

### Основные выводы

Применение современных средств гидрометрических измерений позволило, на основе натуральных измерений, выявить сложную структуру течений в районе слияния рек Сылва и Чусовая и расположения основного водозабора г. Перми - Чусовских очистных сооружений. Полученные результаты имеют принципиальное значение для оценки адекватности, корректности гидродинамических моделей рассматриваемого участка Камского водохранилища. В тоже время сами гидродинамические модели являются основным инструментом отработки наиболее оптимальных схем, повышения устойчивости функционирования основного питьевого водозабора г. Перми, в части снижения жесткости забираемой воды.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лепихин А.П., Немковский Б.Б., Онянов В.А., Капитанова Е.Н. Селективный отбор воды // Водоснабжение и санитарная техника. – 1988. – № 3. – С. 27-28.
2. Лепихин А.П., Любимова Т.П., Коновалов В.В., Паршакова Я.Н., Возняк А.А., Шумилова Н.С. Использование стратификационных эффектов для улучшения качества воды, забираемой из поверхностных водных объектов на питьевые нужды // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2011. – № 5. – С. 89-104.
3. Lyubimova T., Lepikhin A., Kononov V., Parshakova Ya., Tiunov A. Formation of the density currents in the zone of confluence of two rivers // Journal of Hydrology. – 2014. – V. 508. – P. 328-342.
4. Лепихин А.П., Любимова Т.П., Возняк А.А., Паршакова Я.Н., Богомолов А.В., Ляхин Ю.С. Особенности регулирования качества забираемой воды при ее селективном заборе из водохранилищ // Водное хозяйство России: Проблемы, технологии, управление. – 2017. – № 3. – С. 56-68.
5. Руководство по эксплуатации электромагнитного многопараметрическим измерителем течений MIDAS ECM. – Режим доступа: URL: <https://www.valeport.co.uk/Portals/0/docs/Manuals/Current%20Meters/Midas%20ECM/Hardware/0808819c.pdf>
6. WorkHorse Rio Grande. Акустический доплеровский профилограф: Технич. р-во. Teledyne RD Instruments (TRDI). – Режим доступа: URL: [http://www.teledynemarine.com/Documents/Brand%20Support/RD%20INSTRUMENTS/Technical%20Resources/Manuals%20and%20Guides/Workhorse/Rio%20Grande%20ADCP%20Guide\\_Sep13.pdf](http://www.teledynemarine.com/Documents/Brand%20Support/RD%20INSTRUMENTS/Technical%20Resources/Manuals%20and%20Guides/Workhorse/Rio%20Grande%20ADCP%20Guide_Sep13.pdf)
7. Матарзин Ю.М. Гидрология водохранилищ. – Пермь: Изд-во ПГУ, 2003. – 296 с.
8. Самолюбов Б.И. Плотностные течения и диффузия примесей. – М.: URSS, 2007. – 350с.: ил., табл.

УДК 550.423

DOI: 10.7242/echo.2019.2.3

## ЛИТОТОКСИЧНОСТЬ КАЛИЙНЫХ РУД ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Е.С. ХОХРЯКОВА

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** Проведена оценка распределения микроэлементов в калийных рудах Белопашинского участка Верхнекамского месторождения солей. Рассмотрены закономерности содержания микроэлементов в зависимости от глубины залегания и литологии пород (сильвинит, карналлит, галопелит). Установлено, что преобладающими элементами калийных пород являются Ti, Mn, Sr, В и Ва при подчиненном количестве V, Cr, Cu, Co, Ni, Zr, Ga. Проведено сопоставление микроэлементного состава руд и отходов калийного производства.

**Ключевые слова:** Верхнекамское месторождение, калийные руды, микроэлементы, литотоксичность.

### Введение

С момента открытия Верхнекамского месторождения солей (ВКМС) проводится изучение состава попутных минералов и элементов-примесей добываемых калийных руд. Однако, если на начальных этапах эти геохимические исследования были направлены на оценку возможности попутного извлечения полезных компонентов, то с накоплением огромного количества отходов и формированием в них техногенно-минеральных образований встал вопрос об экологической значимости данных микрокомпонентов (элементов-примесей), т.е. природной литотоксичности калийных руд. Породообразующие минералы, слагающие соляные породы,

содержат широкий спектр макроэлементов (Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Fe). Микроэлементы, имеющие концентрации  $\leq 0,1\%$  [3], представляют особый интерес, поскольку в процессе рудоподготовки и обогащения они могут накапливаться в образующихся отходах и представлять потенциальную опасность для окружающей среды. К числу элементов-примесей относятся, главным образом, галогениды, щелочные и щелочноземельные металлы. Кроме того, с применением современных чувствительных методов химического анализа, в калийных рудах обнаружен широкий спектр тяжелых металлов (ТМ) и присутствие благородных металлов.

Наиболее полная информация о содержания редких элементов в породах соляной толщи ВКМС приведена в работе А.И. Кудряшова [4]. Автор отмечает, что содержание только семи элементов в породах соляной толщи выше кларков земной коры: Вг, В, I, Li, Ge, Rb, Sr, при этом превышение существенно только для брома, йода, бора и рубидия. Отмечено, что такие ТМ, как Fe, Ni, Mn, V, Ti, приурочены в основном к нерастворимому остатку (Н.О.) руд. Основная часть Zn и Cu сосредоточена в растворимой части руд (до 75%). Установлено, что содержание Ba определяется типом руд: в карналлитах – это водорастворимая (99,65%), в сильвинитах – нерастворимая (97,3- 99,6%) форма.

Цель настоящего исследования – на примере Белопащинского участка Верхнекамского месторождения оценить природную литотоксичность калийных руд по содержанию обнаруженных микроэлементов.

#### **Объект и методы исследования**

В качестве объекта настоящего исследования выступает массив результатов полуколичественного спектрального анализа керн продуктивной толщи 7 скважин Белопащинского участка Верхнекамского месторождения. Общее количество проб, использованных при анализе – 445. Основными типами исследованных пород являются каменная соль, сильвиниты, карналлитовые и карналлит-галитовые породы, галопелиты. Определение содержания микроэлементов проводилось методом эмиссионного спектрального анализа с использованием спектрографа ДФС-458С. Полуколичественный спектральный анализ широко применяется в геохимии и позволяет установить качественный состав и приближенное количественное содержание элементов в горной породе.

Оценка литотоксичности калийных руд проводится на основании содержания 35 из 40 определяемых элементов, поскольку остальные пять (Mg, Ca, Si, Al, Fe) являются породообразующими элементами с содержанием в породах более 1%. Представительные данные получены по 12 микроэлементам (В, Ti, Ga, Sr, Cu, Ni, Cr, Co, Mn, Ba, V, Zr), концентрации которых в не менее половины исследованных проб находятся в пределах обнаружения. Вместе с тем, нельзя оставить без внимания Pb, значительные концентрации которого были обнаружены в керне только двух скважин.

#### **Результаты и обсуждение**

Для оценки распределения микроэлементов по глубине залегания проводилось усреднение концентраций с учетом литологии проб, т.е. каждый выделяемый в разрезе ВКМС пласт представлен «усреднёнными» концентрациями элементов.

Построение графика (рис. 1) выявило отсутствие закономерностей распределения микроэлементов по разрезу, то есть связь содержания микроэлементов с глубиной залегания не прослеживается. Следует отметить, что наибольшее количество микроэлементов содержится в глинистых породах (мергели, галопелиты), наименьшее – в карналлитах пластов Е, Д, В, Б и полосчатых сильвинитах.

По основным формам нахождения анализируемые микроэлементы разделяются на три группы: литофильные (образующие оксидные соединения) – В, Sr, Ba, Mn, Zr, Ti; халькофильные (образуют сульфидные соединения) – Cu, Ga, Pb; сидерофильные (оксифилы, накапливающиеся вместе с железом) – Ni, V, Cr, Co. Ga является рассеянным элементом и характеризуется тем, что имеет двойственную природу и может концентрироваться как в кислородных, так и в сульфидных соединениях.

В абсолютном большинстве исследованных проб Белопашнинского участка обнаружены Ti, Mn, Sr, B, Ba, в меньшем количестве проб – V, Cr, Cu, Co, Zr, Ni, Ga (табл.1).

**Таблица 1**

Микроэлементный состав соляных пород в сравнении с кларками, мг/кг

	Ti	Mn	Sr	B	Ba	V	Zr	Cu	Cr	Co	Ni	Ga	Pb
<b>Кларки*</b>	<b>400</b>	<b>1100</b>	<b>610</b>	<b>35</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>19</b>	<b>4</b>	<b>11</b>	<b>0,1</b>	<b>20</b>	<b>4</b>	<b>9</b>
Галопелит	1585,7	738,6	550,0	514,3	107,1	60,7	57,1	36,4	35,3	28,4	24,1	5,1	4,0
Карналлит	136,1	39,9	56,3	41,0	12,5	5,7	3,7	13,0	9,0	3,2	2,2	0,6	2,8
Карналлит с галитом	325,0	152,5	65,4	125,7	36,1	15,8	5,0	8,7	15,2	7,3	1,8	1,0	1,0
Сильвинит красный	551,5	141,0	76,3	43,2	32,7	7,3	8,1	9,9	9,2	5,4	3,6	1,1	6,1
Сильвинит полосчатый	94,3	75,7	60,7	21,1	17,8	1,0	1,0	11,3	5,1	5,6	1,1	0,6	14,0
Сильвинит пестрый	350,0	107,5	80,0	96,3	32,9	4,8	5,5	14,0	16,8	20,4	5,8	0,9	0,0
Каменная соль	480,6	245,9	134,0	109,0	45,2	16,5	10,3	13,5	17,0	9,0	7,8	1,8	5,2

\* Кларки осадочных карбонатных пород [6]

Ниже приводится краткая характеристика микроэлементов, зафиксированных в исследованных пробах керна Белопашнинского участка. Концентрации микроэлементов в исследованных породах сопоставлены с кларками осадочных карбонатных пород [6], которые обычно принимают в качестве фоновых при оценке месторождений полезных ископаемых.

Титан является преобладающим микроэлементом всех типов пород соляного разреза. Наименьшей его концентрацией характеризуются полосчатые сильвиниты и карналлиты (среднее содержание 94,3 и 136,1 мг/кг соответственно). В остальных соляных породах его содержание колеблется в пределах 325,0-551,5 мг/кг. Содержание в галопелитах составляет в среднем 1585,7 мг/кг. В Н.О. по имеющимся данным титан сосредоточен в ильмените  $FeTiO_3$  и возможно образует примесь в гематите, а в растворимой части руды – связан с ярозитом.

Марганец – весьма химически активный. Благодаря своей оксифильности регулирует природные окислительно-восстановительные реакции. Наблюдается четкая закономерность распределения Mn в зависимости от литологии пород: наибольшие концентрации (738,6 мг/кг) зафиксированы в галопелитах; в остальных литотипах – от 39,9 мг/кг в карналлитах до 245,9 мг/кг в каменной соли. Марганец может содержаться в виде примеси в Fe-долomite и, возможно, в виде родохрозита.

Бор имеет высокий окислительный потенциал и характеризуется высокой подвижностью и биофильностью. При низких температурах инертен, при повышенных – взаимодействует с галогенидами (наиболее активно с F при температуре 25° C), S, C, N, O, а также с P, As и Tl, образуя бориды. Содержание бора в соляном разрезе варьирует в зависимости от типа породы и глубины залегания. В галопелитах среднее содержание бора – 514,3 мг/кг, в каменной соли – 109,0 мг/кг, карналлитах – 41 мг/кг, в карналлите с примесью галита – 125,7 мг/кг, в сильвинитах 43,2-96,3 мг/кг. Полученные значения практически во всех калийных солях значительно выше кларкового, за исключением содержания в полосчатом сильвините (21,1 мг/кг). В солях Верхнекамского месторождения бор представлен боратами (боратом  $Mg_3B_7O_{13}Cl$ ). Обычно этот элемент связан с Н.О. солей [5].

Стронций проявляет литофильные свойства. Большинство соединений Sr токсичны. Наиболее важные соединения  $SrCO_3$  и  $SrSO_4$  труднорастворимы в воде.  $Sr(NO_3)_2$ ,  $SrCl_2$ ,

$\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$  хорошо растворимы. Более насыщены Sr галопелиты (среднее содержание 550 мг/кг). Концентрация Sr в карналлитах, сильвинитах и каменной соли колеблется в пределах 56,3-134,0 мг/кг, что значительно ниже кларка карбонатных пород. Стронций обнаружен в каменной соли пластов ПдКС, КрII, КрIII, З-И, Е-Ж, Д-Е, Г-Д, карналлитах пластов И, Е, Д, Г, пестрых сильвинитах пласта Б, сильвинитах пластов КрII, КрIII в виде барийсодержащего целестина или стронцийсодержащего барита.

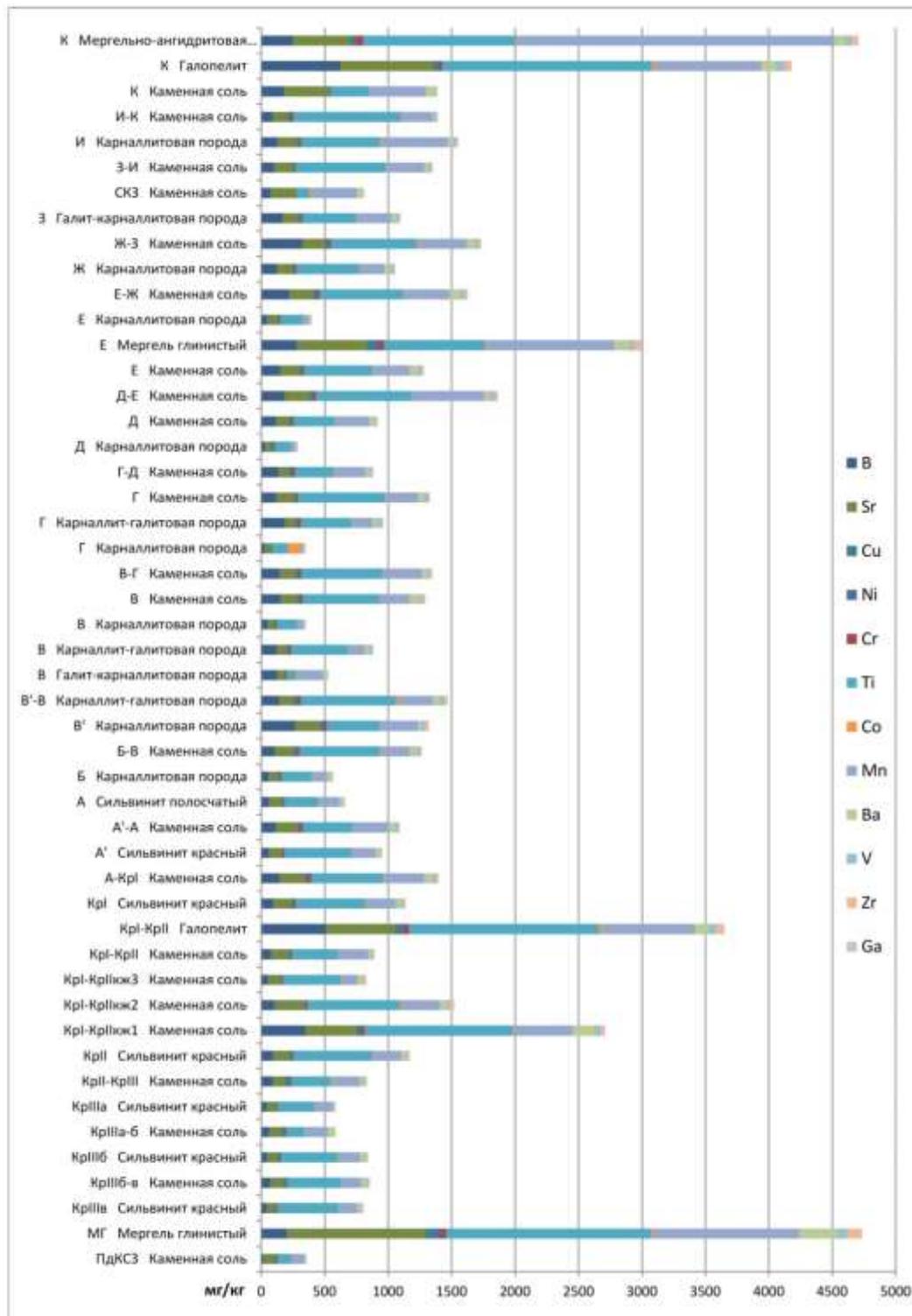


Рис. 1. Характер распределения элементов-примесей в разрезе скважин Белопащинского участка

Барий, кобальт, никель относятся ко 2 классу опасности. Соли бария представлены хорошо растворимыми (гидроксиды, хлориды и бромиды), среднерастворимыми (фториды, оксиды, сульфиды) и слабо растворимыми (карбонаты, сульфаты, фосфаты) соединениями. В природных геосистемах кобальт ассоциирован с никелем. Оба элемента образуют устойчивые карбиды металлов. Самыми растворимыми соединениями Co и Ni являются хлориды и сульфаты, однако большинство даже самых слабо растворимых соединений кобальта более устойчивы, чем соединения никеля. Распределение Co, Ni и Ba исследованных породах имеет сходный характер. Наиболее насыщены этими элементами галопелиты. Количество Ni не превышает кларковых значений, за исключением галопелитов, в то время как содержание Ba и Co гораздо выше кларков (табл. 2). Среднее содержание Co превышает кларки в несколько десятков раз. Средние концентрации Ba в калийных солях изменяются от 12,5 до 107,1 мг/кг (галопелиты). Концентрация Ni в калийных солях колеблется от 1,1 до 7,8 мг/кг в карналлитах, сильвинитах и каменной соли, и составляют 24,1 мг/кг в галопелитах.

Ванадий является рассеянным элементом литосферы и в свободном виде не встречается. Является сидерофильным элементом – образует несколько оксидов. В калийных рудах он содержится в виде примеси многих минералов, например в ярозите и гематите. Подвижность ванадия определяется кислотностью среды. В кислой среде ванадий малоподвижен или неподвижен, в то время как в щелочной среде переходит в растворимые токсичные формы. Содержание V в калийных рудах не превышает кларков (табл. 2), составляя 1,0-16,5 мг/кг для карналлитов, сильвинитов и каменной соли, за исключением галопелитов - 60,7 мг/кг, т.е. выше кларка в три раза.

Медь является распространенным элементом земной коры, кларк в карбонатных породах 4 мг/кг [6]. Содержание Cu в карналлитах, сильвинитах и каменной соли – 8,7-14,0 мг/кг, в галопелитах – в среднем 36,4 мг/кг. Таим образом, наблюдается превышение над кларком в несколько раз. Также, как Zn, в Н.О. солей Cu связан с сульфидами (сфалерит, пирит), а в растворимой – с сульфатами (ярозит, барит) и карбонатами (Fe-доломит, витерит и др.) [5].

Хром отличается большим разнообразием степеней окисления, от +2 до +6, при этом в природных соединениях представлен Cr<sup>+3</sup> и Cr<sup>+6</sup>. Cr, как и Pb, Ni, Cd, не является характерным для природной среды. Однако значительные его концентрации на поверхности земли связаны с горнодобывающими производствами и другими отраслями промышленности. Кларк Cr составляет 11 мг/кг. В галопелитах Белопащинского участка среднее содержание Cr 35,3 мг/кг. В карналлите с примесью галита, пестром сильвините и каменной соли содержание Cr превышает кларк карбонатных пород и лежит в пределах 15,2-17,0 мг/кг. В остальных солях не превышает значения 9,2 мг/кг.

Цирконий является литофильным элементом, образуя соединения окислов и силикатов. Обладает высокой устойчивостью к кислотным, щелочным и водным средам, превосходя в стойкости даже титан. Содержание Zr в калийных солях не превышает кларков карбонатов, концентрируясь в количестве 1,0-10,3 мг/кг в карналлитах, сильвинитах и каменной соли. В галопелитах его количество значительно выше кларка 57,1 мг/кг.

Галий по большинству химических свойств схож с алюминием. При низких температурах взаимодействует с галогенами, за исключением йода, растворяется в серной и соляной кислотах, реагирует с щелочами и образует амфотерные окиси. Содержание Ga в калийных рудах не превышает кларка, концентрируясь в диапазоне от 0,6 до 1,8 мг/кг в карналлитах, сильвинитах и каменной соли, за исключением галопелитов, 5,1 мг/кг.

Свинец. Большая часть проанализированных проб характеризуется концентрациями ниже предела обнаружения, однако в 2 из 7 скважин обнаружены более значительные его концентрации. Так в сильвинитах пласта КрII содержание свинца достигает 35 мг/кг при среднем значении для этой скважины 11 мг/кг. В прослоях каменной соли пласта КрII его содержание колеблется в пределах 5-25 мг/кг. В соседней скважине максимальная концентрация свинца в сильвинитах и каменной соли – 14 мг/кг при кларковом значении 4 мг/кг.

Таким образом, в результате оценки микроэлементного состава выявлены ряды распределения, характерные большинства для исследуемых проб  $Ti > Mn > Sr > B$  (или  $B > Sr$ ), для карналлитов  $Ti > Sr > B > Mn$ , что отличается от распределения этих элементов в земной коре, где преобладают соотношение  $Mn > Sr > Ti > B$ .

Полученная характеристика микроэлементного состава калийных руд имеет логичную взаимосвязь с составом отходов обогащения Верхнекамского месторождения. По данным исследований глинисто-солевых шламов зафиксировано присутствие широкого спектра микроэлементов: Ba, Ti, Mn, V, Zn, Cu, Ni [1, 5]. Наибольшие их концентрации приурочены к Н.О. шламов обогатительных фабрик. Количество бария в Н.О. шламов достигает 2600 мг/кг, титана 1500 мг/кг, марганца 870 мг/кг, ванадия 120 мг/кг. Содержание меди и никеля не превышает 55 и 41 мг/кг соответственно. По результатам проведенных исследований калийных руд Белопашнинского участка можно предположить, что в составе отходов также будут присутствовать такие микроэлементы, как Ti, Mn, B, Sr, Ba.

В зависимости от условий среды микроэлементы входят в состав разнообразных неорганических и металлоорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей. Органо-минеральные комплексы способны к трансформации, аккумуляции и миграции в водной среде на значительные расстояния. Поступление микроэлементов в окружающую среду подтверждается результатами проведенного в 2014 году обследования почв и растительности вблизи солеотвалов Верхнекамского месторождения [2]: более половины из 18 исследованных видов растений характеризуются повышенным содержанием Ba, Cd, Ni, Cr, Cu, Zn и Li. Считается, что растения можно считать индикаторами техногенного загрязнения, поскольку в зависимости от биологических особенностей и барьерных функций они способны накапливать в себе различные микроэлементы.

### Выводы

1. Обработка результатов полуколичественного спектрального анализа дает информацию о содержании микроэлементов в продуктивной части соляного разреза Белопашнинского участка Верхнекамского месторождения. Установлено, что преобладающими элементами калийных пород являются Ti, Mn, Sr, B, Ba при подчиненном количестве V, Cr, Cu, Co, Ni, Zr, Ga.

2. Учитывая приуроченность повышенного содержания микроэлементов к галопелитам и Н.О. солей, наиболее вероятным источником их поступления является привнос терригенного материала в бассейн соленакопления.

3. Переработка и обогащение калийных руд приводит к переводу большей части микроэлементов в глинисто-солевые шламы, где они образуют с технологическими реагентами гидрофобные органо-минеральные комплексы.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабошко А.Ю., Бачурин Б.А. Физико-химические факторы формирования отходов флотации сильвинита // Горн. информ.-аналит. бюл. – 2011. – № 6. – С. 120-125.
2. Еремченко О.З., Митракова Н. В., Шестаков И. Е. Природно-техногенная организация почвенного покрова территории воздействия солеотвалов и шламохранилищ в Соликамско-Березниковском экономическом районе // Вестн. Перм. ун-та. Сер. Биология. – 2017. – № 3. – С. 311-320.
3. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. – Москва: Недра, 1976. – 248 с.: ил.
4. Кудряшов А.И. Верхнекамское месторождение солей. – 2-изд., перераб. – М.: Эпсилон Плюс, 2013. – 368 с.
5. Хохрякова Е.С., Бачурин Б.А., Сметанников А.Ф. Технологические и экологические аспекты переработки глинисто-солевых шламов калийного производства // Экологическая стратегия развития горнодобывающей отрасли – формирование нового мировоззрения в освоении природных ресурсов: сб. ст. по итогам Всерос. науч.-техн. конф. с участием иностранных спец. в 2-х т. / ГоИ КНЦ РАН. – Апатиты, 2015. – Т. 2. – С. 91-97.
6. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // Bulletin of the Geological Society of America. – 1961. – V. 72, № 2. – P. 175-192.