

УДК 550.4:551.3(571.6)

**Н.И. Грехнев, Э.Я. Жовинский**

## **ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА ДАЛЬНЕГОРСКОГО ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА ЮЖНОГО ПРИМОРЬЯ РОССИИ**

Рассмотрены вопросы изменения химического состава компонентов окружающей среды в процессе горного техногенеза. Наибольшую способность к депонированию по сравнению с фоновыми параметрами литогенного субстрата проявляют донные илы открытых водоемов и верхние горизонты почв, содержащие широкий спектр токсичных элементов.

E-mail: zhovin@igmr.relc.com

На основе оригинальных исследований в горнодобывающих районах южного Приморья, где ведется освоение различных месторождений полезных ископаемых, рассмотрены вопросы миграции токсичных элементов в компонентах окружающей среды и условия формирования техногенных геохимических аномалий. Наиболее изучена в этом отношении территория Дальнегорского горнопромышленного района, в котором на протяжении столетнего периода разрабатываются крупные комплексные полиметаллические месторождения: сосредоточены семь действующих рудников, две обогатительные фабрики, свинцеплавильный завод, несколько хвостохранилищ, а также сопровождающие их производства, расположенные в долине р. Рудная, впадающей в Японское море. Рядом, в среднем течении р. Рудная, расположены объекты горнохимического комбината "БОР": карьеры, хвостохранилища, завод по производству борной кислоты и другие предприятия, задействованные в освоении крупного месторождения боросиликатов.

Эти комплексные месторождения относятся к сульфидной формации с содержанием сульфидных минералов (галенит, сфалерит, пирит и др.) в рудах более 20 %. Здесь добывают свинец, цинк, серебро, висмут и другие ме-

таллы. Район расположен в прибрежноморской зоне южного Сихотэ-Алиня и характеризуется расчлененным низкогорьем, влажным муссонным климатом и промывным режимом почв. Последние представлены высокоскелетными горно-лесными буроземами, формирующимися под южнотаежными кедрово-широколиственными лесами.

**Объекты и методы исследований.** Комплекс проведенных исследований соответствует среднемасштабному эколого-геохимическому картированию и охватывает геохимическое опробование сопряженных компонентов природной среды на разном расстоянии от источников загрязнения. Опробованы элювий коренных пород без видимых гидротермальных изменений, почвенный профиль (горизонты  $A_1$  и  $B$ ), наземная растительность, пространственно привязанная к точкам опробования литогенного субстрата (по сети примерно  $2 \times 2$  км) и поверхностные пылевые накопления. Опробование гидросети бассейна р. Рудная проведено с переменным шагом, с совмещением мест отбора проб воды, донных и паводковых отложений. Отбор проб снежного покрова выполнен по произвольной сети в контурах горнопромышленного района в соответствии с методическими рекомендациями [2, 9]. Водные растворы снеговых проб после их разделения на твердый осадок и фильтрат были проанализированы с помощью полуколичествен-

© Н.И. Грехнев, Э.Я. Жовинский, 2009

ного спектрального (твердый осадок на 36 элементов) и атомно-абсорбционного (фильтрат на 10 элементов) методов. Анализ проб горных пород, донных осадков и почв выполнен с применением спектрального метода (ПКЭСА) на характерные для района элементы (Pb, Zn, Cd, Co, As, Cu, V, Mn, Sn, Mo, P, Ni, Hg, F, Tl), что при достаточном количестве проб позволяет использовать статистические аналитические данные. Водные, снеговые (две фазы) и биогеохимические пробы подвергнуты атомно-абсорбционному анализу. Общий объем проанализированных проб составил около 2000 штук.

**Основные результаты и их обсуждение.** Почвы, как известно, представляют собой продукт взаимодействия горных пород и живых организмов и наиболее полно депонируют химические вещества, в том числе составляющие техногенное загрязнение территории. На фоновых участках уровни концентрации химических элементов в почвах определяются их содержанием в почвообразующих породах. При техногенном геохимическом загрязнении в почвах происходит накопление токсичных элементов (ТЭ), представленных преимущественно тяжелыми металлами (ТМ), которые подавляют растения, вызывая их морфологические и мутационные изменения. С этих позиций весьма важно, что в оценке воздействия загрязнителей определяющим параметром часто оказывается не первоначальная концентрация токсичных веществ в рудных минералах, а содержание их подвижных (растворимых) форм, служащих причиной образования новых химических соединений — более токсичных или с большим содержанием ТЭ [1, 7]. Уровни загрязнения почв, водных бассейнов и донных илов представляют собой наиболее важные показатели техногенного загрязнения окружающей среды. Мы считаем, что только с учетом этих показателей могут быть разработаны оценочные критерии техногенного загрязнения территорий, находящихся в зоне воздействия горно-промышленных предприятий, причем очень важное значение приобретает интенсивность накопления ТМ, определяемая по коэффициентам концентрации ( $K_k$ ) в различных компонентах среды (табл. 1).

сичных элементов (ТЭ), представленных преимущественно тяжелыми металлами (ТМ), которые подавляют растения, вызывая их морфологические и мутационные изменения. С этих позиций весьма важно, что в оценке воздействия загрязнителей определяющим параметром часто оказывается не первоначальная концентрация токсичных веществ в рудных минералах, а содержание их подвижных (растворимых) форм, служащих причиной образования новых химических соединений — более токсичных или с большим содержанием ТЭ [1, 7]. Уровни загрязнения почв, водных бассейнов и донных илов представляют собой наиболее важные показатели техногенного загрязнения окружающей среды. Мы считаем, что только с учетом этих показателей могут быть разработаны оценочные критерии техногенного загрязнения территорий, находящихся в зоне воздействия горно-промышленных предприятий, причем очень важное значение приобретает интенсивность накопления ТМ, определяемая по коэффициентам концентрации ( $K_k$ ) в различных компонентах среды (табл. 1).

Таблица 1. Содержание элементов-загрязнителей (мг/кг) и их соотношение в сопряженных компонентах ОС Дальнегогорского горнопромышленного района

Элемент	Литогенный субстрат	Почва		Наземная растительность	Донный ил	Пыль
		$A_1$	$A_2$			
As	$\frac{5}{2-10}$	$\frac{8/1,6}{2-100}$	$\frac{4/0,8}{2-100}$	—	$\frac{32/64}{2-80}$	$\frac{4,4/0,9}{2-6}$
Pb	$\frac{3,5}{0,2-8,0}$	$\frac{15/4,2}{1-40}$	$\frac{3/0,8}{0,8-6,0}$	$\frac{8/2,3}{3-20}$	$\frac{27/7,7}{0,8-300}$	$\frac{37/10}{8-100}$
Zn	$\frac{8,7}{3-10}$	$\frac{8,7/2,2}{6-20}$	$\frac{8,2/4,5}{4-40}$	$\frac{65/16}{20-100}$	$\frac{130/32}{6-400}$	$\frac{19/4,8}{8-40}$
Cu	$\frac{2}{0,2-30}$	$\frac{3/1,5}{0,4-8,0}$	$\frac{3/1,5}{0,4-8,0}$	$\frac{4,3/2,1}{3-6,0}$	$\frac{12/6,0}{4-40}$	$\frac{3/1,5}{2-3}$
Sn	$\frac{2,9}{0,3-10}$	$\frac{0,3/0,1}{0,06-0,6}$	$\frac{0,4/0,1}{0,1-2,0}$	$\frac{0,3-0,1}{0,2-0,6}$	$\frac{0,5/0,2}{0,2-0,8}$	$\frac{0,3/0,1}{0,3-0,4}$
Mo	$\frac{0,2}{0,1-0,6}$	$\frac{0,3/1,5}{0,1-0,4}$	$\frac{0,2/1,0}{0,1-0,4}$	$\frac{0,2/1,0}{0,1-0,6}$	$\frac{0,2/1,0}{0,1-0,3}$	$\frac{0,2/1,0}{0,1-0,3}$
V	$\frac{5}{1,0-20}$	$\frac{7/1,4}{3-30}$	$\frac{7/1,4}{3-30}$	$\frac{0,2/0,1}{0,1-0,4}$	$\frac{6/1,2}{4-8}$	$\frac{7/1,4}{4-8}$
Ni	$\frac{1,2}{0,06-4,0}$	$\frac{2,4/2,0}{0,6-4,0}$	$\frac{0,8/0,7}{0,3-3,0}$	Не обн.	$\frac{2,7/2,2}{2,0-2,4}$	$\frac{3,0/2,5}{2,0-4,0}$
P	$\frac{40}{20-80}$	$\frac{100/2,5}{40-1000}$	$\frac{65/1,4}{40-800}$	$\frac{3000/75}{10-3000}$	$\frac{55/1,3}{40-80}$	$\frac{60/1,5}{50-80}$
B	$\frac{4,5}{2-40}$	$\frac{14/3,1}{4-100}$	$\frac{16/3,5}{6-80}$	$\frac{1800/40}{100-3000}$	$\frac{18,6/4}{6-40}$	$\frac{48/10}{10-100}$

Примечание. В числителе — среднее содержание элемента / коэффициент концентрации по отношению к литогенному субстрату (жирным шрифтом — максимальные значения); в знаменателе — пределы колебаний содержания элемента.

Из табл. 1 видно, что в кровле почвенного слоя накапливаются As, Pb, Zn, Ni, P, B ( $K_k = 1,6-4,2$ ), а в горизонте B повышается содержание только Zn и B. Аномальные значения концентрации в растительности отмечены для P, B, Pb, Cu, значительно повышенные — для P и B. Максимальное содержание ТМ установлено в донных осадках водоемов. В пылевых накоплениях отмечены Pb, Zn, P и Ni, представляющие собой основные трассеры аэрального переноса [5].

Формы нахождения химических элементов в почвенном разрезе изучены пока еще недостаточно. Имеющиеся данные [1, 3, 8] позволяют считать, что в почвах преобладают безминеральные формы, входящие в состав почвенного поглощающего комплекса и минеральные гипергенные образования, генетически связанные с продуктами разрушения первичных и вторичных минералов. В пределах техногенных геохимических аномалий в поверхностных горизонтах почв отмечаются первичные сульфидные минералы полиметаллов. Хотя известно, что существование сульфидов в условиях окислительной обстановки ( $pH < 5,5$ ) возможно лишь в случае постоянно их поступления за счет аэрального привноса.

На долю органических соединений приходится ~8–10 % валового содержания элементов. Фазовый анализ химических элементов показывает присутствие в аномальной части почв воднорастворимых соединений, в том

числе сорбированных форм Pb, Zn, Cd и других ТЭ, значительное количество органометаллических соединений. При этом максимальное содержание большинства элементов приурочено к иллювиальному горизонту почв, где подвижные формы связаны с почвенным поглощающим комплексом и общее их количество иногда достигает 73–98 % от валового содержания [5, 6].

Высокая концентрация подвижных и неустойчивых форм элементов в почве (доли от суммы) позволяет относить эти геохимические аномалии к техногенным (табл. 2).

По уровню загрязнения почв и речных илов можно судить о степени и характере техногенного загрязнения природно-техногенных систем. На их основе могут разрабатываться оценочные критерии эколого-геохимического загрязнения площадей, прилегающих к горным предприятиям. Известно, что основной поток загрязняющих веществ попадает в почву аэральным путем вследствие переноса и осаждения пылевых частиц и аэрозолей, значительно меньше — вследствие прямых поступлений промышленных выбросов "на рельеф" местности [4–6]. Аэральное поступление сульфат-ионов, сероводорода, аммония и других токсикантов на участках техногеосистем превышает вдвое таковые для фоновых районов, а аэрозольного материала — в два-четыре раза. Суммарный аэральный поток тяжелых металлов возрастает в зоне интенсивного тех-

Таблица 2. Среднее содержание элементов-загрязнителей в почвах Дальнегогорского района, мг/кг

Элемент	В пределах аномальных полей				Вне аномальных полей			
	Кол-во проб	Почва		$K_A$	Кол-во проб	Почва		$K_A$
		$A_1$	B			$A_1$	B	
Zn	37	5,2	4,8	1,08	100	3,1	3,2	1,0
Cu	32	39	25	1,56	98	26	23	1,2
Pb	52	480	118	4,06	78	41	59	<1
Zn	70	265	132	2,0	60	92	118	<1
Cd	26	6,4	4,5	1,42	104	4,0	3,1	1,3
As	26	41	24	1,7	104	36	24	1,5
Sb	29	21	20	1,05	101	9,0	7,0	1,3
Bi	31	3,7	1,9	1,95	99	2,6	1,5	1,7
Co	25	6,2	6,7	<1	105	6,2	7,0	<1,0
Ag	42	1,7	0,5	3,4	88	0,26	0,25	1,0
Mn	26	1295	978	1,3	105	1050	1000	1,0
B	50	61	51	1,2	50	53	51	1,0

Примечание.  $K_A$  — иллювиальный коэффициент, характеризующий отношение концентраций элементов в горизонтах  $A_1$  и B.

ногенного влияния в семь-восемь раз. Особенно высокими значениями характеризуются потоки халькофильных элементов (Pb, Cu, Zn, Cd, As, Ag и др.), которые в сочетании со специфическими условиями гипергенеза определяют сернокислотный тип техногенеза, обусловленный как воздействием отходов добычи и переработки руд, так и промышленными выбросами при металлургическом переле [7, 8].

На характер поведения и уровень концентрации ТМ в почвенном разрезе влияют факторы сорбции — повышение содержания мелкозема и гумуса вверх по разрезу, а также снижение показателя рН и степени насыщенности основаниями — вниз. При увеличении содержания глинистой фракции увеличивается ионообменная способность почвогрунтов. Гумус обладает значительно большей по сравнению с глинами обменной способностью и может образовывать металлоорганические комплексы даже при высоких значениях рН [3, 5].

Наиболее интенсивно горный техногенез проявляется при освоении месторождений полиметаллической группы, особенно при полном цикле горных работ, включающих добычу, обогащение и металлургический передел. Прилегающие к горным объектам площади подвергаются техногенному воздействию мощного потока токсичных элементов и их соединений, в результате чего формируются

техногенные системы с высокими значениями содержания загрязняющих химических веществ во всех компонентах среды. Набор химических элементов, формирующих техногеохимические аномалии, как правило, отражает состав добываемого минерального сырья и технологических препаратов, используемых при обогащении руд [4, 8].

Общая закономерность химического загрязнения в горнопромышленных районах — зональная структура техногенных геохимических ореолов и потоков рассеяния, связанная с отдельными производствами или циклами горных работ. Так, главные и сопутствующие металлы, содержащиеся в рудах месторождений, накапливаются, как правило, в центральных частях аномального поля или в "голове" литогеохимических потоков. При более глубоком разрушении минеральных форм (обогажительный и металлургический циклы) разнос пылеватых и аэрозольных частиц осуществляется за счет воздушных потоков, переносящих загрязняющие вещества в периферические части ореолов, вследствие чего существенно увеличивается площадь аномальных полей.

Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха при отработке месторождений открытым способом служат отходы и выбросы, образующиеся в результате проходки горных выработок (буровзрывные работы, работа механизмов, транспортных средств и

Таблица 3. Фазовые формы химических элементов в водотоках Дальнегогорского горнопромышленного района

Элемент	ПДК воды хоз.-питьев. назначения	Фон ДВ региона	Среднее содержание			
			Взвесь, мг /кг	Фильтрат, мг/л	Доля растворенных форм, %	Донные осадки, мг/кг
Fe	—	—	0,22	0,13	50	1800
Mn	0,1	0,013	0,014	0,018	95	1460
Co	0,1	0,026	—	0,0008	—	9
Cr	—	—	—	0,002	—	38
Cu	1,0	0,002	0,0036	0,0046	8	23
Pb	0,03	0,004	0,07	0,002	15	91
Zn	—	0,066	0,052	0,056	56	127
Cd	0,001	0,034	—	0,001	—	3,1
As	0,03	0,01	—	0,007	—	57
Sb	0,05	—	—	—	—	5,3
Sn	2,0	—	—	—	—	4,1
Ag	0,005	—	—	—	—	0,23
B	—	—	—	0,04	—	110
Bi	—	—	—	—	—	2,8
Be	—	—	—	0,03	—	—

Примечание. "—" — данные отсутствуют.

др.), с преобладающим разносом пылевато-газового материала при массовых взрывах. Разовая концентрация пыли в воздухе в зоне влияния карьера во времени сильно варьирует, в среднем составляя от 0,3–2,0 до 4–5 мг/м<sup>3</sup>, что в 2–12 раз выше ПДК и на 2–3 порядка выше фонового уровня [1]. Загрязнение приземной атмосферы за пределами рабочей зоны кратковременно и благодаря изменчивости физических параметров атмосферы ее очищение происходит в течение двух-трех суток [8].

Существует зависимость состава загрязнителей от видов горного производства. Например, с горнодобывающим производством напрямую связано загрязнение поверхностных водоемов ионами группы азота ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), образующихся в процессе разложения аммиачной селитры взрывчатых веществ, а также сульфат-ионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) — при вскрытии зон окисления сульфидсодержащих пород и руд. Интенсивность накопления и длительность воздействия сульфат-иона на экосистемы зависит от объема накопленных отвалов и показателя сульфидности руд, способствующих выветриванию минералов и выщелачиванию химических элементов из них.

Гидрохимические потоки в горнопромышленных районах горно-таежных ландшафтов характеризуются разным составом ТМ в виде ионных растворов и твердых взвесей. Причем во взвешенном состоянии переносится до 80 % объема отдельных химических загрязнителей (табл. 3). Однако для ряда элементов (Pb, Cu, Zn, В, Fe и др.) доля растворенных форм существенно повышается, особенно в водотоках, дренирующих рудные месторождения сульфидной формации, в которых формируются кислые воды (рН < 5) с высокой концентрацией сульфат-иона.

Вещественный состав аномальных потоков в донных осадках представлен широким комплексом элементов-загрязнителей (Pb, Zn, As, Cd, Bi, Sb, Sn, В, Cu и др.). Учитывая депонирующий характер донных осадков, содержание химических элементов в илах отдельных

водотоков достигает значений, сопоставимых со значениями кондиционных руд месторождений, %: Pb — 1–3, Zn — 3, As — 0,1, Cd — 0,03, Sn — 0,06, Ag, Bi, Sb — 0,0n. Высокое содержание ТМ в донных осадках зачастую удерживает аномальный уровень загрязнения поверхностных вод даже после полного "закрытия" источников выброса.

В снеговых пробах контрастно проявляется аномальность, % проб: Ag — 100, Pb — 86, Sn — 37, Zn — 35, Mn — 35, As — 30, Sb — 28, Cd — 21, в меньшей мере — Cu и Ni — 5–9. Фильтрат снеговых проб (растворенные формы) характеризуется аномальными значениями, %: В — 46, Cu — 32, Zn — 28 и Pb — 14, поскольку их соединения легко растворимы. Характер распределения содержания растворенных форм в компонентах техногеосистем аналогичен установленному для распределения валовых содержаний с той лишь разницей, что максимальное значение  $K_k$  (> 206) характерно для В, а  $K_k$  Zn, Cu, Pb и As имеют более низкие значения.

**Заключение.** Главными поставщиками загрязняющих веществ в экосистемы служат горные и металлургические производства, выполняющие добычу и переработку, а также технологически связанные с ними предприятия. Основными транспортерами химических загрязнителей в почвы выступают пыль и аэрозоли, при этом твердые частицы выполняют роль ядер конденсации атмосферной влаги.

Сопоставление значений концентрации элементов-загрязнителей в различных компонентах среды выявляет широкую геохимическую трансформацию их в системе литогенный субстрат — компоненты ландшафта (почвы, наземная растительность, донные илы и т. д.) и показывает, что основное депонирование осуществляют донные илы (Pb, Zn, As, Cu, Sn, В) и почвы. Наземная растительность концентрирует преимущественно биогенные элементы (P, Zn, В, Cu, Mn).

*Работа выполнена при поддержке конкурсного проекта ДВО РАН № 907-III-Б-09-104.*

1. Аржанова В.С., Евпатыевский П.В. Геохимия ландшафтов и техногенез. — М.: Наука, 1990. — 196 с.
2. Глазовская М.А. Теория природных и техногенных ландшафтов СССР. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. — 327 с.
3. Грехнев Н.И. Особенности формирования геохимических ареалов загрязнения в ландшафтах Приамурья // Биогеохимические ареалы рассеяния химических элементов в экосистемах Дальнего Востока. — Владивосток: ДВО АН СССР, 1981. — С. 30–35.
4. Грехнев Н.И. Эколого-геохимические аспекты оценки техногенного загрязнения геосистем горнорудных районов юга Дальнего Востока // Влияние процессов горного производства на объекты природной среды. — Владивосток: Дальнаука, 1998. — С. 12–31.

5. *Евпатыевский П.В., Аржанова В.С.* Баланс и трансформация миграционных форм тяжелых металлов в техно-геосистеме // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. — Л. : Гидрометеиздат, 1985. — С. 89.
6. *Куприянова И.И., Румянцева Г.Ю., Шпанов Е.П., Маринов Б.Н.* Геохимические аспекты техногенного загрязнения почвы и воды при эксплуатации редкометалльно-флюоритовых месторождений // Разведка и охрана недр. — 1995. — № 7. — С. 22—25.
7. *Ломоносов И.С.* Основные процессы техногенного рассеяния и концентрирования элементов и принципы их оценки // Геохимия техногенных процессов. — М. : Наука, 1990. — С. 26—59.
8. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. — М. : Недра, 1990. — 325 с.
9. *Требования к эколого-геологическим исследованиям и картографированию масштаба 1 : 50000 — 1 : 25000.* — М. : ВСЕГИНГЕО, 1993.

Ин-т горн. дела ДВО РАН, Хабаровск, Россия  
Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 28.09.2009

**РЕЗЮМЕ.** Висвітлено зміни хімічного складу компонентів довкілля у процесі гірничого техногенезу. Найбільшу здатність до депонування порівняно із фоновими параметрами літогенного субстрату демонструють донний мул відкритих водойм і верхні горизонти ґрунтів, що містять широкий спектр токсичних елементів.

**SUMMARY.** Questions pertaining to the changes in chemical composition of environment components being affected by mining technogenic processes have been discussed. The most transformed, compared to lithogenic substrate, are bottom slimes and upper soils horizons, which deposit widened the ranges of toxic elements.