

На правах рукописи



Белкин Павел Андреевич

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ОБЪЕКТОВ
СКЛАДИРОВАНИЯ ОТХОДОВ РАЗРАБОТКИ
КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ
(на примере Верхнекамского месторождения)**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре динамической геологии и гидрогеологии
Пермского государственного национального исследовательского университета

Научный руководитель: **Катаев Валерий Николаевич,**
доктор геолого-минералогических наук, доцент.
Заведующий кафедрой динамической геологии и гидрогеологии Пермского государственного национального исследовательского университета

Официальные оппоненты: **Абдрахманов Рафил Фазылович,**
доктор геолого-минералогических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ.
Заведующий лабораторией гидрогеологии и геоэкологии Института геологии ФГБУН Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа

Елохина Светлана Николаевна,
доктор геолого-минералогических наук, доцент.
Директор филиала «Уральский региональный центр государственного мониторинга состояния недр» ФГБУ «Гидроспецгеология», г. Екатеринбург

Ведущая организация: **Горный институт Уральского отделения Российской академии наук – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, г. Пермь**

Защита состоится «20» июня 2019 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.121.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ)», по адресу: 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23, в аудитории 4-73 (зал диссертационных советов).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23, <http://mgri-rggru.ru/>.

Автореферат разослан «__» апреля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.121.04,
д-р геол.-минерал. наук, доцент

Ганова Светлана Дмитриевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Калийные соли являются важным и крайне востребованным ресурсом в современной экономике. Главным продуктом переработки калийных солей являются калийные удобрения. Неуклонный рост населения Земли с середины XX столетия привел к росту дефицита продуктов питания. В сложившейся ситуации интенсификация производства продуктов питания, в том числе путём внесения удобрений, является обязательным условием ведения сельского хозяйства во всём мире. Как следствие, в начале XXI века произошел резкий рост спроса на калийные удобрения. Впервые с 1970-х гг. стали реализовываться не только проекты расширения существующих производств, но также началось изучение новых месторождений, проектирование и строительство новых предприятий. Кроме известных калийных бассейнов Западной Европы, Канады, России и Белоруссии, сегодня разведаны новые месторождения калийных солей в Центральной и Юго-Восточной Азии, Южной Америке, Западной и Восточной Африке, а также ранее не разрабатываемые эвапоритовые залежи Северной Америки (Rauche, 2015; Cocker, 2016).

Однако, интенсификация всякого производства входит в противоречие с сохранением и развитием природной среды регионов его расположения и принципом минимизации техногенного воздействия. Калийная промышленность является комплексной отраслью хозяйства, объединяющей в себе горнодобывающее и химическое производство. Как горнодобывающее, так и химическое производство характеризуются значительным уровнем воздействия на окружающую среду. Горнодобывающие предприятия являются источником комплексного и концентрированного воздействия на все компоненты окружающей среды. Большинство технологических процессов таких предприятий проходят в условиях прямого взаимодействия с окружающей средой. Проходка горных выработок и извлечение большого объема пород из недр Земли приводит к изменению напряженно-деформированного состояния массива горных пород, проявлениям техногенной сейсмичности, провалообразованию, изменению уровня подземных вод. Для расположения производственных комплексов, открытых горных выработок, объектов хвостового и отвального хозяйства изымаются значительные площади земель и сельхозугодий. Геохимическое воздействие на геологическую среду осуществляется посредством поступления в атмосферу, поверхностные и подземные воды, почвенную среду различных химических элементов и их соединений в количествах, не характерных для природного геохимического фона.

Предприятия химической промышленности, как правило, характеризуются меньшим масштабом взаимодействия с окружающей средой и объемом образующихся отходов, закрытыми технологическими циклами. Однако высокая степень опасности химически синтезированных веществ, отсутствие природных аналогов для многих из них, потенциальная возможность аварийных выбросов в природную среду также ставят предприятия химической промышленности в ряд экологически наиболее опасных производств.

Отличительной особенностью солей является их высокая растворимость. Во многом именно в связи с этим, техногенное воздействие калийного производства на компоненты природной среды наиболее ярко проявляется во влиянии на

приповерхностную гидросферу. Ведущее место в нарушении исходной гидрохимической обстановки большинство исследователей отводит воздействию поверхностных накопителей отходов – шламохранилищ и солеотвалов (Гольдберг, 1984; Мироненко, 1988; Горбунова, 1990; Бельтюков, 2000; Кирюхин, 2010 и др.).

Анализ техногенных изменений химического состава приповерхностной гидросферы в районах действующих калийных производств, зачастую, ограничивается только характеристикой засоления природных вод. При этом учитывается ограниченное количество гидрохимических показателей. Кроме того, сложной задачей является определение начальной стадии техногенного воздействия, когда показатели химического состава не превышают установленных предельных нормативов.

В связи с этим, **главная научная идея** работы формулируется необходимостью совершенствования методов оценки степени влияния отходов предприятий калийной промышленности на состав подземных вод зоны активного водообмена.

Целью работы является обоснование комплекса индикаторов и механизма техногенного изменения состава подземных вод в зоне влияния отходов калийной промышленности в местах их складирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- систематизация данных об условиях разработки крупнейших месторождений калийных солей, особенностях химического состава калийных руд и продуктов их переработки;
- сбор и анализ опубликованной и нормативной литературы, а также фондовых материалов по оценке загрязнения подземных вод зоны активного водообмена в регионах соледобычи;
- сбор, анализ и систематизация материалов исследований прошлых лет и составление базы данных анализов химического состава подземных вод зоны активного водообмена по фондовым материалам, результатам опробования вод родникового стока, данным режимной гидрогеологической сети в пределах объектов исследования;
- определение закономерностей и механизмов изменения химического состава подземных вод зоны активного водообмена;
- определение комплекса индикаторов воздействия предприятий калийной промышленности на химический состав подземных вод зоны активного водообмена;
- разработка современных вариантов интерпретации результатов исследований.

Объектом исследования являются подземные воды зоны активного водообмена, состав которых формируется под влиянием технологических процессов калийного производства. Водоносные горизонты этой зоны наиболее восприимчивы к гидрохимическому воздействию на них стоков калийных предприятий. При этом именно они часто являются основными источниками водоснабжения населения и промышленных предприятий.

Предметом исследования являются закономерности и механизм трансформации химического состава подземных вод зоны активного водообмена под влиянием техногенных стоков.

Изучение особенностей техногенной трансформации состава подземных вод в настоящей работе проводится на примере Верхнекамского месторождения солей (ВКМС). Верхнекамское месторождение является уникальным объектом, обладающим мировым значением. Как по запасам, так и по объемам добычи калийных солей ВКМС занимает второе место в мире, а история его освоения насчитывает почти 100 лет. В пределах изучаемого района Верхнекамского месторождения калийных солей – Соликамского, Ново-Соликамского и Половодовского участков детальной разведки – основным водоносным подразделением надсолевой толщи является водоносная верхнесоликамская терригенно-карбонатная подсвита. Воды верхнесоликамской подсвиты используются для водоснабжения производственных комплексов и населения Соликамско-Березниковской агломерации с населением около 300 тыс. чел.

Научная новизна результатов работы определяется тем, что в ходе проведённых исследований:

- на основе анализа условий разработки крупнейших в Мире месторождений калийных солей выявлен универсальный ряд химических элементов, определяющих специфику техногенных изменений в составе пресных подземных вод зоны активного водообмена под влиянием различных объектов калийного производства;
- определены основные особенности трансформации химического состава пресных подземных вод зоны активного водообмена под влиянием объектов складирования отходов калийного производства;
- в ходе исследований, проведенных в периоды зимней межени 2016, 2017 и 2018 гг., впервые получены дополнительные сведения о микроэлементном составе вод родникового стока, разгрузка которых происходит в зоне влияния действующих калийных предприятий ВКМС;
- получены новые данные о механизме процессов катионного обмена между насыщенными хлоридными рассолами и образцами пород с территории ВКМС на основе результатов экспериментальных лабораторных исследований.

Практическая значимость работы определяется тем, что:

- построены графические модели трансформации состава подземных вод во времени по результатам обобщения данных режимных наблюдений за химическим составом подземных вод водоносной верхнесоликамской терригенно-карбонатной подсвиты в пределах разрабатываемых участков ВКМС в период с 1998 по 2016 гг.;
- по фондовым материалам, результатам опробования, данным режимной гидрогеологической сети созданы базы данных анализов химического состава подземных вод верхнесоликамской терригенно-карбонатной подсвиты и вод родникового стока за период с 1998 по 2018 гг.
- разработан и обоснован комплекс гидрохимических индикаторов техногенного влияния объектов ВКМС на элементы гидросферы, включающий в себя специфические компоненты ионного состава вод и микроэлементы;
- проведена санитарно-гигиеническая оценка степени опасности трансформации химического состава подземных вод верхнесоликамской подсвиты в пределах разрабатываемых участков ВКМС. Оценка максимальных содержаний изученных веществ показала, что наибольшую опасность в

подземных водах, находящихся под влиянием объектов калийных производств, представляют мышьяк, селен, стронций, барий, натрий, магний, хлориды, бромиды, аммоний;

- выявленный перечень компонентов химического состава подземных вод рекомендован для обязательного изучения при проведении геоэкологических исследований на территориях функционирования калийной промышленности в качестве наиболее характерных загрязняющих веществ;

Отдельные результаты исследования используются в учебном процессе в рамках дисциплины «Экологическая геология», читаемой на геологическом факультете Пермского государственного национального исследовательского университета.

Предметом защиты являются следующие *положения*:

1. Комплекс геохимических индикаторов воздействия разработки калийных солей на химический состав подземных вод включает в себя универсальный ряд химических элементов, входящих в состав калийных руд, и ряд аксессуарных микроэлементов нерастворимого остатка солей, концентрация которых происходит в отходах калийного производства при технологических процессах обогащения руд.

2. Трансформация химического состава подземных вод зоны активного водообмена в пределах разрабатываемых участков ВКМС происходит на фоне увеличения их минерализации и снижения pH. Трансформация ионного состава вод обусловлена ростом концентраций хлоридов, бромидов, катионов натрия, калия, кальция, магния, аммония. Элементами-индикаторами трансформации микроэлементного состава являются марганец, кобальт, мышьяк, ванадий, никель, сурьма, барий, стронций и селен.

3. Формирование химического состава хлоридных магниево-кальциевых и хлоридных кальциево-натриевых подземных вод, нетипичных для зоны активного водообмена, в условиях влияния отходов разработки солей ВКМС, происходит под влиянием процесса катионного обмена между жидкой фазой рассолов хлоридного натриевого состава и твёрдой фазой вмещающих терригенных пород.

Достоверность результатов работы обеспечивается углубленным анализом состояния решаемой проблемы; применением обоснованного комплекса методов исследований и теории, основанной на общеизвестных и общепринятых зависимостях. Обобщение материалов гидрохимических исследований включило в себя сбор, систематизацию и статистическую обработку результатов химических анализов более чем 1800 проб, полученных при опробовании 26 режимных скважин, а также 27 родников. Собственные аналитические исследования подземных вод родникового стока производились в аккредитованных лабораториях геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, а также Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (г. Екатеринбург). Определение ионного состава водных проб производилось методом капиллярного электрофореза, для анализа микроэлементного состава вод применялись масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Исследования минерального состава проб горных пород проводились методом рентгенофазового анализа с применением рентгеновского порошкового дифрактометра D2 Phaser («Bruker», ФРГ), химический состав проб грунтов был установлен посредством рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с применением

волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра последовательного типа действия S8 Tiger фирмы «Bruker»

При обработке данных использовались методы численного моделирования, корреляционного анализа, методы ГИС-технологий.

Личный вклад автора в получение научных результатов, изложенных в данной работе, выражается в непосредственном участии в период с 2011 по 2018 гг. в полевых и камеральных работах в качестве лаборанта, а позже инженера и мл. научного сотрудника лаборатории экологической геологии Естественнонаучного института ПГНИУ, и в качестве аспиранта кафедры динамической геологии и гидрогеологии ПГНИУ, в производстве инженерно-экологических изысканий на территориях соледобычи, в ведении локального экологического мониторинга, в исследованиях по темам «Разработка концепции экологически безопасного освоения месторождений солей», «Разработка концепции экологически безопасного освоения Верхнекамского месторождения солей». Все материалы исследований, положенные в основу работы, обработаны автором лично. Все результаты получены им самостоятельно. Материалы, представленные в данной работе без библиографических ссылок, принадлежат автору.

Публикация и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 9 работ, 3 из которых в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, 1 – в сборнике материалов конференции, индексируемом базой цитирования Web of Science. Результаты исследований доложены на XX международном симпозиуме им. академика Усова (Томск, 2016), международной научной конференции SGEM Vienna Green 2017 Sessions (Вена, Австрия, 2017), научных чтениях памяти П.Н. Чирвинского (Пермь, 2018), конференции «Сергеевские чтения» (Пермь, 2019).

Перспективы внедрения результатов работы заключаются в возможности расширения перечня наиболее характерных веществ в стоках калийных предприятий, принятого министерством природных ресурсов РФ на основании Экспертного заключения №06/310 от 16.12.1999 г. Контроль расширенного перечня компонентов химического состава природных вод, охарактеризованного в настоящей работе, позволит более эффективно и комплексно обеспечивать безопасность использования водных ресурсов.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырёх разделов и заключения, содержит 117 страниц, 34 таблицы, 13 рисунков и библиографический список, включающий 83 работы.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, д.г.-м.н., заведующему кафедрой динамической геологии и гидрогеологии ПГНИУ В.Н. Катаеву. Автор искренне благодарен к.г.-м.н. Е.А. Меньшиковой и всем сотрудникам лаборатории экологической геологии ЕНИ ПГНИУ за помощь и поддержку в написании работы, сборе фактического материала. Автор благодарит к.г.-м.н. С.В. Щербакова за подробные консультации, Д.И. Белкину за помощь в подготовке публикаций и всестороннюю заботу, а также выражает благодарность всему коллективу кафедры динамической геологии и гидрогеологии ПГНИУ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Анализ техногенных изменений в составе подземных вод на территориях предприятий калийной промышленности: российский и зарубежный опыт

В данном разделе обосновывается первое защищаемое положение. Приводятся общие сведения об условиях разработки месторождений калийных солей мира. Рассмотрены особенности генезиса таких месторождений, общие стратиграфические и тектонические условия, приведена характеристика промышленных типов месторождений.

Наиболее распространенным типом месторождений калийных солей являются залежи хлоридного типа. В минеральном составе их преобладает сильвин. Согласно данным Г. Раухе (Rauche, 2015), более 70% калийных удобрений в мире сегодня производятся на основе сильвинитового сырья. К крупнейшим разрабатываемым месторождениям калийных солей хлоридного типа относятся Западно-Канадский бассейн (Элк-Пойнт) в провинции Саскачеван (Канада), Верхнекамское месторождение солей (ВКМС) в Пермском крае (РФ), Припятский калиеносный бассейн (Старобинское, Нежинское, Петриковское месторождения, Беларусь) – мировые центры добычи и переработки калия.

Обзор применяемых на различных производствах технологических решений по добыче, переработке и удалению отходов производства, иллюстрирует значительную их схожесть. Месторождения твердых ископаемых калийных солей, составляющие основу сырьевой базы калийной промышленности, разрабатывают шахтным способом и способом подземного выщелачивания. При этом доля способа подземного выщелачивания составляет лишь 4% от общей мировой добычи калийных солей (на 2013 г).

Наиболее распространенным методом обогащения калийных руд в мире является флотация. Из 33 действующих в мире обогатительных фабрик, использующих в качестве сырья добытые горным способом калийные руды, на 29 производственных площадках переработка осуществлялась способом флотации или комбинирования флотации с химическим и только на 4 – исключительно химическим. Технология электростатического обогащения твердых калийных солей, в комбинации с химическим и флотационными способами, в промышленных масштабах применяется только на 4 предприятиях в ФРГ (Rauche, 2015).

Калийное производство сопряжено с образованием большого количества отходов. К их числу относятся твердые галитовые отходы, глинисто-солевые шламы и избыточные рассолы. Основным способом утилизации твердых галитовых отходов во всем мире является складирование их в солеотвалах на поверхности земли. Часть солеотходов направляется на закладку подземных выработок, а также после растворения закачиваются в глубокие горизонты. В районах, где добыча и производство калия осуществляются в непосредственной близости от морских бассейнов, применяется утилизация солеотходов в море. Жидкие отходы калийного производства – глинисто-солевые шламы и избыточные рассолы – складировуют в поверхностных шламохранилищах и рассолосборниках, используют при закладке отработанного пространства, а также осуществляют закачку в глубокие горизонты и сброс в морские бассейны.

Химический состав минеральных руд калийных и калийно-магниевого месторождений характеризуется преобладанием хлоридных и сульфатных солей щелочных и щелочноземельных металлов. При этом ведущую роль играет разработка хлоридных месторождений, минеральная часть которых представлена сильвинитом и карналлитом. Постоянными компонентами, присутствующими во всех типах пород наряду с хлоридными и сульфатными солями калия и магния, являются галит (NaCl) и нерастворимый в воде остаток (карбонатно-глинистый материал), в подавляющем большинстве случаев также ангидрит (CaSO_4). Характеристика микроэлементного состава калийных руд приводится в работах Н.Н. Тетериной, С.М. Корневского, Д.Е. Гаррета, Б.А. Бачурина, А.И. Кудряшова. Авторами отмечается высокое содержание в рудах брома и рубидия (особенно в карналлитовой породе), присутствие в концентрациях, превышающих кларк земной коры, бора, йода, стронция, лития. Среди аксессуарных элементов терригенного происхождения, концентрирующихся в большей степени в нерастворимом остатке, наиболее часто встречаются Ba, Fe, Mn, V, Ti, Ni, Zn, Cu, Pb, Cr и некоторые другие.

Состав и свойства отходов калийного производства обусловлены, в первую очередь, составом и свойствами исходных калийных руд, а также их преобразованием в технологическом цикле производства. Главным компонентом состава твердых отходов калийного производства является галит. При разработке месторождений хлоридного типа его валовое содержание может достигать 95 %. Наряду с галитом в составе солеотвала присутствуют другие хлориды – KCl (1,2-3,5 %) и MgCl (до 0,2 %), а также до 2 % CaSO_4 , до 4 % нерастворимого остатка и до 6 % воды. При разработке калийных руд сульфатного типа состав твердых солеотходов несколько изменяется в сторону закономерного увеличения доли сульфатов кальция и магния. Состав глинисто-солевых шламов более разнообразен. Наряду с растворимыми солями и водой, в них содержится нерастворимый остаток, представленный глинисто-карбонатным материалом. Состав оборотных рассолов калийных производств также зависит от исходного состава руд и действующей технологии производства. Главными компонентами солевого состава таких рассолов являются хлоридные и сульфатные соли натрия, калия, кальция и магния, а также бромиды.

Микрокомпонентный состав твердых галитовых отходов, глинисто-солевых шламов и избыточных рассолов калийных предприятий характеризуется наличием в них брома, стронция, железа, тяжелых металлов. Галитовые отходы, в целом, в ходе промышленной переработки не обогащаются большим количеством микрокомпонентов. Содержание приведенных элементов в них, как правило, не превышает содержания в исходных калийных рудах. Наибольшая концентрация микрокомпонентов наблюдается в составе глинисто-солевых шламов, однако в формах, способных к водной миграции, присутствуют, в основном, бром и стронций, в меньшей степени свинец, никель и кобальт. Примерно аналогичный состав преобладающих микрокомпонентов наблюдается в избыточных рассолах.

Наиболее ярко трансформация химического состава подземных вод зоны активного водообмена проявляется в районах с гумидным типом климата, где количество атмосферных осадков превышает испарение. Сочетание повышенной увлажненности территории и выбора технологий поверхностного складирования водорастворимых отходов создаёт очевидные предпосылки для потенциального преобразования приповерхностной гидросферы. Стоит отметить, что крупнейшие

разрабатываемые калийные месторождения – Саскачеванское, Верхнекамское, Старобинское, цехштейновые месторождения Западной Европы – располагаются в гумидных регионах.

Обобщение исследований химического состава калийных руд, отходов их переработки, а также результатов опробования подземных вод зоны активного водообмена в районах добычи и переработки калия в различных регионах мира позволяет выделить следующий комплекс химических элементов, определяющих направление трансформации химического состава подземных вод с учетом их роли в формировании состава калийных руд, способности к водной миграции и опасности для человека (табл. 1).

Таблица 1 – Перечень возможных элементов-индикаторов воздействия калийной промышленности на химический состав природных вод

Группа элементов		Элемент	Интенсивность водной миграции, в скобках – коэф-т водной миграции)	ПДК, мг/дм ³ (класс опасности) (ГН, 2003)
Ведущие макрокомпоненты солей		Cl	очень сильная (644)	350 (4)
		Na	сильная (4,2)	200 (2)
		K	средняя (0,43)	-
Второстепенные макрокомпоненты солей		S (SO ₄)	очень сильная	500 (4)
		Ca	сильная (3,3)	-
		Mg	сильная (2,3)	50 (3)
Ведущие микрокомпоненты солей	галогены	Br	очень сильная (203)	0,2 (2)
		I	очень сильная (99)	0,125 (2)
	щелочные металлы	Rb	средняя	0,1 (2)
		Li	средняя	0,03 (2)
		Cs	средняя	-
	щелочноземельные металлы	Sr	высокая (1,2)	7 (2)
		Ba	средняя	0,7 (2)
Акцессорные микрокомпоненты солей	тяжелые металлы (способные к водной миграции)	Mo	сильная (4,4)	0,07 (3)
		Zn	сильная (0,94)	1 (3)
		Cu	средняя (0,27)	1 (3)
		Ni	средняя (0,13)	0,02 (2)
		Mn	средняя (0,11)	0,1 (3)
		Co	средняя	0,1 (2)
		Tl	средняя	-
		Cd	-	0,001 (2)
		Pb	-	0,01 (2)
	Hg	-	0,0005 (1)	
	тяжелые металлы (слабые мигранты)	Fe	слабая (0,02)	0,3 (3)
		Ti	слабая (0,005)	0,1 (3)
		V	слабая (0,05)	0,1 (3)
		Cr	слабая (0,08)	0,05 (2)
		Zr	слабая (0,017)	-
полуметаллы и неметаллы	B	очень сильная	0,5 (2)	
	Se	сильная	0,01 (2)	
	As	средняя	0,01 (1)	
	Sb	-	0,005 (2)	
	Ge	-	-	

2. Характеристика Верхнекамского месторождения солей

В разделе приводятся общие сведения о крупнейшем разрабатываемом месторождении калийных солей в России – Верхнекамском месторождении солей (ВКМС), на территории которого расположен объект исследования. Приведена краткая характеристика физико-географических, геологических и гидрогеологических условий, описание истории открытия и изучения месторождения. Охарактеризована степень вовлечения месторождения в промышленную разработку, а также сформулированы основные проблемы освоения ВКМС.

Верхнекамское месторождение солей является уникальным объектом, обладающим мировым значением. Разработка калийных солей, ведущаяся на месторождении с 30-х гг. XX в., продолжается и наращивается в настоящее время, а также, благодаря введению новых площадей, будет продолжаться в обозримом будущем. Предприятия калийной промышленности выполняют важную социальную роль для населения Верхнекамья, являются, по сути, градообразующей основой городской агломерации населением около 300 тыс. чел.

Месторождение находится в активной стадии освоения. Действуют пять рудников, шесть калийных (сильвинитовых) и одна карналлитовая обогатительная фабрика, которые расположены в городах Березники и Соликамск Пермского края. Кроме того, на четырех участках месторождения проектируются и строятся новые предприятия, находящиеся в различной степени готовности (рис. 1).

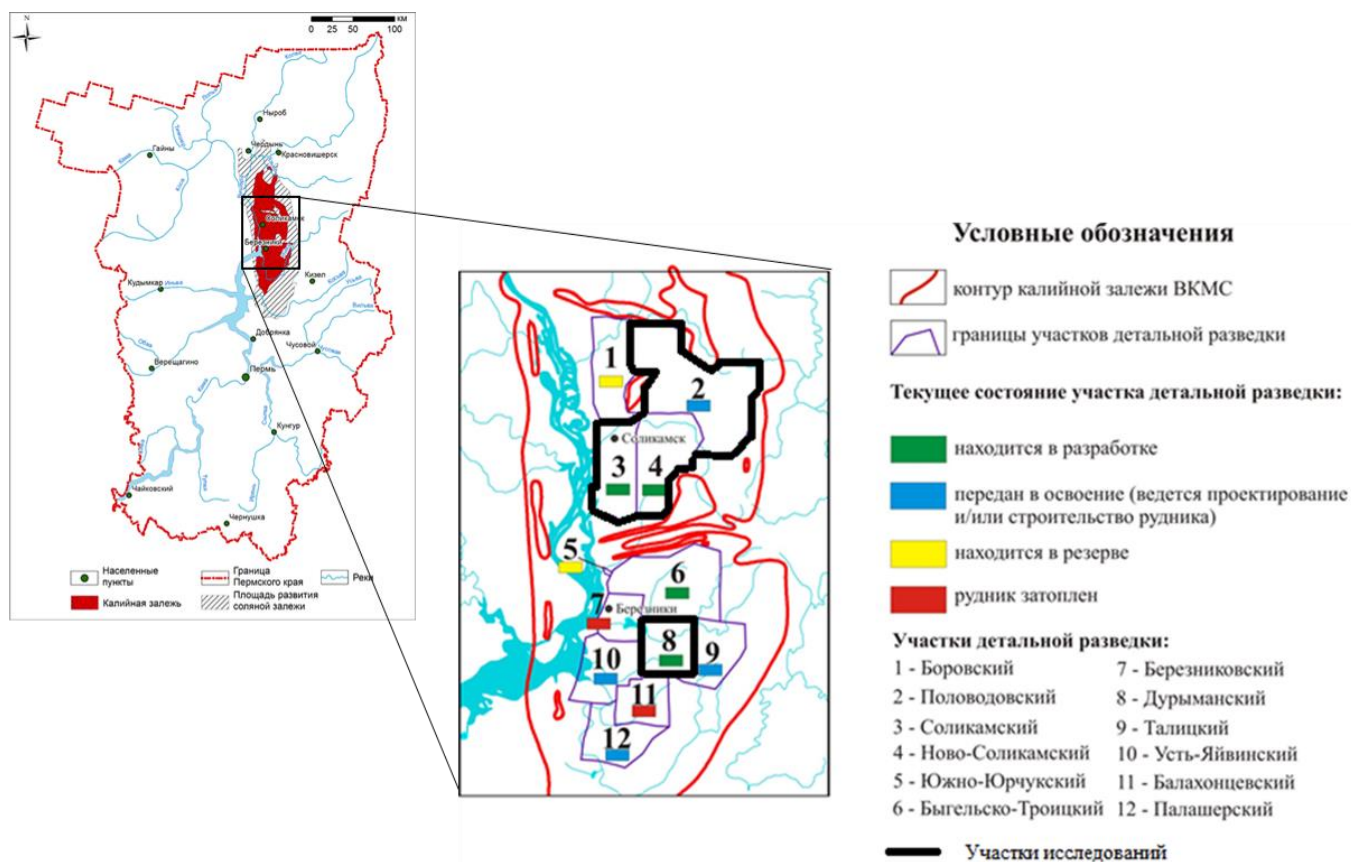


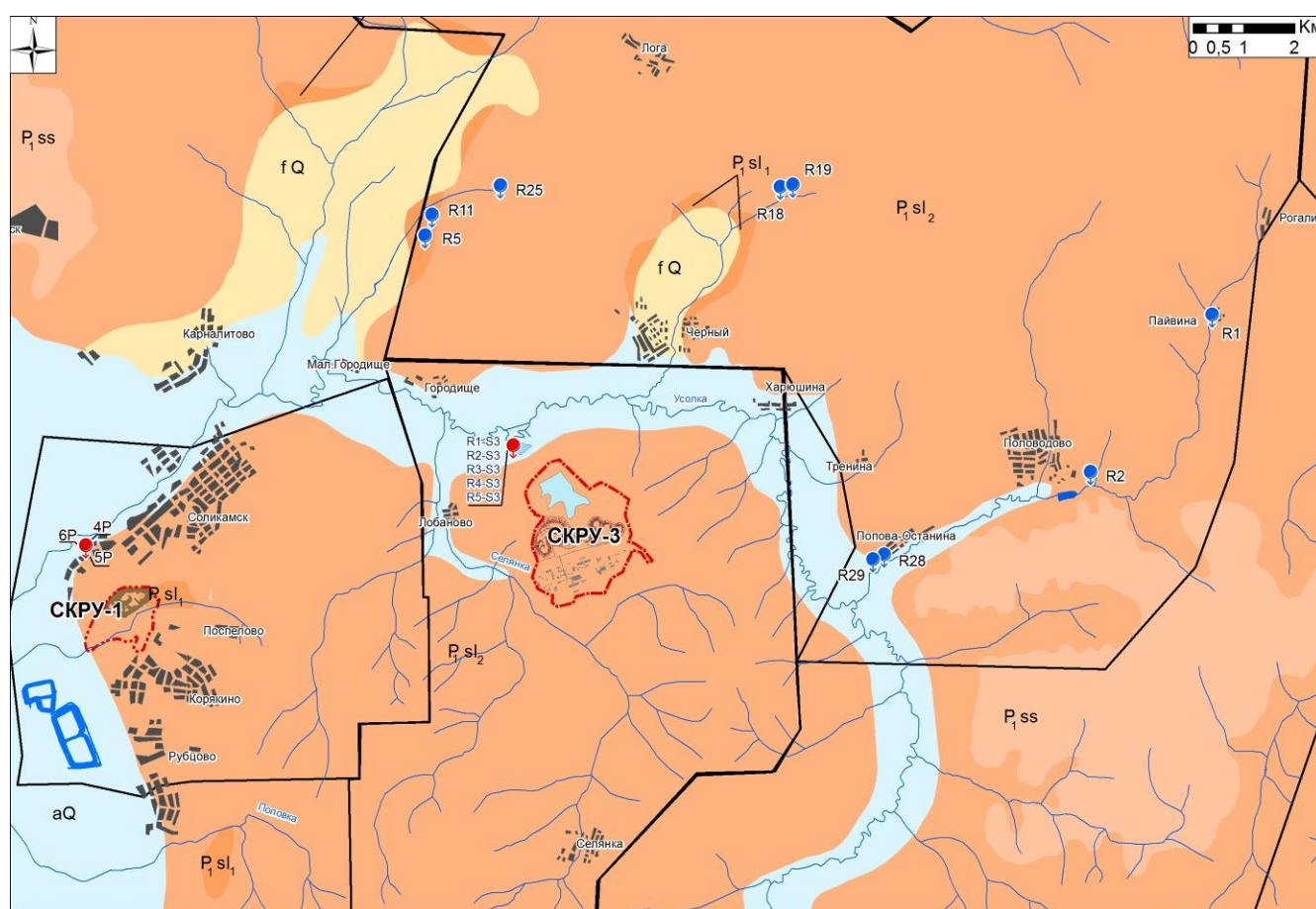
Рис. 1 – Схема расположения и текущего состояние участков детальной разведки ВКМС

Интенсивное промышленное освоение запасов Верхнекамского месторождения сопровождается рядом негативных последствий для природной и социально-

экономической среды. Крупнейшим по масштабам воздействия на природную среду техногенным событием в калийной промышленности является затопление рудника. В истории разработки ВКМС подобное событие случилось дважды: в 1986 г (БКПРУ-3) и в 2006 г (БКПРУ-1). Другим направлением влияния разработки месторождения на геологическую среду является воздействие на подземную и приповерхностную гидросферу. Трансформация состава природных вод проявляется в их засолении, смене природной гидрохимической фации на хлоридно-натриевую и хлоридно-кальциевую, а также в обогащении их токсичными микроэлементами.

3. Результаты изучения химического состава подземных вод зоны активного водообмена ВКМС (на примере бассейна р. Усолки)

Раздел содержит описание методики исследования и основные результаты обобщения данных о химическом составе подземных вод, составляющие материал второго защищаемого положения. Изучение влияния разработки месторождений калийных солей на химизм приповерхностной гидросферы проведено в центральной части Верхнекамского месторождения солей, в пределах трёх участков детальной разведки ВКМС – Соликамского, Ново-Соликамского и Половодовского (рис. 2).



Условные обозначения

<p>Гидрогеологические подразделения</p> <p>aQ Водоносный локально-слабоводоносный четвертичный аллювиальный горизонт. Пески, гравий, галечники.</p> <p>fQ Водонепроницаемый локально-водоносный, московский флювиогляциальный горизонт. Пески разноразмерные</p> <p>P₁ss Слабоводоносный, локально водоносный, шешминский терригенный комплекс. Аргиллиты, алевролиты, песчаники, конгломераты.</p>	<p>P₁sl₂ Водоносная верхнесоликамская терригенно-карбонатная подзита. Известняки, доломиты, песчаники</p> <p>P₁sl₁ Слабоводоносный локально-водоносный, нижнесоликамский соляно-мергельный комплекс. Глины, мергели, прослойки гипсов</p>	<p>— Границы шахтных полей ВКМС</p> <p>■ Населенные пункты</p> <p>● R2 Родники</p> <p>● Родники с высокой минерализацией</p> <p>— Водотоки</p>
--	---	--

Рис. 2 – Схематическая г/г карта территории исследования (по Т.В. Харитонову, 2002)

Исследуемая территория располагается в среднем и нижнем течении р. Усолки. В левобережной части бассейна реки располагаются действующие калийные предприятия. В правобережной части крупные производства, в том числе калийные, отсутствуют.

Изучение химического состава подземных вод зоны активного водообмена в пределах изучаемой территории проведено с целью определения влияния на него техногенных процессов разработки калийных солей. При этом, каждый из изучаемых участков месторождения находится на различной стадии своего освоения.

Характеристика химического состава подземных вод зоны активного водообмена на изучаемой территории приводится по результатам изучения водоносной верхнесоликамской терригенно-карбонатной подсветы (P_1sl_2). Она является основным коллектором пресных подземных вод и распространена на исследуемой территории повсеместно. Мощность подсветы увеличивается в восточном направлении от нескольких десятков метров в долине р. Камы, до 70-100 м в восточной и юго-восточной части исследуемой территории (Харитонов, 2002ф).

Характеристики химического состава подземных вод на территории Половодовского участка, ввиду его удалённости от действующих калийных предприятий и расположению в правобережной части бассейна р. Усолки, принимаются в настоящей работе в качестве условно фоновых значений. Оценка фонового химического состава проведена по результатам обобщения наблюдений за 19 родниками, разгружающимися на значительном удалении в пределах большей части территории Половодовского участка ВКМС. Для расчета фоновых характеристик выбрано 9 режимных родников, опробование которых производилось 4 раза в год в основные фазы гидрологического цикла с 2010 по 2017 гг.

Характеристика химического состава подземных вод верхнесоликамской подсветы в пределах действующих участков ВКМС проведена с использованием материалов режимной гидрогеологической сети рудоуправлений (за период с 1999 по 2016 гг.) и результатов опробования родниковой разгрузки в непосредственной близости от производственных объектов.

Расчет фоновых значений основных макрокомпонентов и микрокомпонентов химического состава, а также минерализации, жесткости, общего железа и рН произведен с использованием статистической обработки.

Результаты опробования подземных вод за многолетний период на фоновом участке, а также на разрабатываемых участках месторождения по каждому показателю сводились в единый массив данных. Далее, с применением графического метода анализа в ПО MS Excel, для полученного ряда значений определялся закон распределения величин.

С этой целью были построены графики интегральной и дифференциальной функций распределения эмпирических значений содержания каждого компонента химического состава вод. Также для исследуемого ряда определялись среднее арифметическое значение и величина стандартного отклонения (σ). На основе полученных показателей были построены графики теоретического распределения, соответствующие нормальному закону распределения:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

а также логнормальному закону распределения:

$$f_X(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}}$$

где μ — математическое ожидание.

Сопоставление графиков функций распределения исследуемого ряда значений показателей химического состава и теоретических кривых позволило определить закон распределения величин для каждого изучаемого компонента (рис. 3, 4).

После установления закона распределения из выборки были исключены аномальные значения, не удовлетворяющие критерию:

$$-3\sigma < X < 3\sigma$$

Исключение аномальных значений, не входящих в доверительный интервал, позволило рассчитать для каждой величины максимальные, минимальные и средние значения.

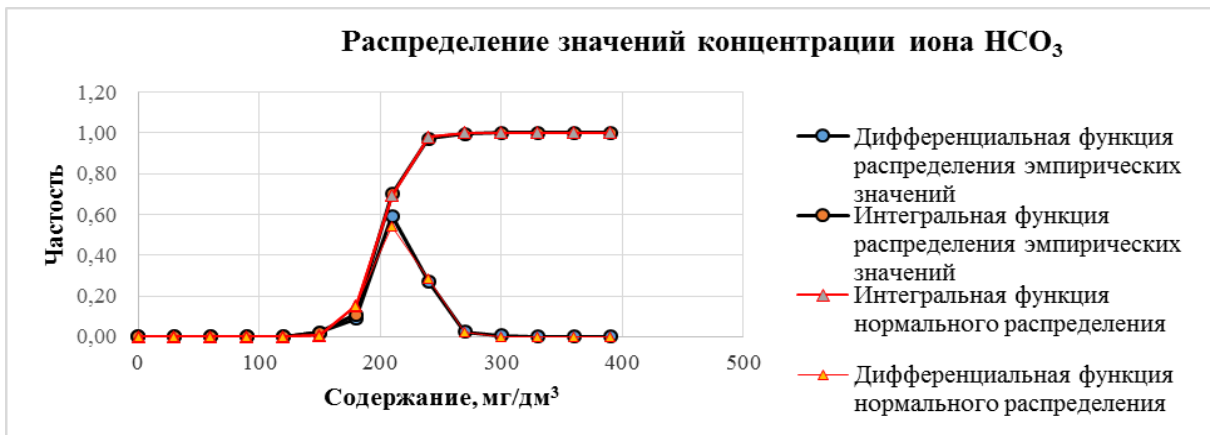


Рис. 3 – Графики распределения эмпирических значений содержания гидрокарбонат-иона и графики функции нормального распределения

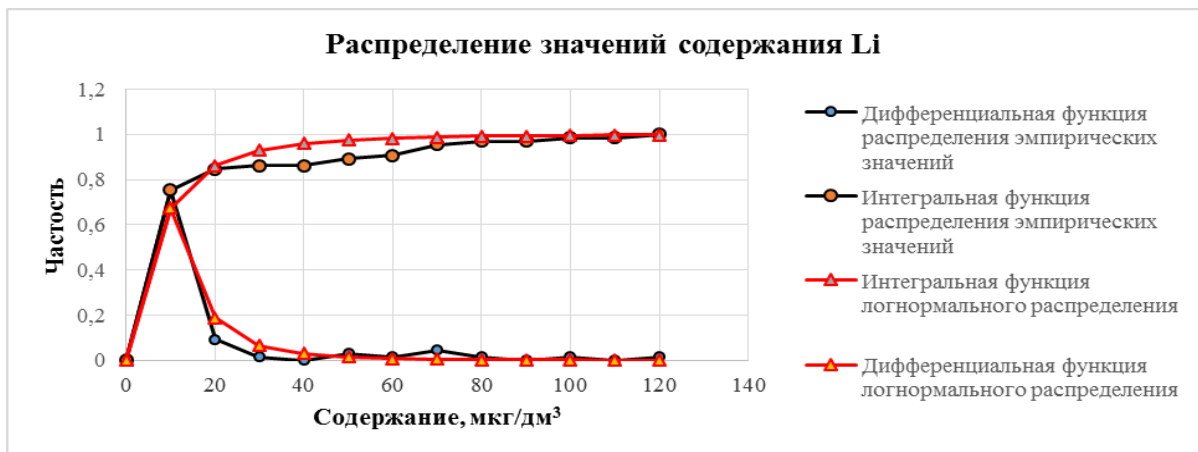


Рис. 4 – Графики распределения эмпирических значений содержания лития и графики функции логнормального распределения

Наряду с максимальными, минимальными и средними значениями гидрохимических показателей, для каждой величины были определены параметры встречаемости и коэффициент вариации. Коэффициент вариации рассчитан с целью оценки амплитудной изменчивости компонентов химического состава. Значительный коэффициент вариации связан с отдельными экстремально высокими содержаниями веществ, которые могут наблюдаться вблизи промышленных зон, ниже по течению городов и т.п. (Меньшикова, 1998). Оценка взаимной зависимости концентраций макрокомпонентов и микрокомпонентов химического состава проведена путём корреляционного анализа. Также, с помощью этого метода проведен анализ зависимости содержания химических веществ в воде от значений водородного показателя рН и общей минерализации.

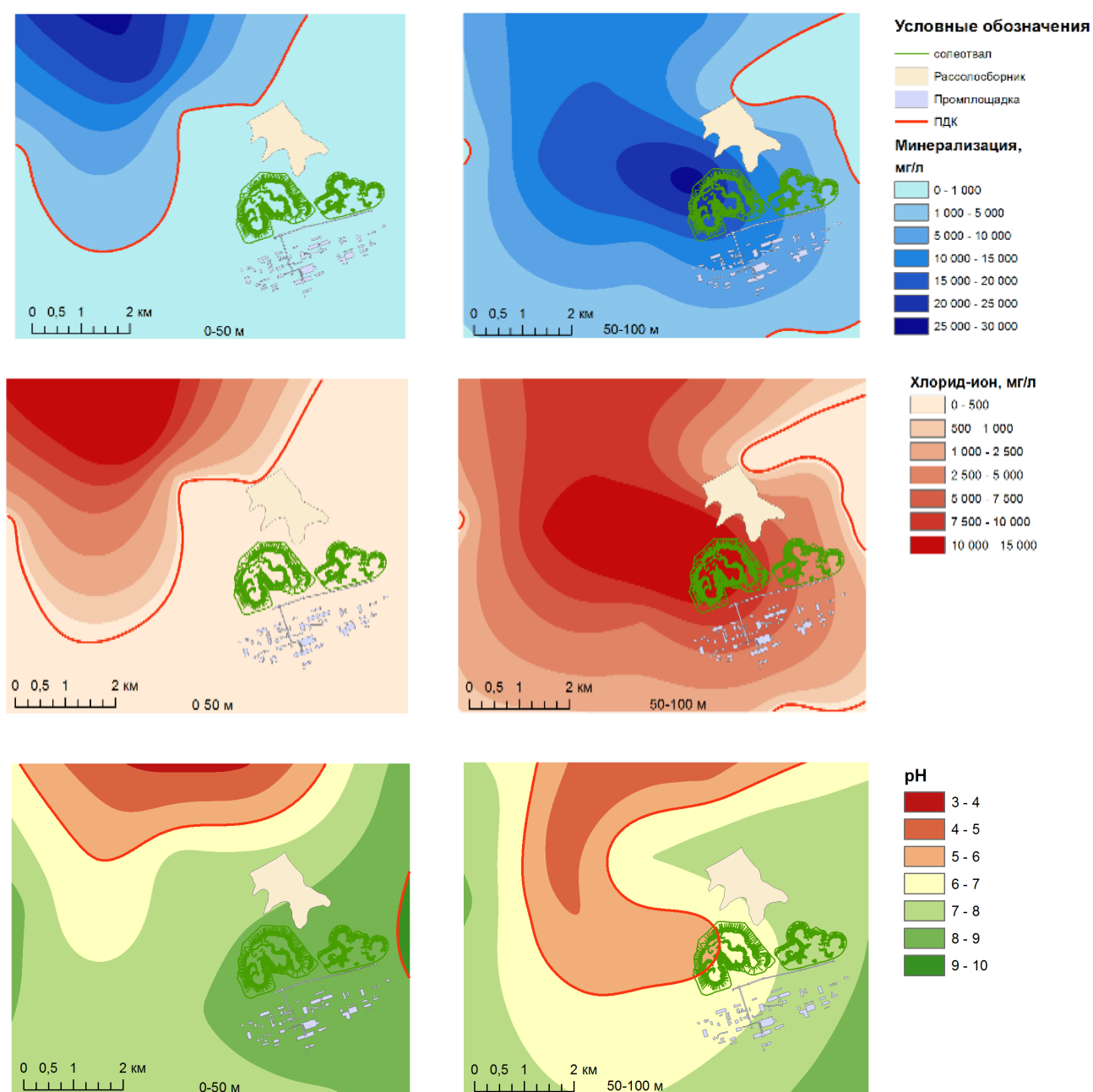


Рис. 5 – Схематические карты изменения минерализации, содержания хлорид-ионов и значений рН в районе СКРУ-3

Кроме того, с целью визуального представления гидрохимических условий верхнесоликамской подствиты в районе расположения СКРУ-3, где проводятся наблюдения за наибольшим количеством режимных скважин, в программном комплексе ArcGIS построены схематические карты распределения минерализации и основных компонентов ионного состава подземных вод (рис. 5).

Для построения использован метод линейной интерполяции. В соответствии с глубиной опробования скважин и особенностями миграции подземных вод (наличие плотностной конвекции), схематические карты распределения каждого компонента построены для двух интервалов глубин: от 0 до 50 м (верхняя часть разреза ТКТ) и от 50 до 100 м (нижняя часть разреза ТКТ).

Построенные схематические карты визуализируют особенности движения подземных вод на исследуемой территории. Наиболее минерализованные хлоридно-натриевые воды, ввиду их высокой плотности, погружаются и локализуются в нижней части разреза ТКТ. Таким образом, в северо-западном направлении, на пути движения подземных вод к крупнейшей местной дрене – р. Усолке – формируется очаг засоления с четко выраженным ядром вблизи участка расположения промышленных объектов. При дальнейшем движении насыщенные солями подземные воды разбавляются. Верхняя часть разреза ТКТ (глубина до 50 м) характеризуется присутствием вод значительно меньшей минерализации. Насыщенные рассолы в этой части толщи сносятся потоком подземных вод в северо-западном направлении. Для высокоминерализованных вод хлоридного натриевого состава характерно снижение значений водородного показателя рН.

4. Анализ закономерностей и механизмов изменения химического состава подземных вод зоны активного водообмена

В разделе представлены основные результаты изучения закономерностей и механизмов изменения химического состава подземных вод зоны активного водообмена в центральной части ВКМС, раскрывающие суть второго и третьего защищаемых положений.

Трансформация ионного состава. Основной вклад в трансформацию химического состава пресных подземных вод зоны активного водообмена вносит поступление хлоридов и катионов натрия, источником которых являются объекты складирования отходов калийных производств. Содержание этих компонентов, достигающее максимума в рассолах шламохранилищ и фильтрате с солеотвалов, продолжает определять гидрохимический тип вод и после существенного разбавления, что подтверждается данными изучения родникового стока с территорий предприятий. Содержание ионов калия, также высокое в техногенных рассолах, снижается значительно быстрее, ввиду особенностей его химизма (включение в состав коллоидных комплексов, высокая биогенность). Единая природа поступления этих ионов в состав подземных вод, кроме того, подтверждается высокими значениями парных коэффициентов корреляции между указанными ионами.

Содержание катионов кальция, магния и аммония, по результатам корреляционного анализа, напрямую связано с ростом общей минерализации и содержанием хлоридов, натрия и калия. Этот факт позволяет сделать вывод об

общей природе роста их концентраций в изученных родниках. Повышенное присутствие соединений азота может быть связано с их применением в качестве реагентов в технологическом цикле калийных производств (Титков, 1982; Тетерина, 2002; Rauche, 2015 и др.). Кроме роста средней концентрации иона аммония, также зафиксировано увеличение показателя встречаемости (с 11,4 до 38,1%). При изучении динамики содержания ионов кальция и магния обнаруживается отличительная особенность этих ионов – значительный рост относительной доли (в %-экв./дм³) при движении рассолов от источника их поступления к местам разгрузки. Высокие концентрации бромидов также характерны для стоков калийных производств (Тетерина, 2002).

Таблица 2 – Сравнительный анализ средних значений показателей химического состава и их вариации в изученных родниках верхнесоликамской подсвиты (содержание ионов – в мг/дм³)

Показатель	Среднее значение			Δ, %	K _{вар} , %				
	условный фон	вблизи рудника			условный фон	вблизи рудника	Δ, %		
<i>Общие показатели</i>									
pH	7,65	7,28	↓	-5	3,6	2,7	↓	-25	
M, мг/дм ³	309,46	6177,99	↑	1896	8,3	114,7	↑	1282	
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	3,86	55,28	↑	1332	9,5	109,1	↑	1048	
<i>Компоненты ионного состава</i>									
Ионы-индикаторы	Cl	6,59	3715,35	↑	56279	49,2	119,7	↑	143
	Na ⁺	2,09	1109,44	↑	52983	28,4	139,6	↑	392
	K ⁺	0,71	143,45	↑	20104	46,6	208,0	↑	346
	NH ₄ ⁺	0,56	15,20	↑	2614	42,5	240,7	↑	466
	Mg ²⁺	11,56	232,71	↑	1913	38,2	121,5	↑	218
	Ca ²⁺	58,74	724,41	↑	1133	13,2	103,9	↑	687
	*Br ⁻	1,15	10,28	↑	794	–	–	–	–
	Fe _{общ}	0,10	0,39	↑	290	123	106,2	↓	-14
	SO ₄ ²⁻	19,03	63,60	↑	234	55,9	61,9	↑	11
	NO ₃ ⁻	11,46	24,18	↑	111	48,8	136,2	↑	179
	NO ₂ ⁻	0,05	0,07	↔	40	180	24,2	↓	-87
	HCO ₃ ⁻	199,44	197,50	↔	-1	9,8	9,9	↔	1

Повышенные концентрации нитратов, сульфатов и общего железа также могут быть связаны с влиянием калийного производства. Источником поступления этих веществ в воды родникового стока могут являться утечки жидких отходов производства. Содержание сульфатов в жидких отходах калийного производства может достигать 4-5 г/дм³, что, вкуче с их высокой миграционной способностью, может способствовать росту концентрации этих ионов в подземных водах зоны активного водообмена. Наряду с техногенными причинами, рост содержания сульфатов также может быть вызван и природными факторами – растворением сульфатных минералов и подтоком вод нижнесоликамской подсвиты. Высокое содержание железа в составе глинисто-солевых шламов, а также техногенных стоках предприятий ВКМС отмечается в работах Б.А. Бачурина (2006, 2007). Повышение содержания нитратов может быть связано с процессами окисления соединений аммония. Корреляционный анализ не выявил явной связи содержания этих веществ с минерализацией и концентрацией хлоридов и ионов натрия. При этом, зафиксирован высокий коэффициент корреляции между содержанием катиона аммония и нитратами (R=0,94).

Содержание гидрокарбонат-иона определяется только природными причинами и находится на одном уровне как в родниках на фоновых участках, так и в подземных водах разрабатываемых участков ВКМС. Количество нитритов повсеместно низкое, выявлена обратная корреляционная зависимость их содержания от концентраций сульфатов, хлоридов, натрия, калия и аммония.

Исследование процессов катионного обмена. При проведении сравнительного анализа содержания ионов в минерализованных родниках и скважинах режимной сети действующих рудников в отдельных точках наблюдения зафиксировано непропорционально высокое содержание ионов кальция и магния, в некоторых случаях превышающее их содержание в исходных техногенных рассолах. Задачей экспериментальных исследований являлось изучение процессов катионного обмена в системе «рассол↔порода» в динамическом режиме с использованием образцов пород и рассолов, отобранных в районе действующего калийного производства, с целью объяснения причин высокой концентрации кальция и магния в подземных водах в пределах ореола засоления. Программа экспериментальных исследований, с учётом опыта предыдущих работ (Мироненко, 1988; Кузнецов, 1997), состояла из следующих шагов:

1. Отбор проб грунтов и техногенных рассолов непосредственно с изучаемой территории;
2. Исследование химического состава техногенных рассолов, химического и минерального состава грунтов;
3. Постановка эксперимента по изучению обменных процессов в системе «рассол↔порода» в фильтрационных колонках;
4. Повторное исследование вещественного состава грунтов после проведения эксперимента.

Совместно с отобранным техногенным рассолом при проведении исследований обменных процессов в системе «грунт–рассол» в фильтрационных колонках использовался модельный водный раствор хлоридов натрия и калия, изготовленный в лабораторных условиях.

Результаты эксперимента по фильтрации модельного рассола в колонках, заполненных образцами пород, показали снижение концентраций щелочных металлов (калия и натрия) и закономерный рост концентраций щелочноземельных металлов (кальция и магния) (рис. 6, а).

Эксперимент по фильтрации техногенного рассола в целом подтвердил результаты, полученные в опыте с модельным рассолом. Анализ фильтрата после эксперимента показал снижение концентраций ионов калия и натрия и соответственный рост содержания кальция (рис. 6, б). Содержание магния в техногенном рассоле после взаимодействия с образцами пород существенного изменения не претерпело, что, по-видимому, связано с низкой концентрацией магния в исследованных образцах грунтов.

Изучение изменений химического состава твёрдой фазы (образцов грунтов) рентгенофлуоресцентным анализом позволило установить обратные изменения концентраций щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с жидкой фазой (рассолами) (рис. 7). Содержание калия (охарактеризовано по оксиду K_2O) и натрия (по Na_2O) в образцах породы после эксперимента выросло, а содержание кальция (по CaO) – закономерно снизилось. Содержание магния (по MgO) в твёрдой

фазе после экспериментов как с модельным, так и с техногенным рассолом существенно не изменилось.

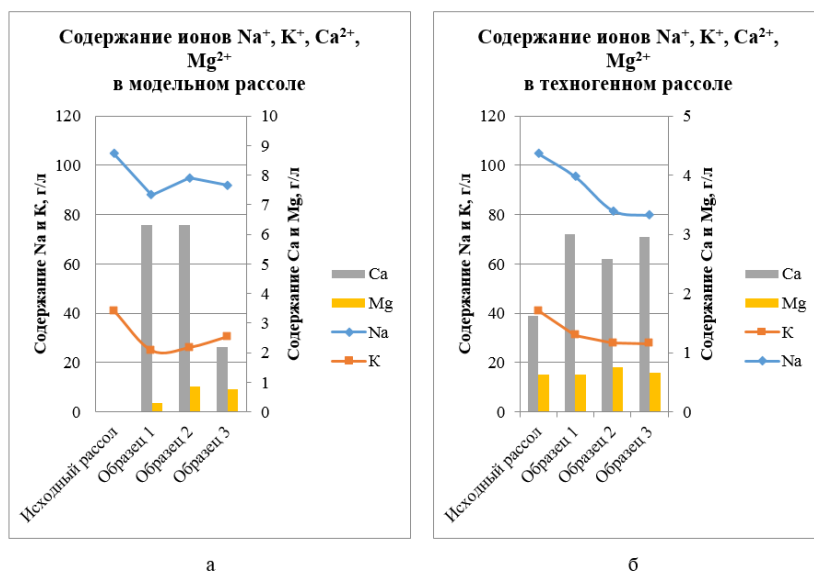


Рис. 6 – Результаты эксперимента с модельным и техногенным рассолами

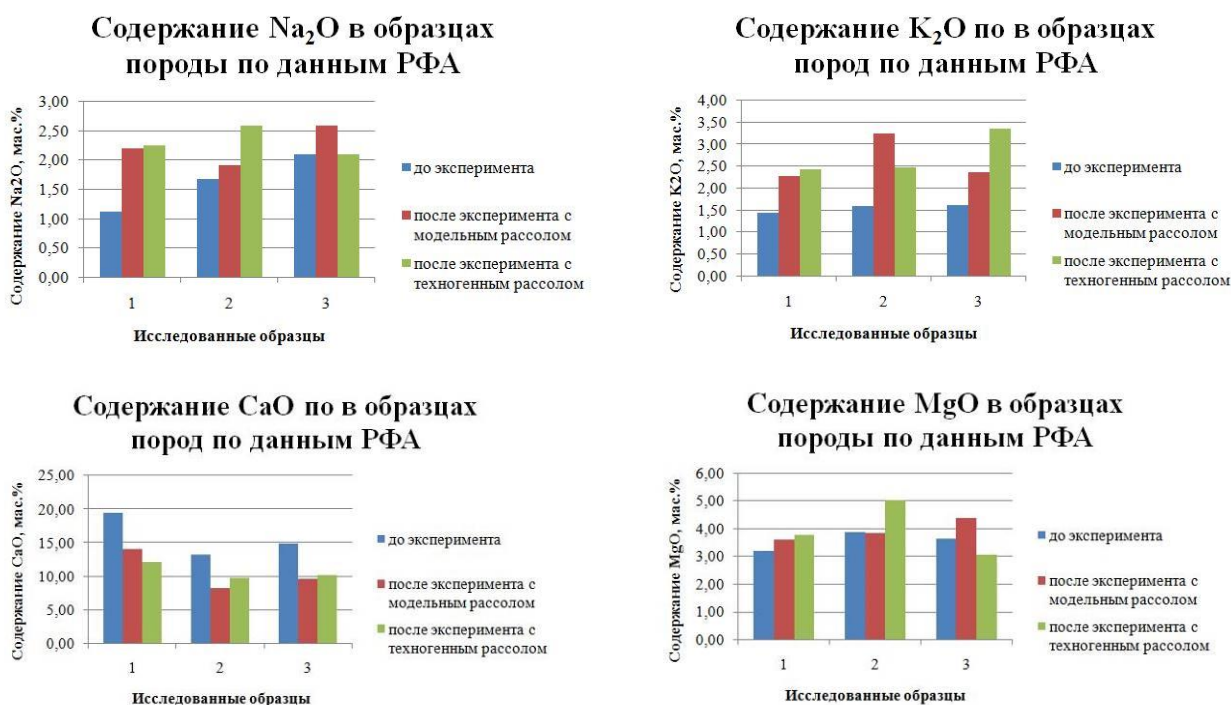


Рис. 7 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов породы

Таким образом, результаты экспериментов на реальных объектах, подтверждают наличие ионообменных процессов между твердой фазой пород и жидкой фазой рассола. В состав насыщенных рассолов переходят кальций и магний, при дальнейшем разбавлении формирующие подземные воды нетипичного для данной территории хлоридного магниево-кальциевого и кальциево-натриевого состава, обменные натрий и калий входят в состав грунтов.

Трансформация микроэлементного состава. Результаты сопоставления средних содержаний, коэффициента вариации и встречаемости микроэлементов в пробах подземных вод верхнесоликамской терригенно-карбонатной подсвиты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнительный анализ средних значений показателей химического состава и их вариации в изученных рудниках верхнесоликамской подсвиты

Показатель	Средняя концентрация, мкг/дм ³ условный фон вблизи рудника	Δ, %	К _{вар.} , % условный фон вблизи рудника	Δ, %	Встречаемость, % проб условный фон вблизи рудника	Δ, %
As	0,347	9666	90,5	178	64,29	27
Mn	1,455	2971	230,6	3	81,43	-23
Sr	348,030	1962	114,8	94	100,00	0
Ti	1,468	1523	66,9	155	61,43	63
Rb	0,359	1311	-	-	-	-
Ba	87,227	698	111,9	72	100,00	0
Zn	7,865	426	121,9	-3	68,57	46
Co	0,248	404	85,3	68	80,00	25
V	1,980	363	116,9	-15	61,43	21
Se	5,269	294	161,6	-52	64,29	50
Sb	0,194	230	67,5	282	90,00	-18
Ni	3,854	194	72,3	147	74,29	35
Ge	0,303	187	-	-	-	-
Ga	0,059	147	-	-	-	-
B	41,429	139	-	-	-	-
Li	13,738	133	165,3	-43	100,00	0
Cr	5,384	86	118,0	-11	68,57	46
Cd	0,120	78	150,7	-27	35,71	76
Ag	0,032	72	181	-42	15,71	136
Bi	0,022	32	94,5	-39	44,29	84
Zr	0,019	26	-	-	-	-
Sn	0,050	20	-	-	-	-
Be	0,020	10	108,6	-4	25,71	130
Tl	0,072	10	-	-	-	-
Pb	0,310	-2	106,5	12	51,43	22
Cs	0,090	-2	-	-	-	-
Cu	2,285	-14	188,7	-39	80,00	-12
Mo	1,366	-18	97,2	-41	98,57	-25
W	0,673	-94	282,2	-71	44,29	-33

Примечание: «←» данные отсутствуют ввиду малого количества проб фоновых рудников

Наибольший рост концентрации в родниках, разгружающихся вблизи калийных предприятий, относительно фоновых значений, характерен для мышьяка (почти в 100 раз) и марганца (почти в 30 раз). Более, чем в 10 раз, растут средние концентрации стронция, титана и рубидия. Для всех перечисленных элементов характерны высокие значения коэффициента вариации, что свидетельствует о различных по времени и интенсивности воздействия источников их поступления.

Более чем двукратное увеличение концентрации в подземных водах разрабатываемых участков характерно для большой группы веществ (табл. 3), из ряда которых несколько выбивается сурьма, встречаемость которой в пробах минерализованных родников снижается по сравнению с фоновыми источниками. Менее значительный рост средних концентраций (до 2 раз) отмечен по содержаниям хрома, кадмия, серебра, висмута, циркония и олова. В группу веществ, концентрации которых не претерпели существенных изменений, входят бериллий, таллий, свинец, цезий.

Содержание меди и молибдена незначительно снизилось. Наиболее существенное (почти двукратное) снижение концентрации в минерализованных родниках в сравнении с фоновым значением отмечено для вольфрама. Кроме того, для трёх перечисленных металлов характерно снижение показателей встречаемости и коэффициента корреляции.

В ходе анализа корреляционных зависимостей были выделены четыре группы микроэлементов, содержание которых в подземных водах разрабатываемых участков ВКМС характеризовалось взаимными зависимостями друг от друга. Затем из числа элементов, входящих в каждую группу, были исключены те вещества, рост концентраций которых составил менее 100%. Это позволило выделить микроэлементы, характерные именно для участков, располагающихся вблизи хранилищ солеотходов и исключить иные факторы их попадания в подземные воды (например, атмосферный перенос выбросов других предприятий и транспорта). Для дальнейшей детализации перечня были выделены группы микроэлементов, чьё содержание находилось в прямой зависимости от роста общей минерализации вод и в обратной зависимости от величины рН. Результаты сопоставления приведены в таблице 4.

Таким образом, результаты проведенных работ по сопоставлению микроэлементного состава подземных вод верхнесоликамской терригенно-карбонатной подсвиты в пределах разрабатываемых участков ВКМС и фонового Половодовского участка, позволяют выделить элементы-индикаторы, демонстрирующие влияние производственной деятельности калийных предприятий. В этот перечень входят: *марганец, кобальт, мышьяк, ванадий, никель, сурьма, барий, стронций, селен*. Для этих элементов доказана связь роста концентраций с увеличением минерализации и снижением значения рН подземных вод, что является характерной чертой подземных вод, попадающих под влияние жидких отходов калийного производства.

Рост концентраций *цинка, лития, германия, титана, галлия, бора и рубидия*, по данным корреляционного анализа, не зависит от значений общей минерализации и рН. Однако, взаимная обусловленность роста их концентраций, а также результаты обзора микроэлементного состава калийных руд и отходов производства калийной промышленности, показывают, что изучаемые предприятия ВКМС также могут

быть источником поступления вышеназванных веществ в подземные воды зоны активного водообмена.

Таблица 4 – Сопоставление результатов корреляционного анализа содержания микроэлементов в подземных водах разрабатываемых участков ВКМС и превышений их концентраций относительно условного фона

	Группа 1	Группа 2	Группа 3	Группа 4
По результатам корреляционного анализа	Mn, Co, Cu, As, V, Ni, Sb, Ba, Sr, Be, Ag, Se, Zn, Mo	Li, Ge, Ti, Ga, Cr	B, Rb, Tl, Cd	Zr, Cs
	↓	↓	↓	↓
Характерные для подземных вод разрабатываемых участков ВКМС (рост > 2 раз в сравнении с фоном)	Mn, Co, As, V, Ni, Sb, Ba, Sr, Se, Zn	Li, Ge, Ti, Ga	B, Rb	–
	↓	↓	↓	
С прямой зависимостью от роста общей минерализации и обратной зависимостью от величины pH	Mn, Co, As, V, Ni, Sb, Ba, Sr, Se	–	–	
	↓			
Элементы-индикаторы воздействия калийной промышленности	<i>Mn, Co, As, V, Ni, Sb, Ba, Sr, Se</i>			

Оценка степени геоэкологической опасности трансформации состава подземных вод. Оценка степени опасности трансформации химического состава подземных вод зоны активного водообмена в области влияния действующих калийных производств проведена с использованием общепринятого и официально установленного средства – уровня предельно-допустимых концентраций (ПДК). В связи с выбором объекта исследования – родниковой разгрузки подземных вод – для сравнения применяются нормативы качества, установленные для объектов нецентрализованного водоснабжения, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

С этой целью проведено сопоставление средних и максимальных концентраций веществ-загрязнителей в изученных пробах, встречаемости и соответствия нормативам качества воды питьевого назначения. Оценка уровня загрязнения родниковой разгрузки подземных вод верхнесоликамской подсветы в пределах разрабатываемых участков ВКМС проведена в соответствии с критериями санитарно-гигиенической опасности загрязнения питьевой воды и источников водоснабжения химическими веществами, включенными в состав приложений

Свода правил по инженерно-экологическим изысканиям (СП 11-102-97; Критерии..., 1992). Методика оценки санитарно-гигиенической опасности включает в себя выявление зон относительно удовлетворительной ситуации, чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия. Выделение указанных зон происходит в зависимости от кратности превышения санитарно-гигиенических ПДК компонентов химического состава вод. Применяется дифференцированный подход к различным веществам, основанный на показателе их класса опасности.

Таблица 5 – Оценка качества воды минерализованных родников (по максимальным концентрациям)

Показатели	Наибольшая кратность превышения ПДК		
	Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	Относительно удовлетворительная ситуация
1. Основные показатели			
1.1 Содержание токсичных веществ 1 класса опасности			
<i>Критерий</i>	<i>>3</i>	<i>2-3</i>	<i>в пределах ПДК</i>
Мышьяк	30,7		
1.2 Содержание токсичных веществ 2 класса опасности			
<i>Критерий</i>	<i>>10</i>	<i>5-10</i>	<i>в пределах ПДК</i>
Вг	390		
Na ⁺	33,5		
Селен		6,2	
Литий			3,4
Стронций		9,5	
Барий		8,4	
Никель			4,1
Сурьма			1,2
Рубидий			0,5
Кобальт			0,07
Бор			0,87
2. Дополнительные показатели			
2.1 Содержание токсичных веществ 3 и 4 классов опасности			
<i>Критерий</i>	<i>>15</i>	<i>10-15</i>	<i>в пределах ПДК</i>
Cl ⁻	48,9		
Mg ²⁺	23,0		
NH ₄ ⁺	70,0		
Титан			1,3
Марганец			3,5
Ванадий			0,36
Цинк			0,15
2.2 Физико-химические свойства			
<i>Критерий</i>	<i><4</i>	<i>4-5,2</i>	<i>в пределах ПДК</i>
pH			6,67
Итого	6/20	3/20	11/20

Результаты оценки качества подземных вод верхнесоликамской подсвиты в пределах влияния объектов калийной промышленности, приведенные в таблице 5, позволяют сделать следующие выводы. В совокупности, содержание почти половины изученных специфических компонентов (9 из 20) соответствует ситуациям экологического бедствия и чрезвычайной экологической ситуации. Наиболее опасными веществами, содержание которых соответствует ситуации

экологического бедствия, являются мышьяк, ионы натрия, магния, аммония, а также бромиды и хлориды. Степени чрезвычайной экологической ситуации соответствуют максимальные концентрации веществ 2 класса опасности – селена, стронция и бария.

Относительно удовлетворительная ситуация наблюдается по содержанию 11 изученных компонентов химического состава. Однако, необходимо отметить, что отсутствие превышений ПДК характерно только для пяти веществ: рубидия, кобальта, бора, ванадия и цинка, а также рН. Уровень содержания никеля, лития, сурьмы и марганца приближается к уровню чрезвычайной экологической ситуации.

Таким образом, с учетом санитарно-гигиенической оценки максимальных содержаний изученных веществ, наибольшую опасность в подземных водах, находящихся под влиянием объектов калийных производств, представляют *мышьяк, селен, стронций, барий, натрий, магний, хлориды, бромиды* и, принимая во внимание низкий уровень встречаемости, *аммоний*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют сделать следующие основные выводы и рекомендации.

1. Применение сходных технологий добычи, переработки сырья, складирования отходов, определяемых составом руд, общность климатических условий территорий расположения крупнейших калийных производств, ведут к схожим техногенным изменениям в химическом составе природных вод и преобладающему накоплению в них определённого перечня химических элементов. Анализ этого перечня элементов, с учетом их роли в формировании химического состава калийных солей, способности к водной миграции и опасности для человека, позволил выделить основные группы химических веществ: ведущие макрокомпоненты солей (Cl, Na, K), второстепенные макрокомпоненты солей (S, Ca, Mg), ведущие микрокомпоненты солей (галогены, щелочные и щелочноземельные металлы), акцессорные микрокомпоненты солей, концентрирующиеся в их нерастворимой фазе (тяжелые металлы, полуметаллы и неметаллы).

2. При сопоставлении результатов гидрохимического анализа вод фоновой территории и разрабатываемых участков ВКМС выявлены следующие специфические компоненты ионного состава: хлориды, бромиды, катионы натрия, калия, кальция, магния, аммония. Перечисленные компоненты можно назвать гидрохимическими индикаторами влияния калийной промышленности на ионный состав подземных вод.

3. Трансформация микроэлементного состава подземных вод зоны активного водообмена на территории разрабатываемых участков ВКМС выражается в значительном росте концентрации целой группы веществ. Перечень элементов-индикаторов воздействия калийной промышленности составлен с учетом наличия прямой зависимости их концентраций от роста минерализации и обратной зависимости от значения рН. В него входят марганец, кобальт, мышьяк, ванадий, никель, сурьма, барий, стронций, селен. Наряду с ними, значительный рост концентраций в подземных водах характерен для цинка, лития, германия, титана,

галлия, бора и рубидия. Эти элементы входят в состав калийных руд и продуктов их переработки, однако прямой связи с уровнем минерализации и рН для них не выявлено.

4. Процессы формирования хлоридных вод с высокими концентрациями катионов кальция и магния в пределах разрабатываемых участков ВКМС изучены в условиях лабораторного эксперимента с применением реальных объектов (техногенных рассолов, образцов грунтов). Результаты исследования взаимодействий в системе «рассол–порода» подтвердили наличие ионообменных процессов между твердой фазой пород и жидкой фазой рассола. В состав насыщенных рассолов переходят кальций и магний, при дальнейшем разбавлении формирующие подземные воды нетипичного для данной территории хлоридного магниево-кальциевого и кальциево-натриевого состава, обменные натрий и калий входят в состав грунтов.

5. Оценка степени опасности содержания специфических веществ в подземных водах зоны активного водообмена на территории обрабатываемых участков проведена с учетом требований действующих нормативных документов в природоохранной сфере. Санитарно-гигиеническая оценка максимальных содержаний изученных веществ показала, что наибольшую опасность в подземных водах, находящихся под влиянием объектов калийных производств, представляют мышьяк, селен, стронций, барий, натрий, магний, хлориды, бромиды, аммоний. С учетом вышеуказанного, именно этот перечень компонентов химического состава можно рекомендовать для обязательного изучения при проведении геоэкологических исследований подземных вод зоны активного водообмена на территориях функционирования калийной промышленности в качестве наиболее характерных загрязняющих веществ.

СПИСОК РАБОТ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Батурин Е.Н., Меньшикова Е.А., Блинов С.М., Наумов Д.Ю., **Белкин П.А.** Проблемы освоения крупнейших калийных месторождений мира // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; URL: <http://www.science-education.ru/106-7513>.

2. **Белкин П.А.**, Катаев В.Н. Закономерности техногенной трансформации химического состава подземных вод в районах разработки калийных месторождений // Известия Уральского государственного горного университета. – 2018. – Вып. 2 (50). – С. 55-64. DOI 10.21440/2307-2091-2018-2-55-64.

3. **Белкин П.А.** Характеристика техногенной трансформации химического состава родникового стока в районе добычи солей на примере Верхнекамского месторождения / Вестник Пермского университета. Геология. – 2018. – Том 17, №3. – С. 297-306. DOI: 10.17072/psu.geol.17.3.297.

Публикации в иных изданиях:

4. **Белкин П.А.** Характеристика комплекса природных условий, способствующих экологически безопасной разработке месторождений солей // Вестник молодых ученых ПГНИУ: сб. науч. тр.: в 2 т. / отв. ред. К.В. Незнакина; Перм. гос. нац. иссл. ун-т. – Пермь, 2012. – Т.1. – С. 46-51.

5. **Белкин П.А.** Результаты изучения влияния техногенных рассолов на химический состав подземных вод зоны активного водообмена ВКМКС // Первые успехи в геологии: сб. тез. курсовых и выпускных квалификационных работ студентов и магистрантов геологического факультета ПГНИУ / отв. ред. П.А. Белкин; Перм. гос. нац. иссл. ун-т. – Пермь, 2015. – С. 100-101.

6. **Белкин П.А.** Результаты изучения влияния ионообменных процессов на состав подземных вод Верхнекамского месторождения солей // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX межд. симп. им. ак. М.А. Усова студентов и молодых ученых / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – Т.1. – С. 626-628.

7. **Belkin P.A.,** Menshikova E.A., Kataev V.N. Influence of ion exchange processes on the composition of the groundwater from the Upper Kama potash salt deposit// SGEM2016 Conference Proceedings ISBN 978-619-7105-81-0 / ISSN 1314-2704, 2-5 November, 2016, Book 3 Vol. 3, 173-180 pp., DOI: 10.5593/SGEM2016/HB33/S02.022.

8. **Белкин П.А.** Микроэлементный состав руд Верхнекамского месторождения как вероятный фактор трансформации химизма природных вод // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: сб. науч. ст. / отв. ред. И.И. Чайковский; ПГНИУ; ГИ УрО РАН. – Пермь, 2018. – С. 424-429.

9. **Белкин П.А.,** Пузик А.Ю. Специфические микрокомпоненты в составе природных вод на территории разработки месторождения калийных солей // Сергеевские чтения. Эколого-экономический баланс природопользования в горнопромышленных регионах: сб. науч. тр. / отв. ред. В.И. Осипов; Перм. гос. нац. иссл. ун-т. – Пермь, 2019. – Вып. 21. – С. 254-259.