

УДК 622.271 : 622.25 : 614.841.34

Б. Е. НАУМОВ

**ЗАГРЯЗНЕНИЕ ГИДРОСФЕРЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ
ДИКТИОНЕМОВЫХ АРГИЛЛИТОВ В ОТВАЛАХ
МААРДУСКИХ ФОСФОРИТНЫХ КАРЬЕРОВ**

B. NAUMOV

**POLLUTION OF HYDROSPHERE BY LEACHING OF DICTYONEMA
SHALE IN WASTE DUMPS OF THE MAARDU OPENPITS**

Эстонские фосфоритные месторождения, входящие в Прибалтийский сланце-фосфоритный бассейн, расположены вдоль берега Финского залива от Таллинна на западе до Нарвы на востоке. Пространственно и генетически месторождения тесно связаны между собой. На значительной территории над фосфоритами залегают диктионемовые аргиллиты или горючие сланцы-кукерситы. Два месторождения бассейна, Маардуское и Кингисеппское, эксплуатируются сейчас открытым способом. Во внутренних отвалах первого из них, расположенного близ Таллинна, размещено более 85 млн. м³ горных пород, из них 24,1 млн. м³ граптолитовых керогенсодержащих аргиллитов — глинистых диктионемовых «сланцев» (далее по тексту ДС), обогащенных сульфидами (пирит, марказит, галенит), титаном, молибденом, ванадием, ураном и другими элементами и способных к аутогенному самонагреванию и возгоранию [1, 2].

Из ДС, а также из остальных пород вскрыши в зоне техногенного гипергенеза, в отработанном пространстве Маардуских карьеров в карьерные воды интенсивно выщелачиваются химические элементы и соединения. Выветривание, самонагревание и имевшие место в 70-х гг. многочисленные случаи самовозгорания ДС в отвалах в результате деструкции ДС способствуют все более интенсивному загрязнению окружающей среды: литосферы, в частности отвальной массы и горных пород в их естественном залегании, и гидросферы [1—7].

Таблица 1. Литологический состав отвальной массы Маардуских карьеров, %
Table 1. Lithological composition of rocks in the waste dumps of the Maardu openpits, %

Вид горных пород и рыхлых отложений	Северный карьер	Южный карьер
Четвертичные отложения	3,2	8,2
Кварцевый песчаник	21,0	17,5
Пирит и пиритизированный песчаник	2,0	1,0
Глауконитовый песчаник	13,7	10,3
Известняк	31,6	25,8
Граптолитовый аргиллит (ДС)	28,4	37,2

Гипергенная деструкция ДС заключается в расслоении кусков на пластины толщиной до 0,5—3,0 мм и их разрушении, в увеличении пористости и уменьшении теплотворной способности при окислении органического вещества и пирита. Факторами, резко ускоряющими интенсивность расслоения кусков ДС, являются влага, кислород воздуха и аутогенное тепло. При положительном тепловом балансе и самонагревании ДС горючая масса (органическое вещество и пирит) выгорает в широком интервале температур — от 150 до 850 °С. Полное удаление физической влаги происходит при 110—130 °С.

В естественных условиях окисление ДС в отвалах имеет электро- и биохимический, а при температуре выше 110—130 °С — чисто химический характер. Электро- и биохимический факторы снижают температурный порог начала реакции окисления серы и железа [8]. В приповерхностном слое отвалов окисление наиболее активное [1, 5, 7, 8].

Литологический состав отвалов неоднороден, как и распределение пород в отвалах карьеров, что определяется их горно-геологическими и технологическими особенностями (табл. 1).

В целом химический состав отвальной массы характеризуется наличием (приводится среднее содержание в пересчете на оксиды, %) соединений кремния (48,72), кальция (11,52), магния (3,01), калия (3,7), натрия (1,45), алюминия (7,24), железа (Fe_2O_3 2,91, FeO 2,22), титана (0,38), марганца (0,06), серы (SO_3 0,29) и фосфора (0,59). Присутствуют также (%) пирит (1,65) и органическое вещество (5,13) [1, 9], углерод, фтор, редкоземельные, радиоактивные и тяжелые металлы [1, 3].

Как видно из табл. 2, ДС — главный, но не единственный источник поступления в геологическую среду химических загрязнителей из пород вскрыши Маардуского месторождения. При этом наиболее предрасположен к выщелачиванию аргиллит, подвергшийся высокотемпературной деструкции при температуре 400—600 °С.

В эксперименте навеску породы (фракция —5 мм) выдерживали в дистиллированной воде при температуре 22—24 °С в течение 24—27 ч, затем смесь нагревали на водяной бане в течение 3 ч и после 54-часовой выдержки подвергали воду химическому анализу. Отношение массы воды и массы навески породы (50 г) 3,2 : 1. Характерно, что последовательная четырехкратная водная вытяжка (12,8 : 1) в случае исходного ДС приводит к резкому снижению выхода ионов в раствор, тогда как в случае ДС из очагов с температурой 240—260 °С выход ионов в раствор снижается мало. Это также указывает на то, что ДС, подвергшийся высокотемпературной деструкции, из-за более высокой скорости перехода химических соединений в раствор более опасен, чем «холодный» сланец [8, 9].

Карьерные воды формируются за счет атмосферных осадков, которые инфильтруются через толщу отвалов и стекают во внутрикарьерные водосборные каналы, за счет подземных вод ненапорного и напорного горизонтов, разделенных водоупором — пластом ДС, а также за счет стекающих в карьер поверхностных вод водосборной площади и осадков, которые выпадают в пределах внутренних траншей. Для карьерных сточных вод характерна высокая жесткость (от 21 мг-экв/л в Южном карьере до 86 мг-экв/л в Северном — данные 1987 г.) и минерализация (1,4—7,3 г/л). Доля сульфат-ионов довольно стабильна (0,4—0,6 на сухой остаток). Эти воды, часть которых через заброшенные штольни попадает в отработанное подземным способом (до 1964 г.) шахтное поле, влияют на химический состав вод, вытекающих из подземных выработок, повышая их минерализацию до 4—5 г/л. С дру-

Таблица 2. Характеристика водной вытяжки из вскрышных пород Маардуского месторождения
 Table 2. Characteristics of water leached from the overburden in the Maardu deposit

Горная порода	R*, кОм/см	рН раствора	Сухой оста- ток, г/л	Концентрация ионов, мг/л.				
				SO ₄ ²⁻ , n × 10 ³	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
ДС исходный	2,6	4,5—4,0	6,0	3,8	—	—	—	—
ДС из очага возгора- ния с t, °С:								
30—40	2,4	4,5—2,7	6,4	4,0	608	455	—	—
240	1,6	5,0—4,0	7,0	4,5	—	—	—	—
400—600	1,2	До 3,0	10,2	6,3	428	867	—	—
Глауконитовый песчаник	1,3	8,0—7,3	0,5	0,1	83	28	22	9
Кварцевый песчаник	9,9	7,0—7,2	0,94	0,54	232	10,8	1,0	8,7
Известняк	15,4	7,3—7,0	0,39	0,14	107	16,5	3,2	4,0

* Электрическое сопротивление раствора (диаметр столба воды в стеклянной ячейке 6 мм).

Таблица 3. Химический состав карьерных, шахтных и сточных вод ПО «Эстонфосфорит»
Table 3. Chemical composition of the openpit, mine and waste waters supplied by the Estonian Phosphorite Association

Объект	Количество проб*	Сухой остаток, г/л	рН	Концентрация ионов, мг/л					
				SO_4^{2-} $n \times 10^3$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-
Карьер:									
Поверхностный сток в карьер	5	0,7	7,4	0,165	162	24	8	10,5	39,7
Внутренние канавы	5	1,4—7,7	6,6—9,2	0,7—4,4	251—432	91—1051	—	—	17—57
Родник из отвала	5	7,5	7,7	4,6	512	876	26,5	135,5	55,7
Подземные выработки:									
Маарду	3	4,5	7,6	2,5	225	57,5	40	20,6	32,6
Юльгазе	1	0,44	8,3	0,2	75	30,6	6,3	2,8	25,6
Сев. карьер, главная насосная	12	7,3	7,6	4,0	460	769	—	—	50,9
Южн. карьер, главная насосная	12	1,4	7,6	0,6	267	94,8	—	—	28,8
Общий сток горно-обогатительного и химического производства в Финский залив	12	2,5	7,7	1,14	260	191	—	—	20,6

* Анализы проведены в лабораториях ПО «Эстонгеология» и ПО «Эстонфосфорит».

Таблица 4. Баланс карьерных вод, млн. м³/год
 Table 4. Openpit water balance, million m³/year

Карьер	Объем карьерных стоков	Объем атмосферных осадков	Объем испарения	Объем атмосферных осадков, поступающих в гидросеть карьера	Объем притока подземных вод (по разности)
Северный	4,8	5,4	2,8	2,6 (54 %)	2,2 (46 %)
В том числе отвалы	—	4,6	2,3	2,3	—
Южный	2,7	1,2	0,6	0,6 (21 %)	2,1 (79 %)
В том числе отвалы	—	0,7	0,3	0,35	—

гой стороны, воды подземного участка Юльгазе, изолированного от карьера и отработанного до 40-х гг., весьма чисты: сухой остаток составляет там 0,44 г/л. Основные показатели химического состава карьерных и общих сточных вод ПО «Эстонфосфорит», в конечном счете попадающих в Финский залив, охарактеризованы в табл. 3.

В целом все породы месторождения имеют слабое (менее 1 градуса) падение на юг, в то время как вскрываемый горными работами напорный горизонт поставляет подземные воды в направлении с юга на север. Доля площадей, занятых отвалами, составляет 92,8 и 83,6 % в Северном и Южном карьере соответственно. Размещение ДС в отвалах тоже неравномерное. Так, в Северном карьере (где в отвальной толще содержится 44,8 млн. т ДС суммарной мощностью, в пересчете на целик 2,75 м) более трети всей массы ДС сосредоточено на глубине до 3 м, а в Южном карьере (10,6 млн. т ДС, мощность слоя 4,19 м) ДС приурочены в основном к нижней части отвалов. В Северном карьере в горные выработки поступает подземных вод не менее 46,2 %, а в Южном — не более 79,2 %.

На состав карьерных вод влияют все перечисленные факторы, а также возраст отвалов и степень их тепловой деструкции.

Баланс карьерных вод (табл. 4) показывает, что меньшая минерализованность вод Южного карьера, казалось бы, объясняется большим их разбавлением подземными водами (ср. таблицы 3 и 4), приток которых в 1,8 (79 : 46) раза больше.

Однако расчет удельного модуля стока элементов с 1 км² отработанной площади и, что более представительно, массопереноса на 1 млн. м³ размещенного в отвалах ДС показал, что Северный карьер, 15—20 % которого поражено пожарами (1970—1978 гг.), поставляет в водную среду в несколько (от 1,5 до 5,6) раз больше загрязняющих веществ, чем Южный — как в абсолютном, так и в удельном исчислениях (см. табл. 5).

В 1977—1986 гг. в прибрежную зону Финского залива (Мууга) через овраг Крооди было выброшено до 198,5 тыс. т тонких взвешенных веществ и 500 тыс. т растворенных (вклад горных работ 46,8 %), в том числе фосфора 1300 т, фтора 9461 т, хлора 11 188 т, меди 19 т, железа 368 т, кальция и магния 90,4 тыс. т, сульфат-ионов 162 тыс. т, нитратов 173 т.

Гидросфера играет роль среды-трансформера химических элементов в пищевой цепочке, замыкающейся на человеке. Особый интерес представляют экологически значимые химические элементы, которые обладают свойствами, токсическими (свинец, барий и др.) или жиз-

Таблица 5. Показатели поступления в окружающую среду основных загрязняющих веществ со сточными водами (1986 г.)
Table 5. Characteristics of the main pollutant output into the environment with waste waters (1986)

Показатель	Кол-во стоков, млн. м ³ /год	Всего раст-воренных веществ, т/год	Основные ингредиенты					
			SO ₄ ²⁻ , т/год	Fe ²⁺ +Fe ³⁺ , кг/год	P, кг/год	Ca ²⁺ , т/год	Mg ²⁺ , т/год	
Северный карьер								
В целом	4,83	19743	11426	8388	8445	2217	2561	
Модуль стока с 1 км ²	0,63	2582	1494	1096	1104	290	335	
Массоперенос на 1 млн. м ³ аргиллита	0,25	1010	584	429	432	113	131	
Южный карьер								
В целом	2,69	2994	1184	350	1748	500	210	
Модуль стока с 1 км ²	1,63	1810	716	211	1057	302	127	
Массоперенос на 1 млн. м ³ аргиллита	0,59	656	259	77	383	110	46	
Горные работы, всего	7,52	22747	12610	8738	10193	2717	2771	
Общий сток в Финский залив	27,1	48646	25000	13814	108073	6249	3673	
Вклад горных работ, %	27,8	46,8	50,4	63,2	9,4	43,5	75,4	

ненно важными (медь, бор, калий и др. микроэлементы) для растений, рыб, животных и в конечном итоге для человека. В натуральных экспериментах (1984—1986 гг.) автором установлено, что в растениях, выросших на отвалах, содержание многих элементов выше, чем в растениях того же вида, выросших вблизи на нарушенных площадях (данные спектрального анализа 14 проб золы растений см. в табл. 6).

Таблица 6. Накопление элементов в растительности отвалов по сравнению с растительностью ненарушенной территории вблизи карьеров в Маарду (кратность по содержанию в золе)

Table 6. Accumulation of elements by plants growing on waste dumps as compared with that by plants collected from natural soils in the immediate neighbourhood of the Maardu openpits (based on elements concentration in plants ash)

Элемент	Кратность накопления	Элемент	Кратность накопления
Ti	2,2	Zr	3,6
V	1,8	Sr	3,5
Cr	19,3	Ba	1,5
Mn	6,2	K	1,5
Ni	21,8	B	3,2
Pb	1,2—2,3 до 60—80	Co	9,4
Zn	2,5—5	Sn	1,2—3,3
Mo	8,2	Cu	1,4
		Ag	до 30—200

Эти, а также другие элементы, содержание которых в воде водных объектов лимитируется, с карьерными водами выносятся из отвалов в озеро Маарду и прибрежные воды Финского залива. Среди них содержание свинца, меди, цинка, никеля, хлора, молибдена и бария ограничиваются по санитарно-токсикологическим соображениям или в интересах рыбозаведения, а меди, кобальта, цинка и никеля — еще и потому, что эти элементы склонны к интенсивной биогенной аккумуляции в гумусовых горизонтах и в техногенных карьерных почвах являются отражением прежде всего влияния исходных почвообразующих пород [10], каковыми в данных условиях являются (в той или иной мере) практически все породы вскрыши.

Поэтому решение вопроса о том, насколько экологически допустимо включение наземной и водной растительности (травы, злаки, овощные культуры и т. д.), которая, произрастая на отвалах карьеров и в зоне их влияния, обогащается рядом экологически значимых элементов, в пищевую цепочку растения—животные—человек, является крайне необходимым. Это относится и к использованию сапропелей оз. Маарду в качестве удобрений или кормовых добавок. В этой проблеме, безусловно, имеются как положительная (обогащение растительности калием, фосфором, молибденом, бором, медью и др.), так и отрицательная (накопление элементов-трансформеров, канцерогенов и др.) стороны.

С учетом данных табл. 2 подсчитано, что время выноса только сульфат-иона, который помимо других свойств, обладает агрессивностью по отношению к бетону подводных сооружений, в залив Мууга до наступления нового динамического равновесия в системе карьеры—

—озеро—овраг—залив составит от 51 года до 88 лет. Для остальных элементов этот показатель будет существенно выше. В среднем суммарный выброс загрязняющих ингредиентов составит, в зависимости от ситуации в этой системе, до 700—1000 тыс. т в десятилетие.

По ряду загрязняющих ингредиентов в карьерных и промышленных стоках оврага Крооди имеет место превышение ПДК вредных веществ для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования или превышение более жестких ПДК и нарушение запрета сброса в прибрежные воды морей, используемых для рыбохозяйственных целей. В долговременной экологической перспективе в интересах людей уже сейчас необходимо исходить из последних требований к стокам через овраг Крооди. Поэтому для карьерных вод уже сейчас как минимум необходима очистка от растворенных в них ионов. Очистные сооружения или установки должны будут функционировать в течение весьма длительного периода после прекращения горных работ, и этот фактор надо учитывать заранее.

Необходимо также проведение дальнейших исследований и мониторинг состояния водной и геологической среды в этом регионе.

SUMMARY

In the Maardu openpits the inner waste dumps comprise more than 85 million m³ of rocks. Of this amount 24.1 million m³ are represented by dictyonema argillites which contain sulphides, titanium, molybdenum, vanadium, uranium, etc.

Dictyonema argillites have undergone thermal destruction and are the main suppliers of geological environment with chemical pollutants derived from the rocks in overburden (Table 1).

Pollution of the waterflow, formed in the openpits, takes mainly place in the mined-out areas. The waste water supplied by the openpits has a high mineral content (1.4—7.3 g/l), its hardness ranges from 21 to 86 mg-eq/l and the concentration of sulphate-ion is 40—60 %. At that, the water of underground sites is considerably less polluted (Table 2).

Dictyonema argillites are of uneven distribution in the waste dumps. In the Northern openpit, where the wastes contain 44.8 million t of dictyonema argillites (total thickness of the layer 27.5 m), their main bulk is concentrated in the topmost 3 m of the dump. In the Southern openpit, 0.6 million t of argillites forming a layer with the total thickness of 4.19 m, are mostly located in the lower part of the waste dump.

In 1970—1978, 15—20 % of the wastes in the Northern openpit were subject to fire, as a result of which the mineral content in water considerably increased as compared with that in the Southern openpit. In the Northern openpit, 2.2 million m³ and in the Southern openpit 2.1 million m³ of ground water are formed annually (Table 3).

The modulus of the surface runoff of the openpit flow, as a whole, is 0.63 million m³/(km²·year) for the Northern openpit and 1.63 million m³/(km²·year) for the Southern openpit, while the annual specific dissolved matter output with water from these openpits is 1,010 t per 10⁶ t and 656 t per 10⁶ t of argillite, correspondingly.

The opencast mining accounts for 28 % of the total waste water output into the Gulf of Finland via the Kroodi gully. The share of dissolved polluting substances supplied by the openpits is 48.6 % (Tables 4 and 5).

Through the hydrosphere chemical elements enter the food chain. Thus in the ash left from the burning of plants grown on waste dumps, the concentrations of the 16 ecologically important elements (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn, Mo, Zr, Sr, Ba, Ka, B, Co, Cu, Sn) are several times (1.5—21.8) higher than in the ash of the same plant species collected from natural soils in the immediate neighbourhood (Table 6). The content of Ag is upto 200 times higher than usual one.

In several cases the concentrations of chemical elements in openpit waste water exceeds their maximum permissible concentrations in coastal marine waters. The leaching of chemical elements from the waste dumps in openpits may last from 51 to hundreds of years. In view of this, measures are to be taken to put an end to the output of waste waters from openpits, however, this assumes the solution of problems related with their purification.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов В. Е., Александров И. В., Войтковский Ю. Б. Фазообразование железосодержащих компонентов в процессах автоокисления и самовозгорания диктионемового сланца // Химия тв. топлива. 1988. № 2. С. 41—52.
2. Александров И. В., Наумов В. Е. Эндогенная пожароопасность диктионемового сланца в отвалах Маардуского месторождения фосфоритов // Там же. № 4. С. 53—62.
3. Альтгаузен М., Маремяэ Э., Йоханнес Э., Лиллмаа Э. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим. 1980. Т. 29, № 3. С. 165—169.
4. Наумов В. Е. Экологическая эффективность пожаробезопасной технологии отвалообразования с захоронением диктионемового сланца в выработанном пространстве карьера // Тр. / ГИГХС. Вып. 66. М., 186. С. 65—69.
5. Наумов В. Е. Электрохимические особенности процесса самовозгорания керогенсодержащих аргиллитов в отвалах фосфоритного месторождения Маарку // Изв. АН ЭССР. Геол. 1981. Т. 30, № 4. С. 161—166.
6. Певзнер М., Науов В., Пуура В., Бельский П. Распределение диктионемового сланца и температурный режим его самонагрева в отвалах Маардуского фосфоритного карьера // Там же. 1982. Т. 31, № 4. С. 131—139.
7. Йоханнес Э. Я., Каризе В. Ю. Формирование качества вод при открытом способе добычи фосфоритов в Маарду (ЭССР) // Мат. 6-го всесоюз. симп. по совр. пробл. самоочищения водоемов, Таллинн, 16—18 апр. 1979. г. Таллинн, 1979. С. 66—67.
8. Наумов В. Е. Предупреждение самовозгорания горных пород в отвалах при открытых разработках фосфоритных месторождений Прибалтики : Автореф. дисс. . . . канд. техн. наук. — М., 1986.
9. Пихлак А. А., Маремяэ Э. Я., Ялакас Л. Э. Водное выщелачивание диктионемовых сланцев и известняков из фосфоритовых месторождений Маарду и Тоолсе Эстонской ССР // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 155—168.
10. Ковда В. А. Якушевская И. В., Тюрюпанов А. Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. — М., 1959. С. 36.

Представил А. В. Раукас
Поступила в редакцию
30.06.90

Институт геологии
Академии наук Эстонии
Таллинн

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Geology
Tallinn

Presented by A. Raukas
Received 30.06.90