

**МИНЕРАЛЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ  
ОТХОДОВ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
КАЛИЙНО–МАГНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

Статья посвящена изучению процессов минералообразования в почвах и донных отложениях рек при загрязнении поверхностных и подземных вод высокоминерализованными *Cl–Na* фильтрационными стоками со шламоохранилищ и солеотвалов Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей. В местах близкого залегания или выхода на поверхность загрязненных подземных вод в донных отложениях и почвах сформировались техногенные осадки охристого цвета, ниже горизонт представлен черной гелеобразной массой с характерным запахом сероводорода. Повышенное содержание сульфатов и железа в высокоминерализованных поверхностных и подземных водах, микробиологическая деятельность способствуют образованию в почвах и донных отложениях сульфида железа. В окислительных условиях на поверхности почвы (в донных отложениях в меньшей степени) железо сульфидов окисляется и образуются своеобразные «железные шляпы», состоящие на 70 % и более из гидрогетита, гематита, магнетита и других железистых образований.

*Ключевые слова:* Верхнекамское месторождение шламоохранилища, солеотвалы, геохимические барьеры

Исследование вещественного состава руды одного из крупнейших в мире Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей связана с именем П. Н. Чирвинского, который начал работать на первом калийном руднике в г. Соликамске в 1941 г. Его работы были посвящены минералогии карналлита, синей соли и пирита, петрохимическим и физико-химическим свойствам калийных руд [3,10,11]. Они позволили усовершенствовать технологию добычи и обогащения в последующие годы.

В дальнейшем эти работы были продолжены [6] и получили свое развитие при изучении состава образующихся отходов [8]. Однако исследование минералов, образующихся в зоне миграции высокоминерализованных флюидов, не уделяется существенного внимания. В этой зоне на геохимических барьерах [5] идет интенсивное минералообразование, понимание закономерностей которого, кроме расширения

теоретических представлений, может оказать помощь в решении экологических проблем региона.

За более чем 80-летний период эксплуатации месторождения накоплено значительное количество отходов разного фазового состава. Твердые галитовые отходы поступают в солеотвалы. В их составе содержание NaCl составляет более 95 %, KCl – 1,5–2%  $MgCl_2$  – 0,1 %,  $CaSO_4$  – 2,0 % [4]. Глинистый материал, вещество нерастворимого остатка в виде глинисто-солевого шлама и избыточные рассолы поступают в шламохранилище. Глинисто-солевые шламы на 35–40 % состоят из водорастворимых солей и на 60–65 % из нерастворимого глинистого осадка.

Фильтрующиеся стоки шламохранилищ и солеотвалов характеризуются хлоридно-натриевым составом, минерализацией от 30 до 400 г/л. Содержание хлоридов составляет свыше 50% от общей минерализации вод, натрия – 20 – 40%, калия – от 1 до 20%, сульфатов – 1–5%. Фильтрационные стоки являются основным источником формирования техногенных геохимических аномалий на территории месторождения, которые проявляются в увеличении содержания легкорастворимых солей в поверхностных и подземных водах, почвах и донных отложениях.

Высокоминерализованные техногенные потоки способствуют развитию в гумидных условиях Верхнекамья геохимических процессов более характерных для аридных ландшафтов [7, 12].

В местах близкого залегания или разгрузки загрязненных подземных вод на поверхности почвенного покрова нами были обнаружены техногенные осадки охристого цвета с отсутствием растительного покрова. Под маломощным горизонтом мощностью 3–5 см охристого цвета залегает черная гелеобразная масса с характерным запахом сероводорода. Мощность этого горизонта составляет от 5 до 30 см. Анализ содержания сероводорода в почвах в местах площадной разгрузки высокоминерализованных подземных вод в долине рек, испытывающих высокую солевую нагрузку, показал увеличение концентрации сероводорода до 17 мг/кг, значение окислительно-восстановительного потенциала Eh снижается (от -156 до 197 мВ), развиваются резко восстановительные условия [9]. Результаты рентгеноструктурного анализа почвенного разреза в местах выхода высокоминерализованных вод показали, что содержание галита, даже в условиях обводнения, достигает в сероводородном горизонте 24,6 мас %.

В донных отложениях содержание сероводорода достигает 23 мг/кг. Значение показателя Eh изменяется от -198 до -249 мВ. При незначительных глубинах на поверхности донных отложений в кислородной обстановке формируется горизонт охристого цвета [9].

Структура почвенного профиля, наличие сероводорода и значение окислительно-восстановительного потенциала Eh свидетельствуют, что при поступлении высокоминерализованных техногенных вод в аквальных и наземных экосистемах создаются условия для формирования кислородного и сероводородного техногенных геохимических барьеров.

Для исследования процессов формирования техногенных геохимических барьеров в засоленных экосистемах был проанализирован минеральный состав нерастворимой части донных отложений и двух верхних горизонтов почвенного покрова на глубине 0–5 см и 5–30 см в местах площадной разгрузки загрязненных подземных вод в долине р. Ленва. Содержание  $Cl^-$  в р. Ленва составляет 3–8 г/л, а  $Na^+$  1–3 г/л, в водной вытяжке почв и донных отложений (соответственно) содержание  $Cl^-$  8–150 г/кг и 3–33 г/кг,  $Na^+$  3–45 г/кг и 1–13 г/кг.

Проводилось отмучивание образцов с удалением частиц глинистой фракции размером менее 0,01 мм. Минералогический анализ выполнялся под бинокулярным микроскопом Nikon 104 (Япония) и дифрактометрическим методом на порошковом дифрактометре D2 Phaser (фирма «Bruker», Германия).

В результате исследований установлено, что в минеральном составе донных отложений более 70 % кварца (табл. 1). Минералы в основном представлены группой первичных минералов. Вторичные образования представлены гидрогетитом, гематитом и другими железистыми образованиями. Это свидетельствует об осаждении железа в окислительных условиях на поверхности донных отложений. Встречаются углистые образования и органические остатки.

На поверхности почвы на кислородном барьере двухвалентное железо окисляется с образованием гидрогетита, магнетита и других железистых образований (табл. 2). Содержание железистых образований достигает 73,9 % от нерастворимой части пробы, а ожелезненных растительных остатков – 86,8 %. Источником железа могут являться минералы почвообразующих пород и отходы калийного производства. В галитовых отходах содержание железа изменяется от 380 до 990 мг/кг, а в глинисто-солевых шламах – от 1450 до 4200 мг/кг [1].

В почвенном профиле встречаются углистые образования органические остатки, оксиды марганца и гипс. Наличие гипса в почвенном покрове, чаще всего, определяется связью кальция почвообразующих пород и сульфатов высокоминерализованных вод. Биогенный тип образования гипса может быть связан с деятельностью тионовых бактерий [2]. Тионовые бактерии окисляют сульфиды, образованные в

Таблица 1

## Содержание минералов в донных отложениях р. Ленва, (%)

Глубина отбора	№ пробы	Вторичные образования						Первичные минералы (%)
		Ожелез. древесина	Железист образования	Гидрогелит	Гематит	Углистые образования	Органические остатки	
0–10 см	5	–	3,0	–	0,1	0,5	3,5	кварц (78,6), опал (0,5), эпидот (0,3), мусковит (0,2), халцедон (8,5), гранаты (0,1), турмалин (0,1), ставролит(0,1), полевые шпаты (1,7), хлорит (0,1), пироксены (0,2), кремь (2,0), яшмы (0,5)
	7	2,0	–	10,0	2,0	–	–	кварц (73,4), халцедон (8,0), полевые шпаты (2,0), кремь (1,5), эпидот (0,5), пироксены (0,2), амфиболы (0,1)
	10	–	–	–	–	–	–	кварц (73,6), халцедон (10), полевые шпаты (5), кремь (5,0), яшма (0,5), эпидот (0,5), ставролит (0,1), пироксены (0,1), ильменит (0,1), хромит (0,1), обломки пород (5,0)

– не обнаружены

Таблица 2

Содержание минералов в почвах в долине р. Ленва в местах близкого залегания или разгрузки подземных вод, (%)

Глубина отбора	№ пробы	Вторичные образования								Первичные минералы (%)
		Ожелез. древесина	Железист образования	Гидрогетит	Магнетит	Оксиды Mn	Гипс	Углистые образования	Органические остатки	
0–5 см	4.1	10	84,9	–	–	–	–	5,0	–	кварц (0,1)
	6.1	86,8	6,0	–	–	–	–	3,0	1,5	опал (0,2), кварц (2,5)
	8.1	20,0	73,9		–	–	–	–	–	кварц (1,0), кремний (0,1), обломки пород (5,0), кварц (1,0)
	11.1	30,0	–	68,2	0,1		0,1	–	–	кварц (0,5), слюды (1,0)
5–30 см	4.2	9,0	25,0	–	–	–	–	–	–	кварц (57,6), эпидот (0,1), халцедон (5,0), яшмы (0,2), кремний (1,0), глауконит (0,1)
	6.2	3,0	8,0	–	–	0,3	–	–	–	кварц (78,2), халцедон (3,0), полевые шпаты (5,0), кремний (2,0), эпидот (0,1), ставролит (0,1)
	8.2	5,0	–	84,8	0,5	–	0,2	–	–	халцедон (2,0), полевые шпаты (1,5), кремний (0,3), эпидот (0,1)

– не обнаружены

сероводородной обстановке, до серной кислоты, которая нейтрализуется карбонатом кальция пород с образованием гипса. Низкое содержание марганца на кислородном барьере может быть объяснено его подвижностью в кислых условиях: рН почв 6,0–6,5. Повышенное содержание сульфатов и соединений азота в поверхностных и подземных водах, формирование сероводородной обстановки под воздействием микробиологической деятельности способствует высвобождению железа из минералов почвообразующих пород и образованию в почвах и донных отложениях сульфида железа. На поверхности почвы (в донных отложениях в меньшей степени) образуются своеобразные «железные шляпы», состоящие на 70% и более из гидрогетита, гематита, магнетита и других железистых образований.

Таким образом, техногенное минералообразование в почвенных горизонтах и донных отложениях при миграции высокоминерализованных хлоридно-натриевых вод связано с изменением форм железа, серы и осаждения хлорида натрия. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (а\_15–05–07461).

#### *Библиографический список*

1. Бачурин Б. А., Бабошко А. Ю. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства // Горный журнал. 2008. №10. С. 88–91.
2. Буюновский Г. А. Влияние биологических процессов на подвижные компоненты минеральной части почв Кура-Араксинской низменности: автореф. дис. д-ра биол. наук. Академия Наук Азербайджанской ССР. Отделение биол. наук. Баку, 1972. 50 с.
3. Вахрамеева В. Л., Чирвинский П. Н. Минералогическая характеристика Соликамского карналлита // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1943. Т. 72. С. 3–4.
4. Горбунова К. А., Андрейчук В. Н., Костарев В. П., Максимович Н. Г. Карст и пещеры Пермской области. Пермь, Изд-во ПГУ, 1992. 200 с.
5. Максимович Н. Г., Хайрулина Е. А. Геохимические барьеры и охрана окружающей среды. Пермь, Изд-во ПГУ, 2011. 248 с.
6. Молоштанова Н. Е., Корочкина Е. О. Особенности разновидностей сильвинитов верхнекамского месторождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь, 2009. №12. С. 263–267.
7. Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафта. М.: «Астрей–2000», 1999. 768 с.
8. Рочев А. В. Формирование минералогической зональности соляных отвалов на Верхнекамском месторождении калийных солей: дис. канд. геол.-мин. наук. Институт Минералогии УрОРАН, Миасс, 2000. 106 с.
9. Хайрулина Е. А. Техногенная трансформация ландшафтно-геохимических процессов в районе добычи калийно-магниевых солей // Теоретическая и прикладная экология. № 3. 2014. С. 41–45
10. Чирвинский П. Н. Заметка о синей каменной соли Соликамского месторождения // Зап. Всероссийского минералог. о-ва, 1943. С. 51–54
11. Чирвинский П. Н. Петрохимические отношения карналлитовых и сильвинитовых

*фаций в Верхнекамском месторождении // Зап. Всерос. минер, о-ва, 1943. №. 2. ч. 72*

12. *Salama R. B., Otto C. J., Fitzpatrick R. W. Contributions of groundwater conditions to soil and water salinization // Hydrogeology Journal. 1999. №7. P. 46–64*

## MINERALS OF THE GEOCHEMICAL BARRIERS ON THE AFFECTED TERRITORY OF VERHNEKAMSKOYE POTASH DEPOSIT

N. G. Maksimovich, E. A. Khayrulina

*elenakhay@gmail.com*

The article presents the research of the mineral formation in soil and river bottom sediments under pollution of the surface and groundwater. Their chemical composition is formed as a result of entering of salt tailing pile and slurry storage drainage waters of Verhnekamskoye Potash Deposit, in seepage area on the surface of the soil and bottom sediments reddish-yellow precipitates are developed. Underlying layers are presented black gelatinous matter with the smell of hydrogen sulfide. High content of sulfates, iron in the highly mineralized surface and underground waters, microbiological activity promote formation of iron sulfide in soil and bottom sediments. In oxidizing settings at the surface of the soil (in the bottom sediment in a less extent) the iron sulfides oxidize and form a kind of "iron hat", consisting of 70 % or more of hydrogoethite, hematite, magnetite and other iron minerals.

Keywords: Verhnekamskoye deposit, geochemical barriers