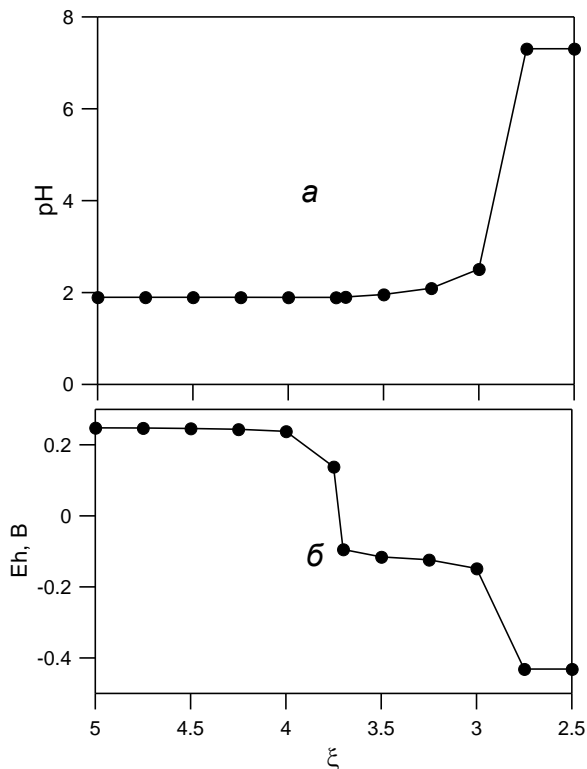


Рисунок 6.15 - Изменение  $pH$  (а) и  $Eh$  (б) закрытой к атмосфере системы  $Fe - CuSO_4$  в зависимости от  $\xi$ .

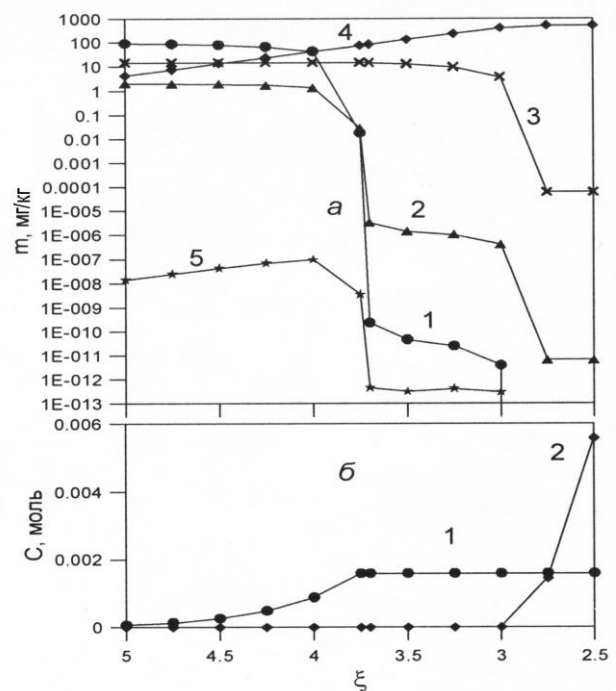


Рисунок 6.16 - Изменение состава раствора (а) и содержания твердых фаз в закрытой к атмосфере системе  $Fe - CuSO_4$  в зависимости от  $\xi$ .  
а) Концентрации: 1 –  $Cu^{2+}$ ; 2 –  $Cu^{+}$ ; 3 –  $H^{+}$ ; 4 –  $Fe^{2+}$ ; 5 –  $Fe^{3+}$ ; б) Содержания: 1 –  $Cu$ ; 2 –  $Fe_3O_4$ .

Данные, полученные с применением второй модели (задачи), представлены на рисунках 6.17, 6.18. Как видно из рис. 6.17а, величина водородного показателя во всех случаях остается в кислой области, после небольшого роста при  $\xi_1=4$  наблюдается ее снижение и далее  $pH$  находится на уровне 1.9 в диапазоне  $\xi_1$  от 3 до 1. Окислительно-восстановительный потенциал при увеличении степени



взаимодействия системы с атмосферой закономерно переходит в положительную область, при этом кривая  $Eh-\xi_1$  имеет S-образную форму (рис. 6.176). При незначительной степени открытости атмосферы ( $\xi_1$  в области 7-5) основным процессом является реакция (6.2). Об этом свидетельствуют стабильные содержание меди в твердой фазе (рис. 6.18б, кривая 1) и концентрации ионов двух- и одновалентной меди в растворе (рис. 6.18а, кривые 1 и 2). При увеличении степени взаимодействия системы с атмосферой окислительно-восстановительный потенциал начинает расти (рис. 6.17а) и содержание восстановленной меди вначале плавно, а затем резко падает до 0 (рис. 6.18б, кривая 1). Одновременно растут содержания ионов двух- и одновалентной меди в растворе (рис. 6.18а, кривые 1 и 2). Однако когда медь исчезает из твердой фазы, концентрация ионов одновалентной меди становится равной 0, так как реакция диспропорционирования становится невозможной (рис. 6.18а, кривая 2). Величина  $Eh$  скачкообразно растет, начиная с  $\xi_1=3.2$ , и достигает значений 1.1 В. В этих условиях железо интенсивно корродирует под действием растворенного кислорода. В твердой фазе появляются оксидные фазы -  $Fe_2O_3$  и  $FeOОН$  (рис. 6.18б, кривые 2 и 3). Видно, что с увеличением степени взаимодействия системы с атмосферой изменяется соотношение концентраций ионов двух- и трехвалентного железа в растворе, в узкой области значений  $\xi_1$  наблюдается резкий рост концентрации  $Fe^{3+}$  и соответственное снижение концентрации  $Fe^{2+}$  (рис. 6.18 б, кривые 4 и 5). Концентрация  $H^+$  в растворе при фиксированной величине  $\xi$  изменяется не так значительно как других ионов во всем диапазоне степеней взаимодействия системы с атмосферой (рис. 6.18б, кривая 3).

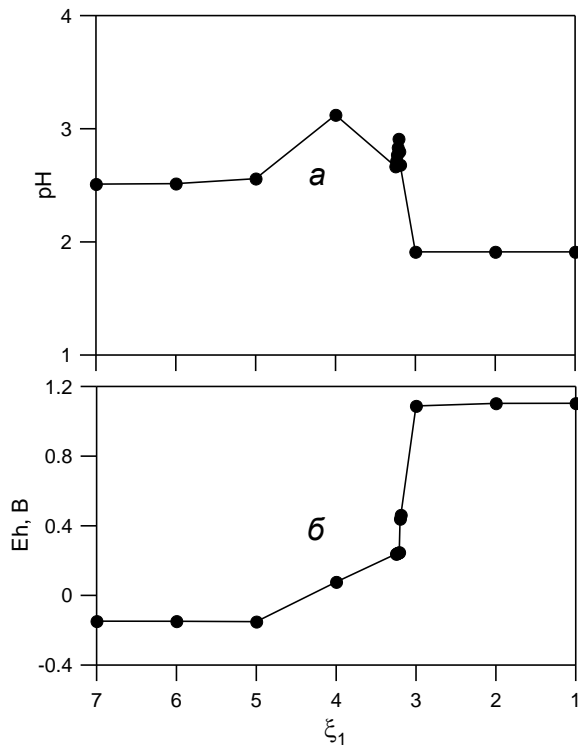


Рисунок 6.17 - Изменение pH (а) и Eh (б) системы Fe – CuSO<sub>4</sub> в зависимости от  $\xi_1$ .

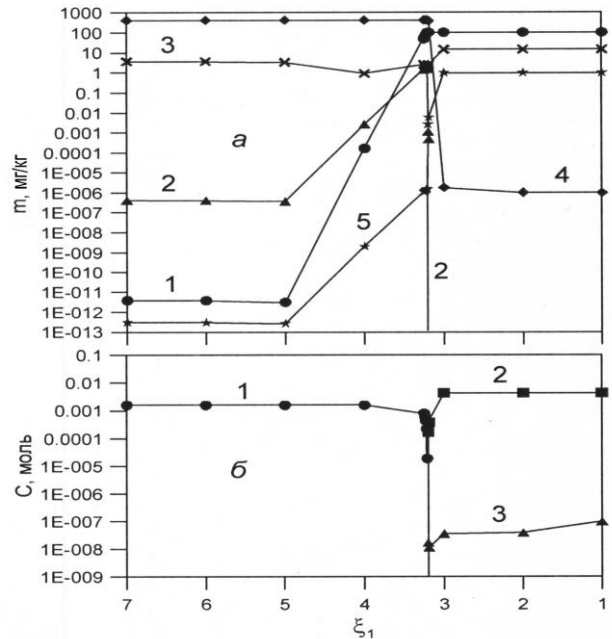


Рисунок 6.18 - Изменение состава раствора (а) и содержания твердых фаз в системе Fe – CuSO<sub>4</sub> в зависимости от  $\xi_1$ .

а) Концентрации ( $m$  – моль/кг): 1 – Cu<sup>2+</sup>; 2 – Cu<sup>+</sup>; 3 – H<sup>+</sup>; 4 – Fe<sup>2+</sup>; 5 – Fe<sup>3+</sup>; б) Содержания ( $C$  – моль): 1 – Cu; 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – FeOOH.

Результаты моделирования взаимодействия железа и раствора CuSO<sub>4</sub> в динамическом режиме показаны на рисунках 6.19, 6.20. Величина pH снижается ко второму временному циклу до 1.8 и далее практически не изменяется (рис. 6.19). Окислительно-восстановительный потенциал в первые четыре цикла слабо растет от -0.15 до -0.10 В, затем повышается в пятом цикле до +0.25 В и далее остается неизменным в течение десяти циклов (рис. 6.19б). В модели задано, что во взаимодействие вступало 10<sup>-3</sup> от исходной массы железа. Поэтому в твердой фазе происходит линейное снижение содержания железа во времени, чему отвечает снижение концентрации ионов Fe<sup>2+</sup> в растворе (рис. 6.20а, линия 4). К четвертому циклу содержание железа в твердой фазе снижается на шесть порядков. В результате перестает накапливаться медь, так как процесс (1) прекращается (рис. 6.20б). В связи с тем, что металлическая медь не выводится из системы, начинают резко расти концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup> (рис. 6.20а,

кривые 1 и 2). Концентрация ионов водорода после роста ко второму циклу остается практически неизменной (рис. 6.19а и 6.20а, кривая 3). Таким образом, начиная с четвертого временного цикла, в системе устанавливается равновесие между металлической медью и ее двух- и одновалентными ионами в растворе.

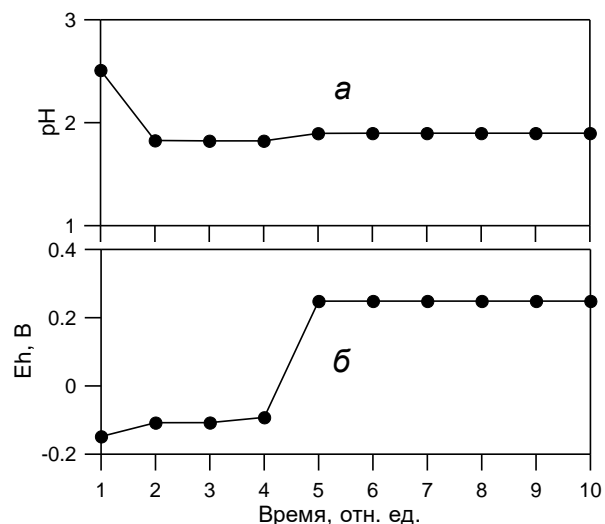


Рисунок 6.19 - Изменение pH (а) и Eh (б) системы Fe – CuSO<sub>4</sub> в динамическом режиме.

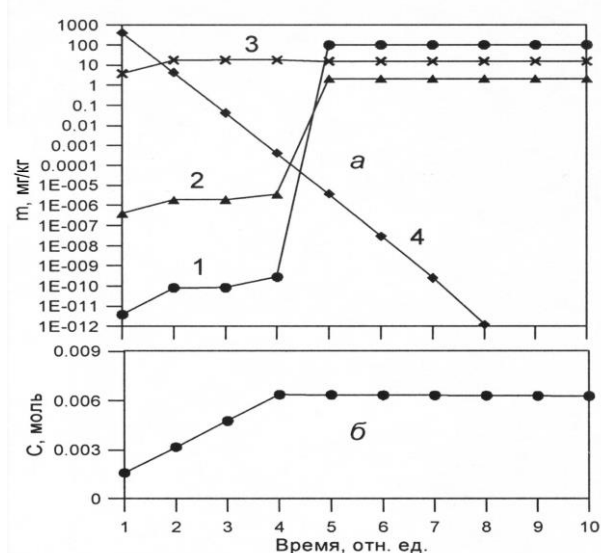


Рисунок 6.20 - Изменение состава раствора (а) и содержания меди (б) в системе Fe – CuSO<sub>4</sub> в зависимости от времени. а) Концентрации (m – моль/кг): 1 – Cu<sup>2+</sup>; 2 – Cu<sup>+</sup>; 3 – H<sup>+</sup>; 4 – Fe<sup>2+</sup>.

Анализ результатов моделирования позволяет сделать вывод, что в равновесной системе «Fe – CuSO<sub>4</sub>» увеличение степени взаимодействия с атмосферой будет отрицательно сказываться на извлечении меди в металлическую фазу. Это связано с появлением растворенного кислорода, который, являясь сильным окислителем, приводит как к растворению меди по реакции (6.5), так и к коррозии железа с образованием ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Ионы трехвалентного железа также снижают извлечение меди по реакции (6.5) и способствуют коррозии железа по реакции (6.4).

На рисунках 6.21. 6.22 представлены результаты моделирования при  $\xi=2.5$ . В этом случае величина pH вначале находится в щелочной области, затем резко снижается до 1.8 (рис. 6.21а). Характер изменения Eh качественно схож с кривой на рис. 6.19б, однако в данном случае за десять циклов окислительно-восстановительный потенциал не выходит в область положительных значений

(рис. 6.21б). При увеличении  $\xi$  за два цикла вся двухвалентная медь из раствора восстанавливается в металлическую фазу, в растворе присутствуют лишь в небольшом количестве ионы  $\text{Cu}^+$  (рис. 6.22а. линии 1, 2). В этих условиях окислителем служат ионы водорода, в системе появляется магнетит (рис. 6.22б, линия 3). К третьему циклу ситуация меняется: в растворе стабильны ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  (рис. 6.22а, линии 1, 2). Концентрация  $\text{H}^+$  растет (рис. 6.22а, линия 3). Резко снижаются концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе (рис. 6.22а, линия 4) и содержание металлического железа в твердой фазе (рис. 6.22б, кривая 2). К окончанию десяти циклов его остается  $5.23 \cdot 10^{-17}$  моля. Содержание металлической меди в системе линейно растет на протяжении всего времени (рис. 6.22б, линия 1).

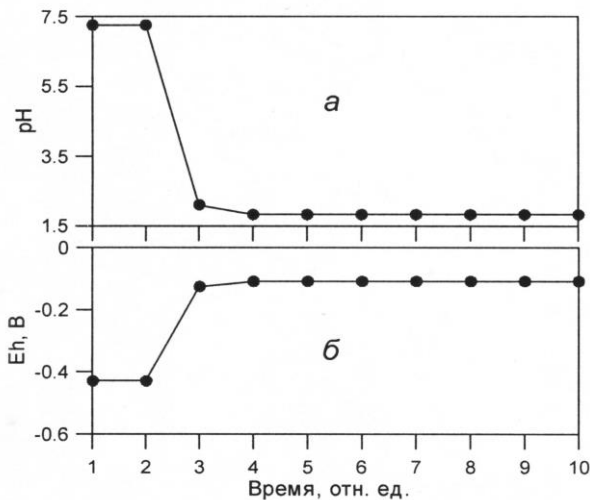


Рисунок 6.21 - Изменение рН (а) и Eh (б) системы Fe –  $\text{CuSO}_4$  в динамическом режиме при  $\xi=2.5$ .

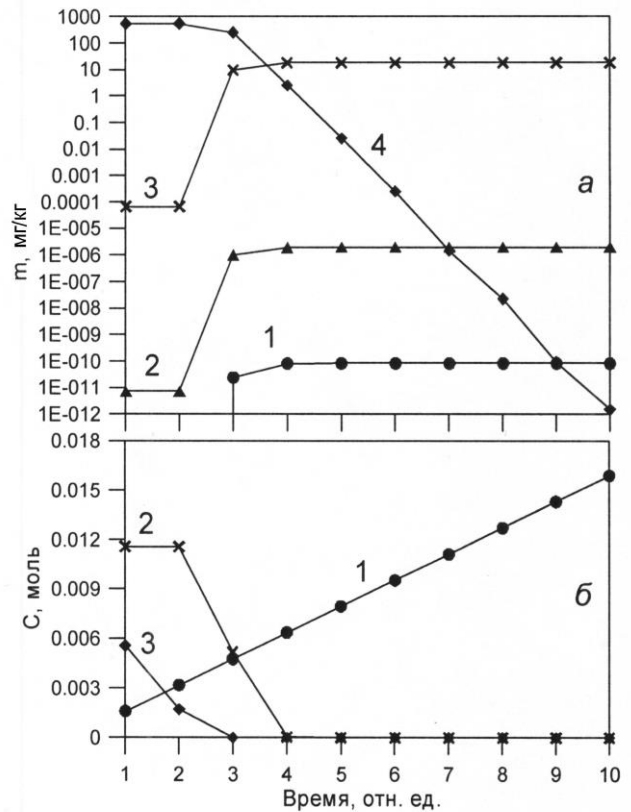


Рисунок 6.22 - Изменение состава раствора (а) и содержания твердых фаз (б) в системе железо – раствор  $\text{CuSO}_4$  в зависимости от времени при  $\xi=2.5$ . а) Концентрации (m – моль/кг): 1 –  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 –  $\text{Cu}^+$ ; 3 –  $\text{H}^+$ ; 4 –  $\text{Fe}^{2+}$ . б) Содержания (C – моль): 1 – Cu; 2 – Fe; 3 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 6.4. Исследование осаждения железа

При моделировании взаимодействия железо- и никельсодержащего раствора с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  рассчитано химическое равновесие раствора содержащего  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ , подкисленного серной кислотой (0.001 моль/кг) в зависимости от степени открытости системы к атмосфере ( $\xi_1$ ) при концентрации металлов  $8.516 \cdot 10^{-3}$  и  $8.953 \cdot 10^{-3}$  моль/кг растворителя соответственно. Масса раствора составляла 1.002 кг. Величину  $\xi_1$  варьировали от 4 до 0. Масса  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  составляла  $9.447 \cdot 10^{-3}$  моля. Расчеты выполнены при  $P=1$  бар и  $T=298$  К.

Результаты моделирования взаимодействия никель- и железосодержащего раствора с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  иллюстрируют рис. 6.23-6.25. В узком диапазоне значений  $\xi_1$  происходит резкое изменение величин pH и Eh раствора: водородный показатель снижается с 6.20 до 3.68 при варьировании  $\xi_1$  от 3.56 до 3.20 (рис. 6.23а), окислительно-восстановительный потенциал синхронно растет и достигает величины 0.38 В (рис. 6.23б). При увеличении степени взаимодействия системы с атмосферой ( $\xi_1=3.5-0$ ) pH не изменяется – 3.22. В то же время величина Eh резко переходит в окислительную область, и уже при  $\xi_1=3.5$  потенциал равен 1.00 В. В этой связи было интересно проследить изменения содержаний твердых фаз в системе в этом узком диапазоне значений  $\xi_1$  (рис. 6.24). Видно, что в системе существенно преобладает  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 6.24, линия 1), в то же время в незначительных количествах присутствуют и никельсодержащие фазы (рис. 6.24, точка 3, линия 4), которые затем исчезают. Кроме того, в твердой фазе находится  $\text{FeOOH}$  (рис. 6.24, линия 2), при этом содержание гидроксида незначительно растет с дальнейшим увеличением степени взаимодействия системы с атмосферой ( $\xi_1=3.5-0$ ). Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  стабильно при изменении  $\xi_1$  и составляет  $4.48 \cdot 10^{-3}$  моля.

Состав раствора в системе известь –  $\text{NiSO}_4$  –  $\text{FeSO}_4$  показан с более широким шагом по  $\xi_1$  (рис. 6.25). В диапазоне  $\xi_1=4-3.5$  наблюдается резкое снижение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и рост концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 6.25, линии 1, 2). Во всем исследованном интервале преобладают ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , их концентрация в растворе

превышает суммарную концентрацию ионов железа на шесть порядков (рис. 6.25, линия 3).

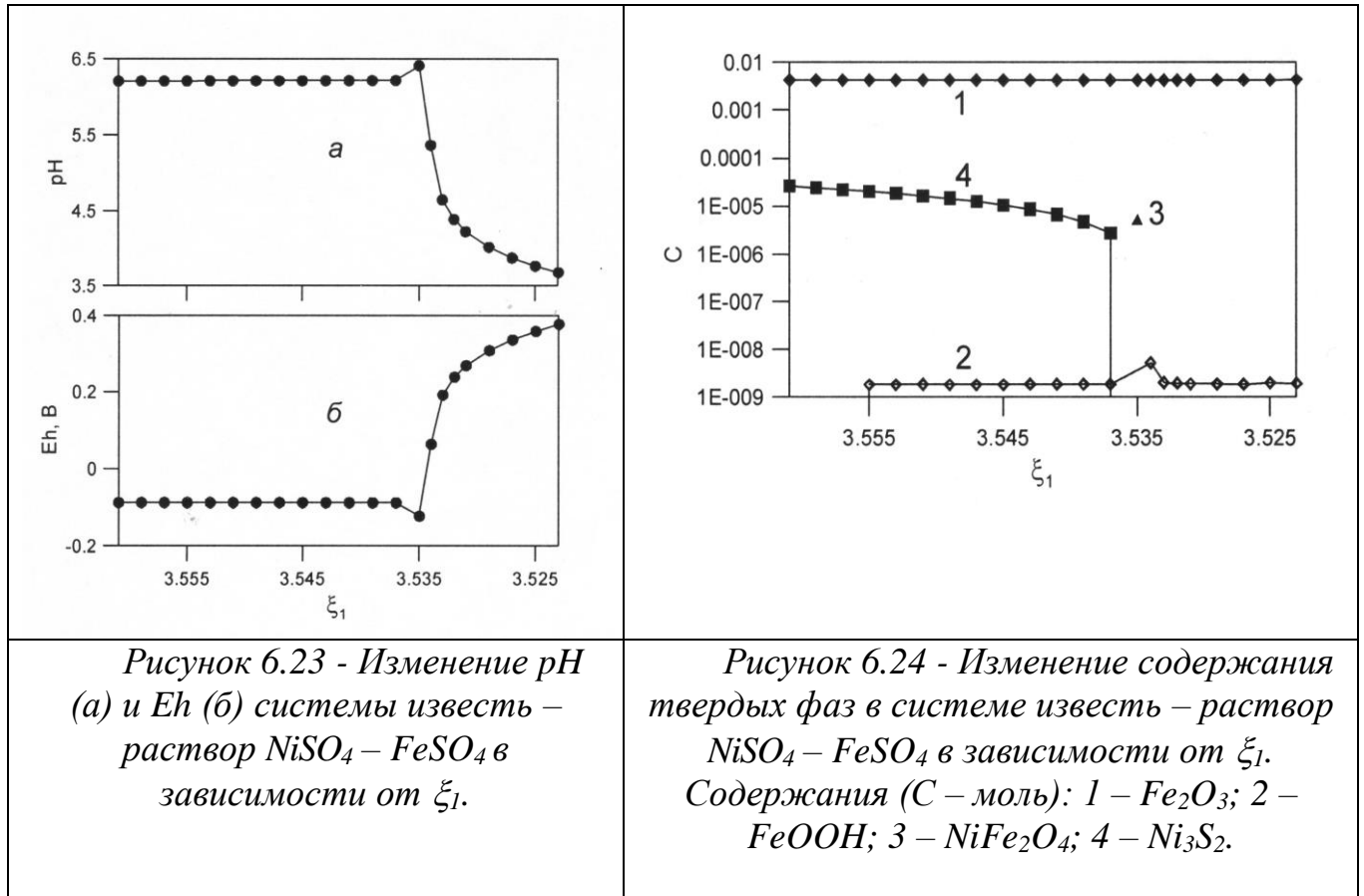


Рисунок 6.23 - Изменение рН (а) и Eh (б) системы известь – раствор  $NiSO_4 - FeSO_4$  в зависимости от  $\xi_1$ .

Рисунок 6.24 - Изменение содержания твердых фаз в системе известь – раствор  $NiSO_4 - FeSO_4$  в зависимости от  $\xi_1$ . Содержания (C – моль): 1 –  $Fe_2O_3$ ; 2 –  $FeOOH$ ; 3 –  $NiFe_2O_4$ ; 4 –  $Ni_3S_2$ .

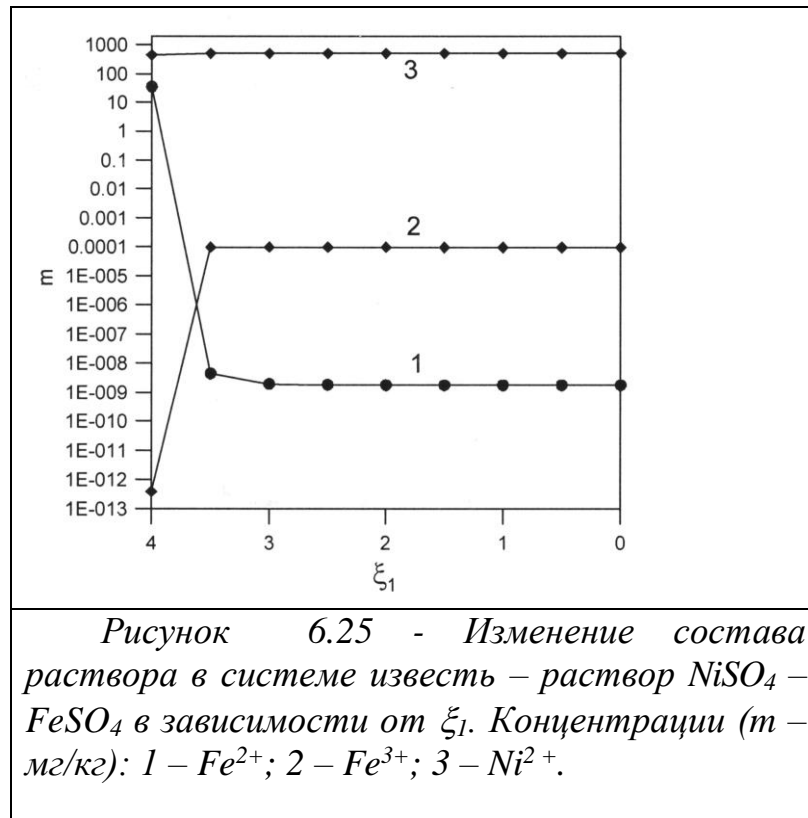


Рисунок 6.25 - Изменение состава раствора в системе известь – раствор  $NiSO_4 - FeSO_4$  в зависимости от  $\xi_1$ . Концентрации (m – мг/кг): 1 –  $Fe^{2+}$ ; 2 –  $Fe^{3+}$ ; 3 –  $Ni^{2+}$ .

## 6.5. Обобщение результатов исследования

Представленные выше результаты использованы в разработке общей схемы процесса переработки сульфидного рудного материала (рис. 6.26).

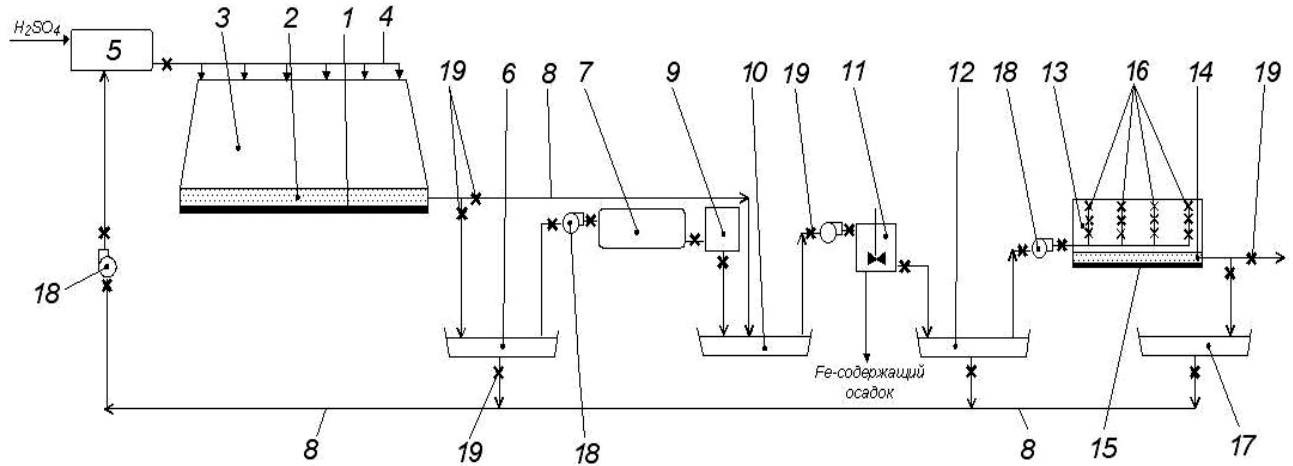


Рисунок 6.26. Схема геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала. Цифрами обозначены: 1, 15 – антифильтрационное основание; 2, 14 – дренажный слой; 3 – выщелачиваемый слой; 4 – устройство орошения; 5 – напорная емкость; 6, 10, 12, 17 – зумпф; 7 – цементатор; 8 – магистральный трубопровод; 9 – накопительная емкость; 11 – реактор; 13 – обогащаемый слой; 16 – перфорированные трубопроводы; 18 – насосы; 19 – запорные вентили.

Рассмотрим основные этапы геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы и железо.

**Формирование металлсодержащего раствора (рис. 6.26, 1-4).** В нижней части сооружения размещают первое антифильтрационное основание 1 из глины или полиэтиленовой пленки для защиты от попадания металлсодержащих растворов в поверхностные и подземные воды. На основание 1 укладывают первый дренажный слой 2, состоящий из дробленых пород, например, вскрышных пород песчаной или гравийной крупности, не содержащих химически активных минералов. На дренажном слое 2 размещают выщелачиваемый слой 3 из некондиционного сульфидного рудного материала: отвальной медно-никелевой руды, гранулированных хвостов обогащения медно-никелевых руд. Присутствующий в рудном материале выщелачиваемого слоя пирротин

используют в качестве минерала-интенсификатора растворения. При использовании в качестве материала выщелачиваемого слоя отвальных медно-никелевых руд их дробят, классифицируют и укладывают послойно от крупных классов внизу к более мелким классам сверху.

Если в качестве некондиционного медно-никелевого рудного материала выщелачиваемого слоя используют гранулированные хвосты обогащения медно-никелевых руд, их предварительно гранулируют до крупности гранул 1-3 см. Активирование выщелачиваемого слоя осуществляют сверху со стороны его входа путем периодического орошения выщелачивающим раствором с использованием перфорированного приспособления 4, соединенного с напорной емкостью 5. В качестве выщелачивающего раствора используют воду или 1-4% серную кислоту.

**Цементация меди** (7, 9). Металлсодержащий раствор из дренажного слоя 2 поступает в первый зумпф 6, в котором при необходимости производят корректировку pH, откуда раствор подается в цементатор 7. В случае недостаточной концентрации меди металлсодержащий раствор из зумпфа 6 подается на вход выщелачиваемого слоя 3 по трубопроводу 8. В емкости 9 цементационная медь отделяется от металлсодержащего раствора, который поступает во второй зумпф 10.

**Осаждение железа.** Из зумпфа 10 металлсодержащий раствор перекачивается в реактор 11, куда подается карбонатит и при перемешивании осуществляется селективное осаждение железа в виде его гидроксида. Полученный железосодержащий осадок отделяют и утилизируют, например, в производстве строительных материалов. Очищенный от железа металлсодержащий раствор поступает в третий зумпф 12, откуда он подается в обогащаемый слой 13, состоящий из слоистых гидросиликатов или смеси активного кремнезема с карбонатитом. В случае низкой концентрации никеля и кобальта металлсодержащий раствор из третьего зумпфа 12 перекачивается на орошение выщелачиваемого слоя 3 по трубопроводу 8.

**Осаждение никеля.** Обогащаемый слой 13 размещают на втором



дренажном слое 14, который располагают на втором антифильтрационном основании 15. Подачу никель-кобальтсодержащего раствора осуществляют снизу вверх через расположенные вертикально в материале обогащаемого слоя 13 перфорированные трубопроводы 16. Отработанный раствор, практически не содержащий никеля и кобальта, поступает во второй дренажный слой 14 и оттуда в четвертый зумпф 17. Из четвертого зумпфа 17 отработанный раствор либо отправляют на сброс, либо на вход выщелачиваемого слоя 3, через емкость 5, где производят корректировку раствора. Участки извлечения меди и осаждения железа соединены друг с другом и выщелачиваемым 3 и обогащаемым 13 слоями посредством трубопроводов 8, снабженных насосами 18 и запорными вентилями 19.

Полученный никель-кобальтовый концентрат направляют на переработку известными гидрометаллургическими способами. После завершения растворения сульфидов отработанный выщелачиваемый слой 3 может быть использован в строительстве в качестве заполнителя или переработан в строительные материалы.

Сущность и преимущества заявляемого подхода могут быть проиллюстрированы следующими примерами.

**Пример 1.** Осуществление геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала в виде забалансовой медно-никелевой руды, содержащей, %: Ni – 0.40, Cu – 0.14, Co – 0.02. Материал измельчают до крупности 10-50 мм. Формируют выщелачиваемый слой, укладывая материал послойно от крупных классов к мелким. Активирование выщелачиваемого слоя ведут сверху 3% серной кислотой. Плотность орошения составляет 20 л/т. Период орошения выщелачиваемого слоя выбирают равным 2 суток. Раствор собирают в первом зумпфе (на схеме б). Концентрации металлов составляют, г/л: Ni – 0.110, Cu – 0.092, Co – 0.003. В связи с низкими концентрациями осуществляют рецикл раствора, направляя его в оборот на активирование выщелачиваемого слоя. После трех циклов оборота раствора концентрации металлов составляют, г/л: Ni – 0.350, Cu – 0.250, Co – 0.021.

Раствор подкисляют до  $pH = 2$  и ведут цементацию меди в течение 20 минут. Извлечение меди составляет 99.2%. Раствор после цементации и отделения меди собирают во втором зумпфе и анализируют. Металлсодержащий раствор содержит, г/л: Ni – 0.35, Cu – 0.002, Co – 0.02. Общая концентрация железа составляет 1.4 г/л.

Далее раствор направляют на осаждение железа. Процесс ведут в течение 5 часов. Соотношение карбонатита и раствора составляет 0.6 г/л, при крупности частиц карбонатита 0.1-0.2 мм. Степень осаждения железа составляет 98%. Металлсодержащий раствор собирают в третьем зумпфе. Концентрации металлов составляют, г/л: Ni – 0.345, Cu – 0.0018, Co – 0.020. Остаточная концентрация железа в растворе равна 0.028 г/л. Раствор направляют на увлажнение обогащаемого слоя. Обогащаемый слой выполняют из слоистых гидросиликатов: серпентинов, хлоритов, измельченных до крупности 0.063-0.10 мм. Степень осаждения металлов составляет, %: Ni – 99.98, Co - 99.99. Оставшаяся в растворе медь осаждается на 99.99%. Отработанный раствор собирают в четвертом зумпфе и перекачивают в емкость для корректировки и подачи на активирование выщелачиваемого слоя. Процесс повторяют до достижения извлечения металлов из выщелачиваемого слоя 75%. Итоговая продолжительность геотехнологической переработки рудного материала составляет 98 суток.

**Пример 2.** Осуществляют геотехнологическую переработку некондиционного сульфидного рудного материала в виде хвостов обогащения медно-никелевых руд, содержащих, %: Ni – 0.181, Cu – 0.074, Co – 0.008.

Хвосты классифицируют и выделяют класс крупности более 0.063 мм. Фракция содержит, %: Ni – 0.19, Cu – 0.08, Co - 0.009. В состав хвостов вводят минерал-интенсификатор растворения - пирротин, в количестве 15%. Для лучшего раскрытия сульфидных зерен продукт предварительно измельчают до менее 0.05 мм. При использовании в качестве связующего портландцемента, взятого в количестве 3%, получают гранулы диаметром 10-30 мм, которые характеризуются прочностью при сжатии 1.0-1.4 МПа.

Формируют выщелачиваемый слой, укладывая материал послойно от крупных классов к мелким. Активирование выщелачиваемого слоя ведут водой. Плотность орошения составляет 30 л/т. Раствор собирают в первом зумпфе. Концентрации металлов составляют, г/л: Ni – 0.150, Cu – 0.110, Co – 0.004. В связи с низкими концентрациями осуществляют рецикл раствора, направляя его в оборот на активирование выщелачиваемого слоя. После четырех циклов оборота раствора концентрации металлов составляют, г/л: Ni – 0.300, Cu – 0.300, Co – 0.020. Раствор подкисляют до pH= 1.8 и ведут цементацию меди в течение 15 минут. Извлечение меди составляет 99.1%.

Раствор после цементации и отделения меди собирают во втором зумпфе и анализируют. Металлсодержащий раствор содержит, г/л: Ni – 0.300, Cu – 0.0027, Co – 0.020. Общая концентрация железа составляет 2.2 г/л. Раствор направляют на осаждение железа. Процесс ведут в течение 6 часов. Соотношение карбоната и раствора составляет 0.7 г/л, при крупности частиц карбоната 0.1-0.2 мм. Степень осаждения железа составляет 99%. Металлсодержащий раствор собирают в третьем зумпфе. Концентрации металлов составляют: Ni – 0.300, Cu – 0.0025, Co - 0.019 г/л. Остаточная концентрация железа в растворе равна 0.022 г/л. Раствор направляют на увлажнение обогащаемого слоя.

Обогащаемый слой выполнен из смеси активного кремнезема и карбоната в соотношении 1:1. Материал измельчают до крупности 0.063-0.10 мм. Степень осаждения металлов составляет, %: Ni – 99.99, Co – 99.99. Оставшаяся в растворе медь осаждается на 99.99%. Отработанный раствор собирают в четвертом зумпфе и перекачивают в емкость для корректировки и подачи на активирование выщелачиваемого слоя. Процесс повторяют до достижения извлечений металлов из выщелачиваемого слоя 70%. Итоговая продолжительность геотехнологической переработки рудного материала составляет 90 суток.

Таким образом, предлагаемый способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала позволяет получить

селективные концентраты меди, а также никеля и кобальта и выделить железо в отдельный концентрат. При длительности переработки рудного материала 90-98 суток, степень извлечения цветных металлов из выщелачиваемого слоя в металлсодержащий раствор составляет 70-75%, а степень извлечения в концентраты цветных металлов равна 99.1-99.99%, железа - 98-99%. Особо подчеркнем, что в переработку вовлекаются некондиционные техногенные продукты. Наличие нескольких контуров рецикла металлсодержащего раствора позволяет обеспечить необходимую чистоту сбросных растворов. Все это повышает эффективность способа и снижает нагрузку на окружающую среду.

### **Выводы.**

На основании лабораторных и компьютерных исследований разработана схема по переработке некондиционного сульфидного материала, направленная на достижение технического результата, заключающегося в повышении эффективности переработки некондиционного сульфидного рудного материала за счет получения селективных концентратов цветных металлов и железа и интенсификации способа при обеспечении высокой степени извлечения металлов. Сущность и преимущества заявляемого подхода проиллюстрированы двумя примерами: 1) геотехнологическая переработка некондиционного сульфидного рудного материала в виде забалансовой медно-никелевой руды и 2) геотехнологическая переработка некондиционного сульфидного рудного материала в виде хвостов обогащения медно-никелевых руд. При этом степень извлечения цветных металлов достигается свыше 90%. Наличие нескольких контуров рецикла металлсодержащего раствора позволяет вовлекать в переработку некондиционные техногенные продукты, обеспечивая необходимую чистоту сбросных растворов. Все это повышает эффективность способа и снижает нагрузку на окружающую среду.

Таким образом, перед технологами и экологами раскрываются широкие перспективы использования местного сырья для очистки технологических сточных вод, создания техногенных руд или водоподготовки для питьевых или технологических целей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований с помощью термодинамического моделирования были предложены решения взаимосвязанных задач геэкологии: формирование природных вод, взаимодействие поверхностных и подземных вод Хибинского массива, влияние хозяйственной деятельности на химическое загрязнение рек и озер, разработка научных основ защиты водных систем от загрязнения.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Термодинамическое моделирование типичных сценариев взаимодействия вода/порода применительно к Хибинскому горному массиву позволило установить причины некондиционности вод, как геохимические особенности исследуемого массива.

2. Показано, что степень взаимодействия вода/порода и температура оказывают основной вклад в изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений рН, увеличению концентраций  $\text{HCO}_3^-$ , F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов.

3. Подземные воды, находящиеся в зоне влияния хвостохранилищ содержат органические соединения, высокие концентрации Ca, Mg, Fe, Mn, F, Cl, Na, P,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , углерода с величиной общей минерализации 28–51 мг/л, тогда как в чистых природных подземных водах минерализация – 7 мг/л. Наличие F, Cl и их соединений с Na, Ca, Mg, Sr, образование органических соединений, переход в раствор  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивают подвижность компонентов, что способствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных соединений ( $\text{MgCH}_3\text{COO}^+$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$ ) может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системах «водный раствор – углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов (Ca, Mg, Na). Вариации Eh в период дождей, при поднятии и опускании грунтовых вод, при окислении органики благоприятно для химического выветривания.

Внесение органических удобрений – фактор, способствующий реконсервации хвостохранилищ за счет перевода элементов в подвижное состояние.

4. Исследования влияния сточных вод горнорудной промышленности на водные объекты в рамках системы «сточные воды – озеро» позволили получить качественную картину функционирования водного объекта в рамках последовательной смены событий – в пространстве и в реальных единицах времени. На примере оз. Большой Вудъявр воссоздан природный состав вод, реконструирован состав сточных вод, поступающих в озеро в конце 1930-х гг., дана оценка гидрохимической обстановке, сложившейся во время экологической катастрофы в озерно-речной системе оз. Большой Вудъявр – р. Юкспорйок. Показано, что с поступлением промышленных сточных вод замедляется изменение химического состава природных вод (основных катионов и анионов, значений pH). Соразмерно поступающим сточным водам накапливается только содержание твердых фаз. В исследуемых условиях (низкие температуры и открытость к атмосфере) значительная часть компонентов сточных вод либо переходит в осадок, либо поступает в газовую фазу.

5. В рамках динамической модели «сточные воды АП – оз. Имандра» исследованы процессы в поверхностных и придонных водах (губа Белая) в период возрастания и снижения объемов производства. Показано, что в результате воздействия сточных вод апатитового производства в водной среде (губа Белая) происходит увеличение концентраций  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2$  в несколько раз по сравнению с природными водами, повышение значений pH, уменьшение концентрации  $\text{O}_2$ , изменение минерального состава донных отложений. Прогноз состояния губы Белая на 10 лет подтвержден современными исследованиями.

6. Впервые теоретически обоснована и предложена методология очистки сточных вод, содержащих медь, железо, никель на искусственных геохимических барьерах: цементация меди из серноокислых растворов на железе, осаждение железа в равновесной системе «известь – раствор  $\text{NiSO}_4\text{--FeSO}_4$ – атмосфера», осаждение никеля с помощью барьера – смеси серпофита и карбонатита, что

может быть использовано как для очистки техногенных вод, так и для формирования техногенных руд в геотехнологиях.

7. Результаты исследований используются на объектах АО Апатит, о чем свидетельствуют документы, представленные в Приложении 1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Авченко О.В., Челноков А.Н., Чудаев О.В. Физико-химическая модель системы «вода - атмосфера - уголь» //Геохимия. - 1999. - № 6. - С. 637-645.
2. Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. - М.: Наука, 2009. - 229 с.
3. Авченко О.В., Чудненко К.В., Вах А.С. Анализ минеральных парагенезисов методом минимизации потенциала Гиббса. – М.: ГЕОС, 2018. 254 с.
4. Алекин О.Л. Основы гидрохимии. - Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1980.- 297 с.
5. Александров Г., Зайцева И., Кобяков К., Лихачев В. Природа и природные ресурсы Мурманской области. - Апатиты, 2005. - 280 с.
6. Алейникова Н.С., Голованов Г.А., Синцова В.М., Желнина А.М. Изыскание и внедрение новых реагентов для флотации апатитонефелиновых руд // Основные проблемы развития комбината «Апатит». - Апатиты: КФАН СССР, 1971.-4.2.- С. 177-182.
7. Арманд А.Д. Развитие рельефа Хибин и прихибинской равнины. - Апатиты: КФАН СССР, 1964.-244 с.
8. Афанасьев А.П. Закономерности формирования кор выветривания и связанных с ними полезных ископаемых на фанерозойском этапе развития Балтийского щита: автореф. дис. ... д-ра г.-м. наук, 1980. - 59 с.
9. Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю., Голубушкин Л.М., Чернов Ю.Г. Химические равновесия в неидеальных системах / под ред. В.С. Юнгмана. - М.: ИВТАН, 1986.-227 с.
10. Базара М., Шегти К. Нелинейное программирование: Теория и алгоритмы. Пер с англ. --М.: Мир, 1982. - 583 с.
11. Балушкина Е.В., Винберг Г.Г. Зависимость между длиной и массой тела планктонных ракообразных // Экспериментальные и полевые исследования биологических основ продуктивности озер. - Л.: Наука, 1979. - С. 58-72.



12. Батлер Дж. Ионные равновесия (математическое описание). Пер. с англ. - Л.: Химия, 1973. — 448 с.
13. Батоян В.В. К исследованию самоочищения поверхностных вод от загрязнения нефтью//Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. М.: Наука. 1981 стр. 128-133
14. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. - М.: Научный мир, 2002. - 184 с.
15. Белов Б.И., Беляев Л.С., Логачев В.Н., Сандимиров В.П. Отбор заданного числа точек, равномерно расположенных в п-мерном кубе // Вопросы построения ЛИСУ развитием ЭЭС. Вып.1. Учет неопределенности исходной информации. - Иркутск: Сиб. энергет. ин-т, 1973. - С. 78-83.
16. Белова Т.П., Рыженко Б.Н., Рябенко А.Е., Черкасова Е.В. Оценка кислотного дренажа на рудных месторождениях // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология 2015, № 5, стр 415-424
17. Беляев Л.С. Решение сложных оптимизационных задач в условиях неопределенности. - Новосибирск: Наука, 1978. - 128 с.
18. Бенеславский С.И. Минералогия бокситов. - М.: Недра, 1974. - 168 с.
19. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. - М.: Гос. изд-во геол. литературы, 1951. - 542 с.
20. Богдашкина, В.И. Экологические аспекты загрязнения водной среды нефтяными углеводородами, пестицидами и фенолами // Экологическая химия водной среды. - М.: Институт химфизики АН СССР, 1988. - С. 62-72.
21. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. - М.: Изд-во МГУ, 1992.-256 с.
22. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамическая модель мобилизации рудных компонентов при образовании Pb-Zn-жильных гидротермальных месторождений//Геохимия. - 1998. - № 2. - С. 166-183.
23. Бородулина Г.С.. Мазухина С.И. Физико-химическое моделирование природных вод уран-ванадиевого месторождения // Геоэкология. - 2002. - № 6. - С. 490-499.

24. Бородулина Г.С. Эколого-геохимические особенности подземных вод Карелии: автореф. дис. ... канд.г.-м. наук. –Санкт-Петербург, 2003.-24 с.
25. Бородулина Г.С., Мазухина С.И. Подземные воды Заонежья / Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2005. - С. 47-54.
26. Бородулина Г.С., Мазухина С.И. Физико-химическое моделирование состава железистых подземных вод // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Апатиты, 14-16 октября 2008 г. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2008. - Ч. 1. - С. 184-188.
27. Бортникова С.Б. Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах (вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы): автореф. дис. ... д-ра г.-м. наук. - Новосибирск, 2001. -48 с.
28. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем / отв. ред. Г.Н. Аношин; Ин-т геологии и минералогии СО РАН. - Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. - 169 с.
29. Бортникова С.Б., Айриянц А.А., Колонии Г.Р., Лазарева Е.В. Геохимия и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа // Геохимия. - 1996. - № 2. - С. 171-185.
30. Брицке. М.Э., Савельева А.Н. Атомно-абсорбционный анализ в металлургии цветных и редких металлов. - М., 1970. - 64 с.
31. Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. - М.: Наука, 1972.-307 с.
32. Бычинский В.А., Диденков Ю.Н., Головных Н.В., Шепелев И.И., Тупицын А.А., Чудненко К.В. Комплексные мероприятия по снижению загрязнения природных вод в районе шламохранилищ глиноземных комбинатов// Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2008, № 3, с. 222-231
33. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: справочник. - Л.: Химия,

1984. - 240 с.

34. Вернадский В.И. История природных вод. - М.: Наука, 2003. - 750 с.
35. Вехов Н.В. Особенности биологии низших ракообразных при длительном загрязнении тундровых водоемов. - Киев: Наук, думка, 1986. – С. 15
36. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры //Геохимия. - 1962. -№ 7.-С. 555-571.
37. Волков И.В., Заличева И.Н., Шустова И.К., Ильмаст Т.Б. Есть ли экологический смысл у системы общегосударственных рыбохозяйственных ПДК //Экология. - 1996. - № 5. - С. 350-354.
38. Воробьев А.Е. Ресурсовоспроизводящие технологии горных отраслей. - М.: МГГУ, 2001.-150 с.
39. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. - М.: МГУ, 1987. - 192 с.
40. Вотинцев К.К., Поповская Г.И. Главнейшие факторы формирования качества воды озера Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и качество вод: тез. докл. на 4-м Всесоюзном совещании. Лиственничное на Байкале. 1977.-С. 137-140.
41. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: справ, изд. / А.Л.Бандман, Г.А.Гудзовский, Л.С.Дубейковская и др.; под ред. В.А.Фролова и др. - Л.: Химия, 1988. - 512 с.
42. Галахов А.В. Химический состав пород Хибинского щелочного массива // ДАН СССР. - 1966. - Т.171, № 5. - С. 1179-1182.
43. Гаррелс Р.М. Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени. - М.: Наука, 1975. - 47 с.
44. Гаррелс Р.М., Крайст И.П. Растворы, минералы, равновесия. - М.: Мир,1968, -368 с.
45. Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. - М.: Мир, 1974. - Т.58.-273 с.
46. Гаськова О. Л. Геохимические особенности и физико-химические параметры гипергенных процессов в зонах техногенеза: автореф. дис. ... д-ра

- г.-м. наук. - Новосибирск, 2005. - 41 с.
47. Гаськова О.Л., Исупов В.П., Владимиров А.Г., Шварцев С.Л., Колпакова М.Н. Термодинамическая модель поведения урана и мышьяка в минерализованном озере Шаазгай-Нуур (Северо- Западная Монголия) // ДАН. – 2015, Т. 465 №2, с. 203- 207.
48. Гаськова О.Л., Страховенко В.Д., Овдина Е.А., Состав рассолов и минеральная зональность донных отложений содовых озер Кулундинской степи (Западная Сибирь) // Геология и геофизика. – 2017. - №10. – С. 1514-1527
49. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода - порода». В 5 т. - Новосибирск: СО РАН, 2005. - Т.1. - 244 с.; 2007. - Т.2. - 389 с.
50. Геохимия окружающей среды / Ю.Е.Саэт, Б.А.Ревич, Е.П.Янин и др. - М.: Недра, 1990. - 335 с.
51. Гинзбург И.И. Вопросы энергетики реакций процессов выветривания некоторых алюмосиликатов / Кора выветривания. Вып. 5. - М.: Изд-во АН СССР. 1963а.-С. 87-119.
52. Гинзбург И.И. Типы древних кор выветривания, формы их проявления и их классификация // Кора выветривания. Вып. 6. - М.: Изд-во АН СССР, 1963б. - С. 71 -102.
53. Гинзбург Л.И., Кременецкий А.А., Зангиева Т.Д., Майорова О.А., Менчинская О.В., Шатов В.В. Экологические последствия деятельности горнорудных комплексов (на примере Орловского Та-Nb-месторождения) // Прикладная геохимия. - 2001. - Вып.2. - С. 364-382.
54. Гидрология СССР, том XXVII, Мурманская область и Карельская АССР. Северо-Западное территориальное геологическое управление. Тематическая комплексная экспедиция. М., Изд-во «Недра», 1971. 295 стр (С. 229)
55. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. - М.: Наука, 1988. - 288 с.
56. Голованов Г.А. Флотация кольских апатитсодержащих руд. - М.: Химия. 1976. - 216 с.
57. Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В.

- Моделирование и сокращение потерь фторсодержащих компонентов в производстве алюминия // Химическая технология, 2016, № 2. С. 65-73.
58. Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В., Шепелев И.И. Повышение эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве // Известия вузов. Цветная металлургия, 2017, № 3, с. 45-55.
59. Горбунов Г.И., Бельков И.В., Макиевский С.И. и др. Минеральные месторождения Кольского полуострова. - Л.: Наука, 1981. - 272 с.
60. Государственный стандарт Российской Федерации. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. Издание официальное. ГОССТАНДАРТ РОССИИ (ГОСТ Р 51309-99); 2000-07-01. - М., 2000.
61. Грамм-Осипова В.Н., Оболочкова Э.Н. Моделирование главных компонентов основного солевого состава речной воды // Метеорология и гидрология. - 2000. - № 7. - С. 80-87.
62. Губарев В.С. XXI век. Рассвет. Судьба ученых и науки России. - М: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. - С. 266.
63. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Термодинамический расчет идеальной и неидеальной детонации //Физика горения и взрыва. - 1987.-Т. 23, №4.-С. 75-87.
64. Губин С.А., Михалкин В.Н., Одинцов В.В и др. Расчет параметров и состава продуктов детонации низкоплотных смесей различного агрегатного состояния // Хим.физ. - 1983.-№3.-С. 422-427.
65. Гудков А. В., Каменский И. Л., Мелихова Г. С., Скиба В. И, Токарев И. В., Толстихин И. Н. Тритий–гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область) //Геохимия.- 2014.- № 5.- С. 1-8.
66. Гудков А. В., Мазухина С.И., Иванов С. В. Геохимическая оценка подземных вод Хибинского массива горных пород//Труды IV

Всероссийской научной конференции с международным участием, Москва, ИВП РАН, 2015, С. 360-362

67. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. В 4 т. / под. ред. В.П.Глушко. - М.: Наука, 1965. - Т. 1. - 496 с.
68. Данилов-Данильян В.И. Дефицит пресной воды и мировой рынок // Водные ресурсы. - 2005. - Т.32, №5. - С. 625-633.
69. Даувальтер В.А., Канищев А.А. Геоэкологическая обстановка водоемов в зоне влияния ГМК "Печенганикель" //Вестник Мурманского государственного технического университета.-2008.-№ 11, вып.3.-С. 398-406.
70. Денисов Д.Б. Изменения комплексов диатомовых водорослей под влиянием природных и антропогенных факторов в озерно-речных системах Хибинского горного массива (Кольский полуостров): автореф. дис. ... канд. биол. наук. - СПб.: Ин-т Озероведения РАН, 2005. - 27 с.
71. Денисов Д.Б. Изменение гидрохимического состава и диатомовой флоры донных отложений в зоне воздействия горнорудного производства (Кольский полуостров) // Водные ресурсы. - 2007. - Т. 14, № 6. - С. 719-730.
72. Денисов Д.Б., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Каган Л.Я. Долговременные изменения состояния субарктических водоемов в условиях антропогенной нагрузки (по данным диатомового анализа) // Биология внутренних вод. - 2006. - № 1. - С. 24-30.
73. Детковская В.А., Карпов И.К. О выпуклости приведенного изобарно-изотермического потенциала мультисистем с асимметричной шкалой отсчета термодинамических характеристик индивидуальных веществ // Математические вопросы химической термодинамики. - Новосибирск, 1984. - С. 4-7.
74. Детковская В.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Минимизация потенциала Гиббса гетерогенных мультисистем с учетом двусторонних ограничений на зависимые компоненты методом внутренних точек // Физико-химические модели в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 43-51.

75. Диатомовый анализ. - Л.: Изд-во Госгеолитиздат, 1949. - Кн.1. - 240 с.
76. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. В 2 т.; пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - Т.2. - 620 с.
77. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. - М.: Мир, 1966. - Т.4. - 482 с.
78. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит - уртитах горы Юкспор Хибинского массива. - М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. - 167 с.
79. Дорфман М.Д., Горощенко Я.Г., Сикорская Э.К., Дорфман А.М. О взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа // Геохимия. - 1967. - № 7. - С. 786-795.
80. Дроздовская А.А. Физико-химическое моделирование на ЭВМ процессов эволюции состава атмосферы в истории Земли // Докл. АН СССР. - 1983а. - Т. 273, № 1. - С. 193-196.
81. Дроздовская А.А. Физико-химическое моделирование на ЭВМ процессов эволюции океана в истории Земли// Докл. АН СССР. - 1983б. - Т. 273, №2.-С. 449-452.
82. Дроздовская А.А. Эволюция химического осадкообразования в истории развития океана // Докл. АН СССР. - 1983в. - Т.273, № 3. - С. 449-452.
83. Дроздовская А.А. Эволюция океана и атмосферы в геологической истории Земли. - Киев: Наук, думка, 1990. - 208 с.
84. Дронов В.Н. О механизмах проникновения нефти в глубинные морские воды // Вероятностный анализ и моделирование океанических процессов. - Л.: Гидрометеиздат, 1984.-С. 151-159.
85. Дудкин О.Б. Гигантские концентрации фосфора в Хибинах // Геология рудных месторождений. - 1993. - Т.35, № 3. - С. 195-201.
86. Дудкин О.Б. Технологическая минералогия комплексного сырья на примере месторождении щелочных плутонов. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1996. - 134 с.
87. Дудкин О.Б., Мазухина С.И. Гипергенные процессы как основа технологических разработок по консервации песков хвостохранилищ //

- Обогащение руд. - 2001.-№4.-С. 36.
88. Дудкин О.Б., Мазухина С.И. Угледородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах хибинского массива // Докл. РАН. - 2001. - Л. 380, №4.-С. 532-535.
89. Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Померанцева Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. - Л.: Наука, 1964. - 235 с.
90. Евдокимова Г.А., Переверзев В.Н., Зенкова И.В., Корнейкова М.В., Редькина В.В. Эволюция техногенных ландшафтов (на примере отходов апатитовой промышленности). - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2010. - 146 с.
91. Елпатьевский И.В. Горнопромышленный комплекс как источник загрязнения // Прикладная геохимия. - 2001. - Вып.2. - С. 383-388.
92. Жижаяев А.М., Брагин В.И., Михайлов А.Г. Осаждение меди с использованием природных карбонатов кальция // Обогащение руд. - 2001. - № 5. - С. 13-17.
93. Зверева В.П. Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока / В.П. Зверева. - Владивосток: Дальнаука, 2008. - 166 с.
94. Зверева, В. П. Оценка воздействия техногенных вод Кавалеровского и Дальнегорского горнорудных районов приморского края на гидросферу / В. П. Зверева, Л. Т. Крупская, А. М. Костина // Экологическая химия. – 2016. Вып. 25, № 1, – С. 38-46.
95. Зверева В.П. , Пятаков, А.М. Физико-химическое моделирование процессов окисления сульфидов на хвостохранилищах Кавалеровского района и их влияние на гидросферу (Приморский край) // Экологическая химия. - Т. 25. – номер 4. - 2016. - С. 241-248.
96. Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б., Калабин Г.В. Экспериментальное моделирование взаимодействия водных растворов с минеральными составляющими хвостов обогащения апатитонепелиновых руд Хибинского месторождения //Геозкология. - 1999. - № 2. - С. 117-137.
97. Зуховицкий С.И., Авдеева Л.И. Линейное и выпуклое программирование. -



- М.: Наука, 1967.-460 с.
98. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: справочник. В 6 кн. / под ред. Э.К.Буренкова. - М.: Недра, 1994. - Кн. 1: 5-элементы. - 304 с.
99. Иванов В.В., Юшко-Захарова О.Е. Экогеохимия редких элементов // Разведка и охрана недр. - 1993. - № 3. - С. 24-27.
100. Иванов В.В., Кочетков М.В., Морозов В.И., Головин А.А., Волков С.И. Научные основы и направления экологической геохимии в XXI веке // Прикладная геохимия. - 2001. - Вып.2. - С. 25-50.
101. Иванова Т.Н., Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Поляков К.И. Ийолит-уртиты Хибинского массива. - Л.: Наука. 1970. - 180 с.
102. Икорский С.В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). - Л.: Наука, 1967. - 120 с.
103. Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. - СПб.: Наука, 1992. - 179 с.
104. Икорский С.В., Фаныгин А.С. О зональном распределении углеводородных газов в апатитовом месторождении Олений ручей // ДАН. - 1986. Т.290, №3.- 0.683-686.
105. Информационный отчет по ведению мониторинга вод в районе деятельности ОАО «Апатит» в 2000-2001 гг. / ответствен, исполн.: С.Д.Заозерская. - Апатиты, 2002. № 5759.
106. Заиканов В.Г. Геоэкологическая оценка территорий//В.Г. Заиканов, Т.Б. Минакова;[отв. Ред. В.И. Осипов]; Ин-т геоэкологии РАН.-М.: Наука, 2005.- 319 с.
107. Казанский Ю.П. Введение в теорию осадконакопления. - Новосибирск: СО АН СССР, 1983.-220 с.
108. Казьмин Л.А., Халиуллина О.А., Карпов И.К. Алгоритмы и программы // Всесоюзн. науч.-техн. информац. бюл. 11001353..- 1975. - № 3. - С. 18-19.
109. Калабин Г.В., Мазухина С.И., Малиновский Д.Н., Сандимиров С.С. Исследование процессов выветривания минеральных отходов добычи и переработки апатитонефелиновых руд // Геоэкология. - 2000. - № 1. - С. 85-90.

110. Калабин Г.В. Кольский горно-металлургический комплекс и окружающая среда //1 Цветные металлы. - 2000. - № 10. - С. 75-80.
111. Калинин В.Т., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Пути снижения отрицательного влияния сульфидсодержащих отходов // Геоэкология. - 2002. - № 5. - С. 425-435.
112. Калинин В.Т., Макаров В.Н., Мазухина С.И., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Моделирование гипергенных процессов в отходах обогащения сульфидных медно-никелевых руд // Север-2003. Проблемы и решения. - Апатиты: КНЦ РАН, 2004, -С. 119-123.
113. Калинин В.Т., Макаров В.Н., Мазухина С.И., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд //Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №4. С.515-519.
114. Калинин В. Т., Мазухина С. И., Маслобоев В. А., Чудненко К. В., Максимова В. В. Особенности взаимодействия нефть-вода в морских и пресных водах // ДАН, -2013, том 449, № 5, стр. 535–538
115. Калинин В.Т., Мазухина С.И., Максимова В.В., Маслобоев В.А., Чудненко К.В. Физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива //ДАН. 2014, т. 458, № 5 , стр. 551-554
116. Каныгина Л.В. Гидробиологическое и гидрохимическое исследование озер Большой и Малый Вудьявр // Кольская научно-исследовательская база. Гидроэнергетическая группа. Фонд 1. Опись 2. Ед. хр. 14, № 1051939. 1940. - 206 л.
117. Карлович И.А. Геоэкология: Учебник для высшей школы.-М.: Академический Проект: Альма Матер, 2005.- 512 с.
118. Карпов И.К. Локальный принцип и алгоритмы расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем // Докл. АН СССР. - 1972а. - Т.205, № 1. - С. 209-212.
119. Карпов И.К. Расчет химических равновесий в открытых системах методом

- численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского // Докл. АН СССР.- 19726.-Т.205, №5.-С. 1221-1224.
120. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1981.-247 с.
121. Карпов И.К., Детковская В.А. Некоторые теоретические вопросы физико-химического моделирования на ЭВМ методами математического программирования // Математические вопросы химической термодинамики. - Новосибирск: Наука, 1984. - С. 7-15.
122. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. - М.: Недра, 1976. - 256 с.
123. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. - Иркутск, 1971.-385 с.
124. Карпов И.К., Чудненко К.В., Другов Г.М. Термодинамика открытых систем: феноменология Д.С. Коржинского и моделирование на ЭВМ // Геология и геофизика. - 1991. -№ 11. -С. 13-19.
125. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кашик С.А. Определение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования нитрат-иона по физико-химической модели озера Байкал // ДАН. - 1996а. - Т.346, № 3. - С. 383-386.
126. Карпов И.К., Чудненко К.В., Артименко В.А, Бычинский В.А. Термодинамическое моделирование методом выпуклого программирования в условиях неопределенности. - Иркутск: Ин-т геохимии, 1996б. - 98 с.
127. Карпов И.К., Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Бычинский В.А. Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпitherмальных золото-серебряных месторождениях северо-востока России //Геология и геофизика. -2001б. - Т.42, № 3. - С. 393-408.
128. Карпов И.К., Чудненко К.В., Артименко В.А, Бычинский В.А., Кулик Д.А. Термодинамическое моделирование геологических систем методом выпуклого программирования в условиях неопределенности // Геология и геофизика. -

1999. - Т.40, № 7. - С. 971 -988.
129. Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А., Авченко О.В., Бычинский В.А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования//Геохимия. - 2001а. - № 11.-С. 1207-1219.
130. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А и др. Минимизация свободных энергий при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. - 1995. - Т.36, № 4. - С. 3-21.
131. Касикова Н.И., Касиков А.Г., Маслова М.В. О возможности совместной утилизации отработанных ванадиевых катализаторов и отходящих сернистых газов // Цветные металлы. - 1999. - № 8. - С. 37-39.
132. Кашик С.А. Формирование минеральной зональности в корях выветривания. - Новосибирск: Наука, 1989. - 161 с.
133. Кашик С.А., Акулов Н.И. Рецензия на монографию «Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода - порода» // Геология и геофизика. — 2009. - Т.50, №1.-С. 88-89.
134. Кашик С.А., Карпов И.К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. - Новосибирск: Наука,-1978. - 151 с.
135. Кашик С.А., Карпов И.К. Эволюция процессов выветривания в докембрии и фанерозое // Проблемы теории образования коры выветривания и экзогенные месторождения. - М.: Наука, 1980. - С. 51 -61.
136. Кашик С.А., Карпов И.К. Формирование минеральной зональности при различных режимах протекания процессов выветривания // Физико-химические модели в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1988.-С. 160-177.
137. Кашик С.А., Мазиллов В.Н. Физико-химические модели новейших процессов выветривания. - Новосибирск: Наука, 1987. - 92 с.
138. Кашик С.А., Мазиллов В.Н. Равновесная физико-химическая модель байкальской воды // Докл. РАН. - 1991. - Т.316, № 4. - С. 966-969.
139. Кашик С.А., Карпов И.К., Мазиллов В.Н. Модель физико-химического вещества в Байкале. Возможный механизм//Докл. РАН.- 1993.-Т.328, №6.-С. 731-734.

140. Кашик С.А., Карпов И.К., Ломоносов И.С., Мазиллов В.Н. Химический состав взвеси в озере Байкал по данным физико-химического моделирования // Докл. РАН. -1994. -Т.335, № 3. - С. 359-360.
141. Кириллов М.В., Бортникова С.Б., Гаськова О.Л. Аутигенное золото в лежалых хвостах цианирования золото-сульфидно-кварцевых руд (Комсомольский ЗИЗ, Кемеровская область) // ДАН, - 2018. - Т. 481. - № 6. – С. 79-82.
142. Когарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б. Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // Докл. АН СССР. - 1983. - Т.268, № 4. - С. 970-972.
143. Колотов Б.А., Соломин Г.А., Рубейкин В.З., Демидов В.В., Калугин Д.Е., Миначева Л.И. Гидрогеохимические процессы как основа взаимодействия геологических тел, подверженных антропогенезу, и окружающей среды (на примере сульфидных отвалов) // Прикладная геохимия. - 2001. - Вып.2. - С. 70-98.
144. Кононова М.М., Александрова И.В., Титова Н.А. Разложение силикатов органическими веществами почвы //Почвоведение. - 1964. -№ 10. - С. 1-12.
145. Константинов А.С. Общая гидробиология: учебник для университетов. - М: Высшая школа, 1972.-472 с.
146. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 184 с.
147. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. - М.: Наука, - 110 с.
148. Копейкин В.А. Поведение марганца в процессе выветривания // Докл. АН СССР. - 1982а. - Т.263, № 2. - С. 444-447.
149. Копейкин В.А. Поведение железа в профиле выветривания // Докл. АН СССР. - 1982б.-Т.267, № 1С. 207-211.
150. Копейкин В.А. Физико-химическая модель латеритного процесса // Физико-химические модели в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1988. - С.61-80.
151. Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и др.

- Минералогия Хибинского массива (магматизм и постмагматические преобразования). - М.: Наука, 1978а. - Т.1. - 228 с.
152. Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и др. Минералогия Хибинского массива (минералы). - М.: Наука, 1978б. - Т.2. - 585 с.
153. Кочеткова Н.В., Топтыгина Г.М., Карпов И.К., Кренев В.А. Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование гидрометаллургических процессов переработки сложного полиметаллического сырья //Металлургия цветных и редких металлов: сб. научных трудов Российско-индийского симпозиума. - М.: Наука, 2002. - 345 с.
154. Крайнов С.Р. Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении подземных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США //Геохимия. - 1993.-№ 5.-С. 685-695.
155. Крайнов С.Р. Геохимические модели прогноза формирования качества подземных вод (обзор возможностей и ограничений) // Водные ресурсы. - 1999. - Т.26, № 3. - С. 322-324.
156. Крайнов С.Р., Закутин В.П. Геохимическая типизация загрязненных подземных вод// Советская геология. - 1991. -№ 11. - С. 78-87.
157. Крайнов С.Р., Закутин В.П. Геохимико-экологическое состояние подземных вод России (причины и тенденции изменения химического состава подземных вод) // Геохимия. - 1994. - № 3. - С. 312-329.
158. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Моделирование геохимических процессов в системе гранит/вода с летучими анионогенными (Cl, S, C) компонентами в связи с дискуссионными вопросами геохимии термальных подземных вод // Геохимия. - 1996. - № 3. - С. 228-241.
159. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Анализ разрешающих возможностей прогнозных моделей техногенных изменений химического состава подземных вод, их оптимальное геохимическое содержание //Геохимия. - 2000. - № 7. - С. 691 -703.

160. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. - М.: Недра, 1980.-285 с.
161. Крайнов С.Р., Белоусова А.П., Рыженко Б.Н. Геохимические системы формирования высококарбонатных щелочных подземных вод в верхних водоносных горизонтах//Геохимия. - 2001.-№ 12.-С. 1251-1264.
162. Крайнов С.Р., Матвеева Л.И., Рыженко Б.Н. Геохимические особенности эволюции поровых вод с их участием в стратиформном рудообразовании // Геохимия. - 1984. - № 8. - С. 1155-1 169.
163. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Соломин Г.А. Физико-химическое компьютерное моделирование качества подземных вод: фундаментальные основы. Фтороносные воды // Геохимия. - 2004. - № 3. - С. 319-331.
164. Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В. и др. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. - М.: Недра, 1988. - 254 с.
165. Красинцева В.В., Гричук Д.В., Романова Г.И. и др. Процессы миграции и формы нахождения химических элементов в поровых водах донных отложений Ивановского водохранилища//Геохимия.- 1982.-№ 9.- 1342-1354.
166. Кременецкая И.П. Утилизация и обезвреживание отходов обогащения сульфидных медно-никелевых руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Апатиты, 2003.-25 с.
167. Кривдик С.Г., Нивин В.А., Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Калиниченко А.М., Загнитко В.Н., Дубина А.В. Углеводороды и другие летучие компоненты в щелочных породах Украинского щита и Кольского полуострова // Геохимия. - 2007. -№ 3. - С. 307-332.
168. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. - М.: Высш.шк., 1991.- 320 с.
169. Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп-фаз//Геохимия. - 1992.-№ 6.-С. 858-879.
170. Кухаренко А.А., Ильинский Г.А., Иванова Т.Н. и др. Кларки Хибинского щелочного массива // Зап. Всесоюз. минер, об-ва. — 1968. — 4.97, вып. 2. - С.

133-148.

171. Лащук В.В. Долговечность облицовочного камня Кольского полуострова. - Апатиты: КНЦ РАН, 1996. - 139 с.
172. Лащук В.В., Мельник Н.А., Нестеров Д.П., Нестерова А.А., Усачева Т.Т. Комплексная геоэкологическая характеристика отходов обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений // Геоэкологические проблемы переработки природного и техногенного сырья. - Апатиты: Вектор, 2007. - С. 78-95.
173. Левина В.А., Бычинский В.А., Пройдакова О.А., Астраханцева О.Ю., Павлова Л.А. Химический состав и термодинамические свойства створок диатомовых применительно к процессам осаждения - растворения биогенного кремнезема в озере Байкал//Геохимия и геофизика.-2001.-Т.42, № 1-2.-С. 319-329.
174. Леонов А.В., Пищальник В.М. Анализ условий трансформации нефтяных углеводородов в морских водах и моделирование процесса в заливе Анива // Водные ресурсы. - 2005. - Т.32, № 6. - С. 712-726.
175. Леонова Г.А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов: автореф. дис.... д-ра г.-м. наук. - Новосибирск, 2009. - 45 с.
176. Леонова Г.А., Богуш А.А., Бычинский В.А., Бобров В.А. Оценка биодоступности и потенциальной опасности химических форм тяжелых металлов в экосистеме озера Большое Яровое (Алтайский край) // Экологическая химия. – 2007а. - Т. 16, №1. - С. 18-28.
177. Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А., Бычинский В.А. Геохимическая характеристика современного состояния соляных озер Алтайского края // Геохимия. – 2007б. - № 10. - С. 1114-1128.
178. Леонова Г.А. Богуш А.А., Бобров В.А., Бадмаев Ж.О., Корнеева Т.В. Химические формы тяжелых металлов в рапе соляного озера Большое Яровое, оценка их биодоступности и экологической опасности//Экология промышленного производства. -2006. - Т. 14, №5. -С.453-465.



179. Лиманцева, О. А., Рыженко, Б. Н., Черкасова Е. В. Прогноз влияния кислотного дренажа на изменение гидрогеохимической обстановки в районах сульфидсодержащих месторождений//Геохимия 2015. № 10, С. 945-960.
180. Лиманцева, О. А., Рыженко, Б. Н., Черкасова Е. В. Моделирование гидрогеохимических процессов на Усинском месторождении марганцевых руд для оценки экологической опасности при разработке//Геозкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология.2018, № 4, С. 75-85.
181. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. -270 с.
182. Лисицина Н.А. К вопросу о генезисе гиббсита в слабоизмененных породах //Докл. АН СССР.- 1966.-Т.168, № 6. - С. 1284-1287.
183. Лобковский Л.И. Левченко Д.Г., Леонов А.В., Амбросимов А.К. Геоэкологический мониторинг морских нефтегазовых акваторий М.: Наука, 2005.-326 с.
184. Лозовик П.А., Дубровина Л.В. Влияние соотношения катионов и минерализации воды на токсичность ионов калия // Экологическая химия. - 1998. - Т. 7, № 4. - С.243-249.
185. Ломтадзе В.Д. Инженерная геология: инженерная петрология. - Л.: Недра, - 528 с.
186. Лысенко А. И. Оценка экологического состояния горнопромышленных техногенных систем оловосульфидных и полиметаллических месторождений Дальнегорского района Дальнего востока методом физико-химического моделирования в интервале температур от 0 до +45 °С: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Владивосток, 2018.-21 с.
187. Льюс Р.Д., Райфа Х. Игры и решения.-М.: Изд. иностр. лит-ры, 1961.- 642 с..
188. Макаров В.Н., Усачева Т.Т. Инженерная геология. Лабораторный практикум. - Мурманск: МГТУ, 2002. - 35 с.
189. Макаров В.Н., Крсменецкая И.П., Мазухина С.И. Сорбция меди и никеля кальцитом и сунгулитом: сб. науч. докл. VII Международной конференции «Экология и развитие Северо-Запада России», 2-7 августа 2002 г.

- Международная академия наук экологии, безопасности человека и природы. - СПб., 2002. - С. 315-321.
190. Макаров В.Н., Мазухина С.И., Кременецкая И.П. Математическое моделирование процессов взаимодействия медь- и никельсодержащих растворов с карбонатом кальция // International Section Mathematical Methods in Geology, October 4-8, 1999, Prague.-МВ11.-бл.
191. Макаров В.Н., Мазухина С.И., Макаров Д.В., Васильева Т.Н. Экспериментальное и термодинамическое исследование взаимодействия доломита с растворами сульфата железа(II) // Геохимия. - 2001. - № 6. - С. 683-688.
192. Макаров В.Н., Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Кременецкая И.П. Взаимодействие природных серпентинов с разбавленными сульфатными растворами, содержащими ионы никеля // ЖНХ. 2005-Т.50. №9.-С. 1418-1429.
193. Макаров В.Н., Мазухина С.И., Васильева Т.Н., Кременецкая И.П., Корытная О.П. Оптимизация очистки природных вод от ионов никеля и меди с помощью карбонатной муки//ЖПХ.-2001.-Т.74, вып. 12.-С. 1985-1990.
194. Макаров В.Н., Мазухина С.И., Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Кременецкая И.П. Применение кальцита и доломита для очистки технологических растворов от тяжелых металлов и железа // ЖНХ. - 2001. - Т.46, № 11. - С. 1813-1821.
195. Макаров В.Н., Лащук В.В., Макаров Д.В., Алканцева А.А., Нестеров Д.П., Фарвазова Е.Р., Павлов В.В. Инженерно-геологическое исследование африкандского сульфидсодержащего хвостохранилища // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы: сб. трудов научной конференции 1 апреля 2003 г. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2003. - С. 80-81.
196. Макаров Д.В., Макаров В.Н., Васильева Т.Н., Фарвазова Е.Р. Изменение содержания Ni, Cu, Co, Fe, Mg в хвостах обогащения медно-никелевых руд в процессе их хранения // Инженерная экология. - 2004. - № 1. - С. 18-28.
197. Макаров Д.В., Мазухина С.И., Нестерова А.А., Нестеров Д.П., Меньшиков

- Ю.П., Зоренко И.В., Маслобоев В.А. Моделирование взаимодействия искусственных геохимических барьеров с раствором сульфата никеля // Химия в интересах устойчивого развития. - 2009. - Т. 17. - С. 283-288.
198. Макаров Д.В., Мазухина С.И., Нестеров Д.П., Меньшиков Ю.П., Бочарова И.В., Нестерова А.А., Маслобоев В.А. Исследование взаимодействия искусственного геохимического барьера с раствором сульфата меди // Химия в интересах устойчивого развития.-2011. - Т. 19, № 3. - С. 281-286.
199. Макаров Д.В., Мазухина С.И., Нестерова А.А., Нестеров Д.П., Зоренко И.В., Мизерия Л.В., Меньшиков Ю.П., Маслобоев В.А. Исследование взаимодействия искусственных геохимических барьеров с растворами сульфатов тяжелых металлов // Плаксинские чтения. - Владивосток: РАН, 2008. - Т.2. - С. 324-326.
200. Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Макаров В.Н. и др. Роль геохимических барьеров в снижении отрицательного воздействия на окружающую среду продуктов окисления сульфидов горнопромышленных отходов // Горнопромышленные барьеры в зоне гипергенеза. - М.: МГУ, 1999. - С. 206-211.
201. Мазухина С.И., Карпов И.К. Моделирование процессов нейтрализации оксида азота раствором  $KMnO_4$  // Математическое моделирование процессов загрязнения атмосферы на объектах горной промышленности. - Апатиты: Изд. КНЦ АН СССР, 1991.-С. 57-60
202. Мазухина С.И. Физико-химическое моделирование процессов образования продуктов горения и взрыва и их взаимодействие с пылевой атмосферой: автореф. дис. ... канд. хим. наук - Иркутск, 1994. - 22 с.
203. Мазухина С.М., Моисеенко Т.И. Моделирование поведения элементов водной химии в условиях эвтрофирования // Экологические проблемы Севера европейской части России: тез. докл. - Апатиты: Изд. РСНЦ РАН, 1996. - С. 64-65.
204. Мазухина С.И. Изучение формирования качества вод, подвергнутых антропогенному воздействию // The Mining Pribram Symposium – 1997/ October

- 1997/ The International Section on Mathematical Methods in Geology and the 6<sup>th</sup> International Symposium Application of Mathematical Methods and Computers in Mining, Geology and Metallurgy: proceedings volume, ME 4/ Application of Mathematical Methods and Computers in Hydrogeology.-Prague.-P.1-7.
- 205 . Мазухина С.И. Физико-химическое моделирование влияния элементарного состава горюче-взрывчатых веществ на продукты и параметры взрыва. - Прага, 1997.-Секция МІ 19.-Р. 1-6.
- 206 . Мазухина С.И. Влияние элементного состава взрывчатых веществ на параметры и состав продуктов взрыва // Физика горения и взрыва. - 1999. - Т.35, №4. -С. 85-88.
- 207 . Мазухина С.И. Оценка влияния техногенных систем, образованных горно-обогатительными производствами, на экологическую безопасность пресноводных объектов // International Section Mathematical Methods in Geology, October 4-8, 1999, Prague.-МВ13.-бл.
- 208 . Мазухина С.И. Применение метода физико-химического моделирования мегасистем к исследованию технокомплексов // Эколого-географические проблемы Кольского Севера. - Апатиты: изд. КНЦ РАН, 1999. - С. 120-125.
- 209 . Мазухина С.И., Малиновский Д.Н. Физико-химическое моделирование процессов взаимодействия природных и техногенных систем на примере хвостохранилища АО «Апатит» /7 Эколого-географические проблемы Кольского Севера. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1999. - С. 125-134.
- 210 . Мазухина С.И., Бородулина Г.С. Формы миграции элементов в природных водах уран-ванадиевого месторождения // Школа экологической геологии и рационального недропользования: материалы 2-й Межвузовской молодежной научной конференции 28 мая - 2 июня 2001 г. - СПб., 2001. - С. 209-211
- 211 . Мазухина С.И., Маслобоев В.А. Физико-химическое моделирование геоэкосистем в условиях, неопределенности входной информации // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2005. - С. 383-395.
- 212 . Мазухина С.И., Моисеенко Т.И. Моделирование поведения тяжелых

- металлов в водной среде // Тяжелые металлы в окружающей среде: тез. докл. Международного симпозиума, 15-18 октября 1996 г. -Пушино, 1996.-С. 140-141.
213. Мазухина С.И., Калабин Г.В., Каржавин В.К., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование процесса выщелачивания нефелина под воздействием кислых атмосферных осадков // Геоэкология. --1997. - Т.5. - С. 96-101.
214. Мазухина С.И., Моисеенко Т.И. Физико-химическое моделирование закисления вод в реках//Геоэкология.-- 1998. -№ 1.-С. 125-130.
215. Мазухина С.И., Сандимиров С.С. Изучение взаимодействия природных и геотехногенных систем с помощью физико-химического моделирования // Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова: тез. докл. научной конференции 22-24 сентября 1998 г. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1998.-С. 139-141
216. Мазухина С.И., Моисеенко Т.И. Моделирование поведения элементов химического состава вод в условиях комплексного загрязнения (на примере озера Имандра) // Водные ресурсы. - 2000. - Т.27, № 5. - С. 538-542.
217. Мазухина С.И., Сандимиров С.С. Влияние техногенных стоков на физико-химические характеристики пресноводного водоема // Вестник МГТУ. - 2002. - Т.5, № 2. - С. 253-260.
218. Мазухина С.И., Сандимиров С.С. Моделирование влияния техногенных стоков на озеро Имандра (Кольский полуостров) // Метеорология и гидрология. - 2003. - № 1. - С. 83-91.
219. Мазухина С.И., Сандимиров С.С., Королева И.М. Оценка воздействия техногенных стоков на пресный водоем // Экологическая химия. - 2003. - № 12(2).-С. 97-104.
220. Мазухина С.И., Сандимиров С.С. Применение физико-химического моделирования для решения экологических задач Кольского Севера. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2005. - 106 с.
221. Мазухина С.И., Денисов Д.Б., Вандыш О.И., Маслобоев В.А. Комплексное

- исследование влияния антропогенного воздействия на водные экосистемы (Хибинский горный массив) // Современные экологические проблемы Севера (к 100 летию со дня рождения О.И. Семенова-Тян-Шанского): материалы Международной конференции. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2006. - Ч. 1. - С. 188-191.
222. Мазухина С.И., Денисов Д.Б., Маслобоев В.А. Реконструкция ионного состава природных вод, формирующихся в пределах Хибинского массива // Метеорология и гидрология. - 2007. - № 1.-С. 96-100.
223. Мазухина С.И. Роль физико-химического моделирования в изучении природных вод. Реконструкция. Прогноз. //Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы. - СПб.: СПбГУ, ВВМ, 2008. - С. 162-170
224. Мазухина С.И., Маслобоев В.А., Чудненко К.В., Бычинский В.А. Необходимость экологизации процессов обогащения руд // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Апатиты, 8-11 апреля 2008 г. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2008а. - 4.2. - С. 74-177.
225. Мазухина С.И., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Маслобоев В.А. Физико-химическое моделирование взаимодействия «нефть - природные воды» // Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы. - СПб.: СПбГУ, ВВМ, 2008б.-С. 170-179.
226. Мазухина С.И., Денисов Д.Б., Вандыш О.И., Маслобоев В.А. Влияние антропогенного воздействия на водные экосистемы Хибинского горного массива // Водные ресурсы. - 2009а. - Т.36, № 1. - С. 102-116.
227. Мазухина С.И., Маслобоев В.А., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Сандимиров С.С. Исследование состояния оз. Большой Вудъявр после экологической катастрофы 1930-х годов методами физико-химического моделирования // Химия в интересах устойчивого развития. - 2009. — Т.17. — С. 51 -59 (0.9 л).

228. Мазухина С.И., Макаров Д.В., Светлов А.В., Маслобоев В.А. Моделирование процессов цементации меди в физико-химических геотехнологиях // Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона: труды VIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвященной 135-летию со дня рождения академика Д.С.Белянкина. - Апатиты, 2011а. - С. 264-268.
229. Мазухина С.И., Светлов А.В., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Моделирование процессов осаждения меди и железа из растворов выщелачивания // Минералогия техногенеза-2011.-Миасс: ИМинУрО РАН, 2011б.-С. 174-185.
230. Мазухина С.И., Пожиленко В.И., Дорогобужская С.В., Сандимиров С.С. Результаты исследования химического состава подземных вод в Хибинском массиве и его окрестностях (Кольский регион Балтийского щита) //Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». 20–25 августа 2018 г., г. Чита. С.122-126.
231. Медведев В.А. Юнгман В.С., Воробьев А.Ф. и др. Термические константы веществ/ под ред. В.П.Глушко.— М.: Изд-во ВИНТИ, 1965. —Вып. 1.— 145 с.
232. Мельник Н.А., Даувальтер В.А., Маслобоев В.А. Оценка аккумуляции радионуклидов в водоемах юго-западного района Кольского полуострова // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы: сб. трудов научной конференции 1 апреля 2003 г. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2003. - С. 86-88.
233. Меншуткин В.В. Имитационное моделирование водных экологических систем. - СПб.: Наука, 1963.- 160 с.
234. Металлогения Карелии / под ред. С.И.Рыбакова, А.И.Голубева. - Петрозаводск, Карельский научный центр РАН, 1999. - 340 с.
235. Металлургия меди, никеля и кобальта: учеб. пособие для вузов: в 2 ч. Ч. 2: Металлургия никеля и кобальта / И.Ф.Худяков, А.И.Тихонов, В.И.Деев,

- С.С.Набойченко. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1977. - 258 с.
236. Минаков Ф.В., Дудкин О.Б. О возможном присутствии карбонатитов в Хибинском щелочном массиве//ДАН СССР.-1974.-Т.215,№1.-С.185-188.
237. Минералы Хибинских и Ловозерских тундр.-М.-Л.АНСССР, 1937-563 с.
238. Мироненко М.В., Золотов М.Ю. Равновесно-кинетическая модель взаимодействия вода-порода//Геохимия, 2012, №1, стр. 3-9.
239. Моисеенко Т.И. Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики. - Апатиты. Изд. КНЦ РАН, 1997. - 261 с.
240. Моисеенко Т.И., Яковлев В.А. Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера. - Л.: Наука, 1990. - 221 с.
241. Моисеенко Т.Н., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1997.-128 с.
242. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Л.И., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.Н. Антропогенные модификации экосистем озера Имандра. - М.: Наука, 2002. - 403 с.
243. Морская химия / под ред. В.И.Ильичева. - М.: Мир, 1972. - 152 с.
244. Музгин В.Н., Хамзина Л.В., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия «Аналитическая химия элементов». -М.: Наука, 1981.- 216с.
245. Наумов Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. - М.: Атомиздат, 1978. - 216 с.
246. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин для геологов. - М.: Атомиздат, 1971.-239 с.
247. Нахшина Е.П. Тяжелые металлы (марганец, цинк, медь) в днепровских водохранилищах // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и качество вод: тез. докл. 4-го Всесоюзного совещания. Лиственичное на Байкале, 1977. - С. 26-29.
248. Пикапов А.Н., Конохов М.Л., Стрелковская Н.Ю., Анфилова ГЛ., Ефимова



- Г.И. Гигиеническая оценка качества питьевой воды в районе размещения горно-химического комплекса по добыче и переработке апатит-нефелиновых руд // Второй Международный форум «Питьевые воды России-2005». - М., 2005. - С. 43-44.
249. Овчинников А.М. Общая гидрогеология. - М.: Госгеолтехиздат, 1954.-363 с.
250. Оленченко В.В., Кучер Д.О., Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Еделев А.В., Гора М.П. Вертикальное и латеральное распространение высокоминерализованных растворов кислого дренажа по данным электротомографии и гидрогеохимии (Урской отвал, Салаир) // Геология и геофизика. – 2016. - №4. – С.782- 795
251. Осипов В.И. Геоэкология – междисциплинарная наука о экологических проблемах геосфер//Геоэкология, инженерная геология, гидрология, геокриология, 1993, № 1,С. 4-18.
252. Осипов В.И. Геоэкология: понятие, задачи, приоритеты//Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 1997, № 1, С. 3-11.
253. Отчет о результатах разведки подземных вод для водоснабжения г. Кировска Мурманской области за 1991-1998 гг. (с подсчетом запасов по 01.01.1999 г.) / ответствен. исполн. Н.А.Максимова // Фонды Комитета природных ресурсов по Мурманской области. - Мурманск, 1999. -№ 5270.
254. Отчет на выполнение гидрогеологических работ по мониторингу подземных и поверхностных вод в пределах земельных отводов ОАО «Апатит» в 2003 г. В 2 кн. / ответствен, исполн. С.Д.Заозерская. - Апатиты, 2004.
255. «Оценка современного состояния и самоочищающей способности поверхностных вод в зоне деятельности промышленных объектов ОАО «Апатит»//Заключительный отчет о выполнении научно-исследовательских работ по договорной теме № 2-22-2012 от 12.01.2012, Апатиты, ИППЭС КНЦ РАН, 2014. 304 с.
256. Павлов С.Х., Карпов И.К., Чудненко К.В. Диспропорционирование и фракционирование углеродов в системе «углерод - вода - газ» //Геохимия-

2006, № 7. -С. 797-800.

257. Павлов С.Х., Карпов И.К., Чудненко К.В. Взаимодействие углерода с водой в условиях полного и метастабильного термодинамического равновесия// Водные ресурсы. - 2008. - Т.35, № 4. - С. 456-466.
258. Павлов С.Х., Чудненко К.В., Оргильянов А.И., Крюкова И.Г., Бадминов П.С. Очищение сточных вод ТЭЦ при взаимодействии с минеральными и органоминеральными образованиями// Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология, 2014, № 4, с. 344-355.
259. Пампура В.Д., Карпов И.К., Казьмин Л.А. Физико-химическая модель современной гидротермальной системы (на примере Паужетского месторождения термальных вод) // Геохимия. - 1976. - № 3. - С. 347-359.
260. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. - М.: Мир, 1971. - 252 с.
261. Переверзев В.Н, Коробейникова Н.М., Дьякова Г.А., Яиченко И.В. Агрохимические свойства и плодородие почв, сформированных на отвалах апатитовой промышленности после их рекультивации // Агрохимия. - 2007. - № 1. - С. 5-12.
262. Перельман А.И. Геохимия: учеб. для геол. спец. вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1989. - 528 с.
263. Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. - М.: Изд. ВНИРО, 1999. - 304 с.
264. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. - М.: МГУ, 1976. - 175 с.
265. Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. Геология рудных районов Мурманской области. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002. - 359 с.
266. Польшов Б.Б. Кора выветривания. - Л.: Изд-во АН СССР, 1934. - Ч. 1. - 242 с.
267. Поляков К.И. Геология и минералогия апатита Кольского полуострова. -

Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1987.-50 с.

- 268 . Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск: Наука, 1966. - 510 с.
- 269 . Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. - М.: Атомиздат, 1973. - 288 с.
- 270 . Рафальский Р.П. Термодинамический анализ равновесий в геохимии и некоторые условия осаждения урана в зоне гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1978. - № 4. - С. 96-112.
- 271 . Рафальский Р.П. Взаимодействие «раствор - порода» в гидротермальных условиях. - М.: Наука, 1993. - 240 с.
- 272 . Рафальский Р.П., Алексеев В.А. Кинетика взаимодействия силикатов с водными растворами // Геохимия. - 1986. - № 10. - С. 1452-1453.
- 273 . Ремизов В.И. Термодинамическая характеристика геохимической эволюции глинистых минералов в корях выветривания // I Международный геохимический конгресс, г. Москва 20-25 июля 1971 г. - М.: Ин-т геохимии и аналитической химии АН СССР, 1973. - Т.4, кн. 1. - С. 261 -271.
- 274 . . Ресурсы поверхностных вод СССР / Т.Н.Антонова, Ю.А.Елшин, М.Г.Тушинская и др. - Л., 1970. - Т. 1. - 316 с.
- 275 . Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. Пер. с англ. - Л: Химия, 1982. - 592 с.
- 276 . Рихтер Г.Д. Физико-географический очерк озера Имандра и его бассейна. - Л.: Гос. технико-теоретическое изд-во, 1934. - 144 с.
- 277 . Ронов А.Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы // Геохимия. - 1964. - № 8. - С. 71 5-743.
- 278 . Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, рН, Eh) системы порода/вода. Система гранитоиды /вода // Геохимия. - 1996.-№5.-С. 436-454.
- 279 . Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, рН, ЕВ) системы порода/вода. Система «диорит (андезит) - вода» и «габбро (базальт) - вода»//Геохимия. - 1997.-№ 12.-С. 1227-1254.

280. Рыженко Б.Н., Крайнов С.Г., Шваров Ю.В. Физико-химические факторы формирования состава природных вод (верификация модели «порода - вода») // Геохимия. - 2003. - № 6. - С. 630-640.
281. Рыженко, Б. Н., Рябенко А. Е. Моделирование состава шахтных (отвальных) вод на месторождениях Балхачского золоторудного района//Геохимия, 2013, № 11, с. 1021-1032
282. Седлецкий И.Д. Генезис минералов почвенных коллоидов группы монтмориллонита//Докл. АН СССР. - 1937. - Т. 17, № 7. - С.371-373.
283. Семенов П.К. Материалы по минералогии Кольского полуострова. - Кировск, 1959.-С. 15-17.
284. Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. - М.: Наука, 1972. - 307 с.
285. Сеницын В.А., Кулик Д.А., Ходоровский М.С., Рыбалко С.И., Проскура НИ. Компьютерные физико-химические модели растворимости горячих частиц в природных водах 30-километровой зоны ЧАЭС. - Чернобыль, 1992. -47 с.
286. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. - Л.: Химия, 1973.-264 с.
287. Смельская М.В. Индикаторная роль зоопланктона в оценке экологического состояния озера Галичского: дис.... канд. биол. наук. - СПб., 1994. - С. 1 -2.
288. Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1986. -384 с.
289. Солнцева И.И. Экогеохимический анализ отдаленных последствий техногенных (ТГ) воздействий // Прикладная геохимия. - 2001. - Вып.2. - С. 51 -69.
290. Солодов И.Н. Влияние коррозии и инкрустации стальных обсадных труб на изменение химических свойств подземных вод в скважинах // Геохимия. - 2002. -№ 12. - С. 1331-1347.
291. Соломин Г.А., Крайнов С.Р. Щелочные составляющие природных и сточных вод, геохимические процессы их нейтрализации кислыми и околонеутральными подземными водами // Геохимия. - 1998. - № 2. - С. 183-

- 201.
292. Справочник по растворимости / под ред. В.В.Кафарова. - Л.: Наука, -Т.3.- 945 с.
293. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика. - М.: Мир, 1971.- 807 с.
294. Сутурин А.П. Методические вопросы моделирования метасоматических процессов // Физико-химические модели в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 4-37.
295. Табаксблат Л.С. Особенности формирования микроэлементного состава шахтных вод при разработке рудных месторождений // Водные ресурсы. - 2002. - Т.29, № 3. - С. 364-379.
296. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. - М.: Мир, 1982.-280 с.
297. Флудгейт Г.Д. Биологическая деградация углеводов в морской воде // Микробиология загрязненных вод. - М.: Медицина, 1976. - С. 135-150.
298. Фримантл М. Химия в действии: в 2 ч. 4.1. - М.: Мир, 1991. – Ч.1-528 с.; 1991.-Ч 2.-622 с.
299. Халезов Б.Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. - Екатеринбург, 2009. - 42 с.
300. Халезов БД, Ватолин Н.А., Неживых В.А., Тверяков А.Ю. Историческая справка и обзор зарубежной практики кучного и подземного выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень МГГУ. - 2002. -№ 4. - С. 139-143.
301. Хедли Дж. Нелинейное и динамическое программирование. - М.: Мир, 1967. - 507 с.
302. Хибинские апатиты. Итоги научно-исследовательских и поисковых работ. - Л.: НИС-НКТП-Леноблисполком, 1933. - 283 с.
303. Хибинские редкие элементы и пирротины: 5-й хибинский сборник. - Л.: Госхимтехиздат, 1933. - 225 с.

- 304 . Хибинский щелочной массив.-Л.: Недра, 1972.- 176 с.
- 305 . Химия и технология редких и рассеянных элементов. Технология редких и рассеянных элементов / П.С.Киндяков, В.Е.Плющев, С.Б.Степина, П.И.Федоров, И.В.Шахно, С.С.Коровин, Б.Г.Коршунов, И.П.Кисляков. - М.: Высшая школа, 1969. - Т.2. - 640 с.
- 306 . Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых пород: автореф. дис. ... д-ра г.-м. наук. - М., 1986.-46 с.
- 307 . Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. - М.: Наука, 1990. - 200 с.
- 308 . Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). Пер. с англ. - М.: Мир, 1972. - 399 с.
- 309 . Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Металлургия меди, никеля и кобальта. - М.: Metallurgy, 1977. - 4.2. - 263 с.
- 310 . Чантурия В.А., Корюкин Б.М. Анализ техногенного минерального сырья Урала и перспективы его переработки // Проблемы геотехнологии и недроведения (Мельниковские чтения). Доклады международной конференции. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. Т.3. С.26-34.
- 311 . Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов // Геоэкология. - 2000. - № 2. - С. 136-143.
- 312 . Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. - Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2005. - 218 с.
- 313 . Чантурия В.А., Чаплыгин Н.Н., Вигдергауз В.Е. Ресурсосберегающие технологии переработки минерального сырья и охрана окружающей среды //Горный журнал. - 2007. - № 2. - С. 91 -96.
- 314 . Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Деммаейр В. Физико-химические условия образования минералов мышьяка в приповерхностных условиях.//Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2008.№ 4. С. 62-81.

315. Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: автореф. дис. ... д-ра г.-м. наук. - Иркутск, 2007. - 54 с.
316. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. -Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. -287 с.
317. Чудненко К.В., Карпов И.К. Термодинамический расчет тепловых балансов геохимических процессов // Докл. АН СССР. Геохимия. - 1990. -- 1.313, № 1. - С. 183-187.
318. Чудненко К.В., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование геохимических процессов с учетом тепловых балансов // Геология и геофизика. - 1990. -№ 8. - С. 71-79.
319. Чудненко К.В., Детковская В.А., Карпов И.К. Математическая модель мегасистемы. Физико-химические модели в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 51-61.
320. Чудненко К.В., Бычинский В.А., Мазухина С.И., Маслобоев В.А., Сандимиров С.С. Процессы деградации органического вещества в природных водах (компьютерное моделирование) // Экологические, проблемы северных регионов и пути их решения: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, г.Апатиты, 14-16 октября 2008 г. - Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2008. - 4.1. - С. 36-40.
321. Чудненко К.В., Карпов И.К., Мазухина С.И. и др. Динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей и алгоритмы имитации // Геология и геофизика. - 1999. - Т.40, № 1. - С. 45-61.
322. Чудненко К.В., Артименко М.В., Бычинский В.А. и др. Вычисление окислительно-восстановительного потенциала по двойственным решениям задачи термодинамического моделирования как задачи выпуклого программирования // Фундамент, проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III тысячелетия: материалы международ. науч. конф., г.Томск, 3-7 сентября 2000 г. - Томск: Изд-во НТЛ, 2000. - С. 448-452.

323. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Ермолаева В.Н., Наумова И.С. К вопросу об образовании и геохимической роли битуминозных веществ в пегматитах Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия. - 2006. - № 7. - С. 774-789.
324. Шапоренко С.И. Загрязнение прибрежных морских вод России // Водные ресурсы. - 1997. - Т.24, № 3. - С. 320-327.
325. Шваров Ю.В. О минимизации термодинамического потенциала открытой химической системы // Геохимия. - 1978. - №12. - С.1892-1895.
326. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. - 2-е изд., исправ. и доп. - М.: Недра, 1998. - 366 с.
327. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н, Алексеев В.А. и др. Геологическая эволюция п самоорганизация системы «вода - порода»: в 5 т. Т.2. Система «вода - порода» в условиях зоны гипергенеза. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. - 389 с.
328. Шварцев С.Л. Вода как главный фактор глобальной эволюции.//Вестник РАН, 2013, т.83, № 2, с. 124-131
329. Швец В.М. Органическое вещество подземных вод. - М.: Недра, 1973. - 192 с.
330. Шепелев С.Ф., Кустов В.М. Газовость промышленных взрывчатых веществ на рудниках. - Алма-Ата: Наука, 1974. - 144 с.
331. Шоба В.Н. Органо-минеральные системы почв: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. - Новосибирск, 2001. - 32 с.
332. Штыкова А.В., Анохина И.В. Сборник статистических материалов по некоторым показателям здоровья населения Мурманской области / под ред. Ю.А.Погорельского. - Мурманск: Центр Госсанэпиднадзора в Мурманской области, 1998. - 2 с.
333. Эльпинер Д.И., Зекцер И.С. Междисциплинарный подход к оценке использования подземных вод для питьевых целей // Водные ресурсы. - 1999. - Т.26, №4.-С. 389-396.
334. Amend J.P., Shock E.I Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria / FEMS Microbiology Reviews -2001,



№ 25, pp. 175-243

335. Amend J.P., Helgeson H. C. Calculation of the standard molal thermodynamic properties of aqueous biomolecules at elevated temperatures and pressures. Part 1. L-a-Amino acids // *J. Chem.Soc., Faraday Trans.*, 1997, № 93 (10), pp. 1927-1941.
336. Amend J.P , Helgeson H. C. Calculation of the standard molal thermodynamic properties of aqueous biomolecules at elevated temperatures and pressures. Part II. Unfolded proteins// *Biophysical Chemistry* , 2000, № 84pp. 105-136
337. Amend J.P , Helgeson H. C. Calculation of the standard molal thermodynamic properties of aqueous biomolecules at elevated temperatures and pressures. Part II. Unfolded proteins// *Biophysical Chemistry* , 2000, № 84pp. 105-136.
338. Atlas, R.M. Bacteria and bioremediation of marine oil spills / / *Oceanus*, 1993. – V. 36. – № 2. – P. 71.
339. Atlas, R. M. Degradation and mineralization of petroleum in sea water: limitation by nitrogen and phosphorus // *Biotechnology and Bioengineering*, 1972. – Vol. XIV. – № 3. – P. 309–318.
340. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WaterQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters/ California: MenloPark. 1991. 189 p.
341. Baker J. M., Clark R. B., Kingston P. F. Jenkins R. H Natural recovery of cold water marine environment after an oil spill // on the 13-th Annual Arctic and Marine oil spill program Technical Seminar. – 1990. – 111 p
342. Barton P.B., Bethke P.M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits.- *Mineralog. Soc. Amer.Spec.Paper.* 1963, v.1, p 171 -185.
343. Breedveld G.J.F., Prausnitz J.M.. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressures.(Supplement Notes and Detailed Tables) // Document No 022105 of National auxiliary publications Service (NAPS), c/o Microfiche Publications, 1972, 345E, 46 St. New York-Chemical Thermodynamic of Uranium (H. Wanner and I. Forest, eds). Amsterdam-London-New York-Toyo, Nuclear Energy Agency, 1992.Vol.1 , 84 p.

- 344 . Chudnenko K.V., Karpov I.K., Bychinski V.A., Kulik D.A. Current status of the Selector software package // Proc. 8-th Int.Symp. Water-Rock Interaction- WRI-8. Vladivostok. Russia. Rotterdam. Balkema. 1995.p. 725-727
- 345 . Chudnenko K.V., Karpov I.K., Kulik D.A., Berner U.R., Hummel W., Artimenko M.V. GEM uncertainty space approach for sensitivity analysis of solid-aqueous chemical equilibrium models: a pilot study. Swizerland, PSI Technical Report TM-44-04-01. Paul Schererr Institute, Switzerland, 2004, 93p.
- 346 . Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Mazukhina S., Nesterov D., Men'shikov Yu. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste // Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2011. V.46. N13. P.1579-1587.(0.9 л)
- 347 . Grahl-Nielsen O. Hydrocarbons and phenols in discharge water from offshore operation // Fate of hydrocarbons in the recipient. – Sarsia, 1987. – V. 72. – № 3-4. – P. 375–382.
- 348 . Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms. //Amer. J. Sci., 1997, v. 297, № 9, p. 1-39.
- 349 . Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinski V.A The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling. //Amer. J. Sci., 2002, v.302, № 4, p. 281-311.
- 350 . Kulik D.A.& Harf J. Marine Scientific Reports., Warnemunde, 1993, № 6, 81.p.
- 351 . Farmer V.C. The Infra-Red spectra of minerals. Mineralogical Society. 1974. 540 p.
- 352 . Van Hees P.A.W., Jones D.I., Godbold D. L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soil//Soil Bioligy&Biochemistry, 2002, № 34, pp 1261-1272
- 353 . Helgeson H.C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic reactions.-Geochim. Cosmochim. Acta. 1968, v.32.N 8, p.853-877.

- 354 . Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 C and 5 kb //Amer. J. Sci., 1981, V. 281, P. 1249-1516.
- 355 . Helgeson H.C., Knox A.M., Owens C.E., Shock E.L. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs // *Geochem. et Cosmochim. Acta.* 1993. V.57. N14. P.3295-3339.
- 356 . Horne R.A. *Marine chemistry*: N.Y.: Wiley, 1969, 568 p.
- 357 . Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C // *Comput.& Geosci.* 1992, V. 18, P. 899-947.
- 358 . Mazukhina S.I., Moiseenko T.I. Modelling of effect of eutrophication on the geochemical cycling of elements in the water medium/Environment in the Barents Region. 3rd international Barents symposium. 12-15 September 1996, Kirkenes, Norway, p. 70
- 359 . Mazukhina S.I., Moiseenko T.I. Modeling of behaviour of heavy metals in the water medium/ Heavy metals in the environment. International symposium 15-18 oktober 1996, Pushchino .pp. 276
- 360 . Mazukhina S.I., Moiseenko T.I.. Heavy metals in the water medium //The AMAP International Symposium on Environmental Pollution in the Arctic. Extended abstracts . Tromso, Norway, June 1-5 1997, pp. 369-371
- 361 . Mazukhina S.I, Malinovsky D.N. Physico-chemical modeling of water chemistry in zones affected by tailings of nepheline concentrate. / Global changes and the Barents Sea Region Proceedings of the First International Basis Research Conference St. Peterburg, Russia, February 22-25,1998. p. 441
- 362 . Mazukhina S.I Effect of the Elemental Composition of Explosives on the Parameters and Composition of Explosion Products.//*Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1999, vol. 35, № 4, p.430-433

363. Mazukhina S.I, Borodulina G.S. Physico-chemical modelling of water composition of uranium-vanadium deposit //Metals in the Environment, II International Conference, Lithuania, September 23-26, book of abstracts, Vilnius, 2001, p 89-90
364. Mazukhina S.I., Borodulina G.S. Physico-chemical Modeling of water Composition of Uranium-Vanadium Deposit //The Second AMAP International Symposium on Environmental Pollution of the Arctic Extended abstracts. Rovaniemi, Finland, October 1-4, 2002. P-X08 (3 p.)
365. Svetlana Mazukhina, Vladimir Masloboev, Konstantin Chudnenko, Valerii Bychinsky , Anton Svetlov, and Sergey Muravyev. Interaction of surface and subsurface waters in the system“water-rock-atmosphere-carbon” (an example of the Khibiny mountains massif)//Geophysical Research Abstracts Vol. 13, EGU2011-349, 2011. EGU General Assembly 2011.
366. Vladimir Masloboev, Dmitry Makarov, Dmitry Nesterov, Svetlana Mazukhina, and Sergey Muravyov Artificial geochemical barriers for directed formation of technogenic deposits and environment protection//Geophysical Research Abstracts Vol. 13, EGU2011-403, 2011 EGU General Assembly 2011
367. Price L.C., DeWitt Ed. Evidence and characteristics of hydrolytic disproportionation of organic matter during metasomatic processes// Geochem. et Cosmochim. Acta. 2001, V.65. № 21. p. 3791-3826
368. Ramade F. Elements D'ecologie Appliquee / McGraw Hill Publ., 1978. – 497 p.
369. Rigina O, Hagner O., Olsson H. Environmental impact of mining and concentration activity in the central Kola Peninsula in Information for sustainability. Proceedings: The 27th International Symposium on Remote Sensing of Environment, 8-12 June 1998, Tromsø, Norway. P. 725-728.
370. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and higher temperatures // U.S. Geological Survey Bulletin, 2131. U.S. Government Printing Office, Washington, 1995, 461p.
371. Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in

- geologic fluids: Correlation among standart molal thermodynamic properties of aqueous ion and hydroxide coplexes// *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1997, v. 61., № 5, p. 907-950
- 372 . Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W. et al., Calculation of the thermodynamic and tratsport properties of aqueous species at high pressires and temperatures: Effective electrostatic radius to 1000oC and 5 kbar//*J. Chem. Soc. Faraday Trans.-* 1992.-V. 88,-p. 803-826.
- 373 . Tanger G.C, Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and tratsport properties of aqueous species at high pressires and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficient, and apparent molal and standart and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb// *Amer. J. Sci.* 1988, v. 288, № 1, p. 19-98
- 374 . Wang, Z. Study of the Effect of weathering on the chemical composition of a light crude oil // 17 Arctic and Marine oil spill program technical seminar. – Ottawa: Environment Canada, 1994. – V. 1. – P. 133–171.
- 375 . Wang, Z., M. Fingas, and K. Li. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, Part 1 // *J. Chromatogr. Sci.* 1994. V.32 P.361-366.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## СПРАВКИ О ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ РАБОТЫ, ПАТЕНТ



Акционерное общество «Апатит»

Кировский филиал акционерно-  
го общества «Апатит»  
(КФ АО «Апатит»)

Ленинградская ул., дом 1, город Кировск, Мурман-  
ская область,  
Российская Федерация, 184250  
Тел.: +7(81531) 3 22 50; Факс: +7(81531) 3 17 02; теле-  
тайп 126735 «Лава»;  
e-mail: apatit@phosagro.ru; www.phosagro.ru  
ОКПО 00203938; ОГРН 1025100561012;  
ИНН 5103070023

№ \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор Кировского  
филиала АО «Апатит»

Миннуллин

## СПРАВКА

о практической реализации результатов диссертационной работы  
**Мазухиной Светланы Ивановны** «Эволюция природных и антропогенных систем Аркти-  
ческой зоны Российской Федерации в результате воздействия горнопромышленного произ-  
водства: реконструкция, прогноз, способы защиты (на примере Кольского полуострова)»,  
представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук.

В данной работе исследованы процессы в выведенном из эксплуатации и в действующи-  
х хвостохранилищах и дана количественная оценка эволюции техногенной системы и  
влияние сточных вод хвостохранилищ на химический состав поверхностных и подземных  
вод.

Показано, что в хвостохранилище происходит процесс выветривания, наличие высо-  
кого содержания органического вещества (остатки флотореагентов) приводит к формирова-  
нию восстановительных условий, образованию метастабильных соединений (органокон-  
плексов). Наличие F, Cl и их соединений с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , образование органических со-  
единений, переход в раствор  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивает подвижность компонентов, что способ-  
ствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных соединений  
( $\text{MgCH}_3\text{COO}^+$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$ ) может существенным образом влиять на физико-  
химическое взаимодействие в системах «водный раствор — углерод», участвуя в процессах рас-  
творения, переноса и отложения петрогенных элементов (Ca, Mg, Na).

Результаты исследований Мазухиной С.И. по новому подходу к исследованию вод  
хвостохранилищ и водных объектов АО «Апатит» в пространстве и во времени с помощью  
резервуарной модели «техногенные стоки - озеро», которая адекватно отражает изменение  
физико-химических параметров водоемов в зависимости от химического состава вод, стока и  
объема стока во времени, используются нами для разработки научно обоснованного прогно-  
за, позволяющего выполнить количественный анализ процесса формирования природных  
поверхностных и подземных вод в пределах Хибинского щелочного массива; исследовать  
стоки с хвостохранилищ и оценить их отрицательное воздействие на поверхностные и под-  
земные воды; определить эффективность очистки стоков на геохимических барьерах разного  
типа.

Начальник ОЭКиП КФ АО «Апатит»



А.В. Туртанов

**МИНИСТЕРСТВО  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И  
ЭКОЛОГИИ  
МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ  
(МПР МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ)**

пр. Кольский, д. 1, г. Мурманск, 183032  
тел.(815 2) 486 851, 486 852, факс (815 2) 270 171,  
E-mail: mpr@gov-murman.ru, forest@com.mels.ru  
ОКПО 76972668, ОГРН 1055100201815,  
ИНН/КПП 5190136260/519001001

от \_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_

**СПРАВКА**

о практической реализации результатов диссертационной работы  
**Мазухиной Светланы Ивановны** «Эволюция природных и антропогенных систем Арктической зоны Российской Федерации в результате воздействия горнопромышленного производства: реконструкция, прогноз, способы защиты (на примере Кольского полуострова)», представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

В данной работе на основе количественного анализа процесса формирования природных поверхностных и подземных вод в пределах Хибинского щелочного массива впервые установлены факторы, влияющие на качество природных вод. Показано, что степень (время) взаимодействия вода/порода и температура оказывают основной вклад в изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений pH, увеличению концентраций  $\text{HCO}_3^-$ , F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов.

В результате разработки моделей формирования химического состава природных и техногенных вод Кольского полуострова, созданных на основе программного комплекса (ПК) Селектор получены новые сведения о процессах, происходящих в хвостохранилищах, что позволяет прогнозировать состояние окружающей среды (реки, отстойники, подземные воды) в условиях повышенной техногенной нагрузки.

Результаты исследований Мазухиной С.И. могут использоваться нами как основа количественного анализа современного состояния природных вод, реконструкции и прогноза последствий антропогенеза и изменения природных факторов.

Разработанные Мазухиной С.И. модели весьма полезны при мониторинге окружающей среды с целью повышения достоверности данных химического анализа, а также для прогноза экологической ситуации на объектах Мурманской области.

**Начальник  
отдела природопользования  
и разрешительной деятельности**



**И.Б.Конюхов**



## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2502869

**СПОСОБ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
НЕКОНДИЦИОННОГО СУЛЬФИДНОГО РУДНОГО  
МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И  
ЖЕЛЕЗО**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук (ИППЭС КНЦ РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012108239

Приоритет изобретения 05 марта 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 декабря 2013 г.

Срок действия патента истекает 05 марта 2032 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU**<sup>(11)</sup> **2 502 869**<sup>(13)</sup> **C2**(51) МПК  
**E21B 43/28** (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012108239/03, 05.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
05.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.03.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2013 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 27.12.2013 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2338063 C1, 10.11.2008. RU 2274743 C1, 20.04.2006. RU 2133290 C1, 20.07.1999. RU 2060391 C1, 20.05.1996. SU 1724872 A1, 07.04.1992. US 4991824 A, 12.02.1991.

Адрес для переписки:

184209, Мурманская обл., г. Апатиты,  
Академгородок, 14а, ФГБУН Институт  
проблем промышленной экологии Севера  
Кольского научного центра РАН, Д.В.  
Макарову

(72) Автор(ы):

Чантурия Валентин Алексеевич (RU),  
Маслобоев Владимир Алексеевич (RU),  
Макаров Дмитрий Викторович (RU),  
Нестеров Дмитрий Павлович (RU),  
Мазухина Светлана Ивановна (RU),  
Светлов Антон Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем  
промышленной экологии Севера Кольского  
научного центра Российской академии наук  
(ИППЭС КНЦ РАН) (RU)

**(54) СПОСОБ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННОГО СУЛЬФИДНОГО РУДНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ЖЕЛЕЗО**

(57) Реферат:

Изобретение относится к физико-химической геотехнологии, в частности к переработке некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы, преимущественно медь, никель, кобальт, а также железо, и может быть использовано при обогащении рудного материала открытым способом. Способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала включает формирование на первом антифильтрационном основании первого дренажного слоя и размещенного на нем выщелачиваемого слоя, содержащего некондиционный сульфидный рудный материал и пирротин, формирование на втором антифильтрационном основании,

расположенном вне первого антифильтрационного основания, второго дренажного слоя и размещенного на нем обогащаемого слоя, активирование выщелачиваемого слоя со стороны его входа путем периодического орошения выщелачивающим водным или сернокислым раствором с переводом содержащихся в нем металлов в раствор, поступающий в первый дренажный слой, циклическое увлажнение металлосодержащим раствором обогащаемого слоя, осаждение никеля и кобальта в обогащаемом слое с образованием техногенной руды и отвод отработанного раствора из обогащаемого слоя через второй дренажный слой на сброс или на вход выщелачиваемого слоя. Дополнительно формируют соединенные последовательно участок извлечения меди и

RU 2 502 869 C2

RU 2 502 869 C2

участок осаждения железа, при этом первый дренажный слой соединен с входом участка извлечения меди и входом выщелачиваемого слоя, а выход участка осаждения железа соединен с обогащаемым слоем и входом выщелачиваемого слоя. Используют металлосодержащий раствор с рН 1,8-2,2, который направляют вначале на участок извлечения меди и путем цементации на металлическом железе выделяют из него медь, затем обезмеженный металлосодержащий

раствор направляют на участок осаждения железа, где раствор пропускают через термоактивированный карбонатит с крупностью частиц 0,1-0,2 мм при соотношении карбонатита и раствора 0,5-0,7 г/л, после чего раствор подают в обогащаемый слой для осаждения никеля и кобальта. Изобретение позволяет повысить эффективность переработки некондиционного сульфидного рудного материала и повысить степень извлечения металлов. 8 з.п. ф-лы, 1 ил.