

*С.И. Мазухина*

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
В РЕШЕНИИ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ КОЛЬСКОГО СЕВЕРА**

*S.I. Mazukhina*

**USE OF THE THERMODYNAMIC MODELING  
IN SOLVING HYDROLOGICAL PROBLEMS OF THE KOLA NORTH**

*Статья посвящена вопросам решения гидрологических проблем Кольского Севера методом термодинамического моделирования (ПК Селектор). Используя этот метод, можно исследовать процессы формирования химического состава природных вод, их загрязнения под воздействием стоков горнопромышленных производств, получить качественную картину функционирования водного объекта в рамках последовательной смены событий — в пространстве и в реальных единицах времени.*

*Ключевые слова: термодинамическое моделирование, гидрология, процессы, загрязнение поверхностных и подземных вод.*

*The article is devoted to the solution of hydrological problems of the Kola North using the method of thermodynamic modeling (Selector software package). Using this method the processes of formation of chemical composition of natural waters and their pollution under influence of effluents from mining industries can be investigated. The method also allows getting qualitative picture of the functioning of the water object in the framework of a consistent change of events — in space and in real time units.*

*Key words: thermodynamic modeling, hydrology, processes, pollution of surface and underground waters.*

***Введение***

Термин «гидрология» впервые появился в 1694 г. в книге, содержащей «начала учения о водах», изданной Мельхиором во Франкфурте-на-Майне. В действительно самостоятельную науку гидрология оформилась лишь в 20–30-х гг. прошлого столетия [6, с. 15]. Фактически природные воды на Земле и гидрологические процессы изучает комплекс наук, объединяемых общим понятием гидрология.

Кроме изучения гидрологических режимов водных объектов (систем), гидрологи изучают и гидрологические процессы, под которыми понимается совокупность физических, химических и биологических процессов, определяющих закономерности формирования гидрологического состояния и режима водного объекта, что подразумевает необходимость изучения некоторых как внутренних, так и внешних процессов (факторов), воздействующих на режим водного объекта [6, с. 15]. В своих исследованиях гидрология опирается на такие фундаментальные науки, как физика, математика, химия, термодинамика (раздел физики и химии) [6, с. 19].

Термодинамика создалась во второй половине XIX в., когда на огромном, хорошо изученном эмпирическом материале было выработано представление об особых физических состояниях вещества: существование трех физических состояний — фаз — для каждого вещества [3, с. 597]. Работы Гиббса, Дюгема, Ле Шателье дали прочную теоретическую базу о связи физических агрегатных состояний с термодинамическими оболочками, в которых существование физической фазы того или другого физического состояния определялось температурой и давлением [3, с. 597].

В термодинамике всякая система находится в некотором термодинамическом состоянии, характеризуемом совокупностью термодинамических параметров (свойств): температурой, давлением, массой и химическим составом фаз и т.д. Изменение любых термодинамических параметров (свойств) приводит к изменению термодинамического состояния системы [4, т. 1, с. 24].

Применение математического программирования в термодинамике и компьютеризация сделало возможным отобразить в своих структурах природные объекты, процессы, явления и служить инструментом познания сложных природных систем, которые невозможно изучить классическими методами анализа [16, с. 3].

Теоретические основы физико-химического (термодинамического) моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс. Математически расчет многокомпонентных систем сводится к решению задачи выпуклого программирования, термодинамически — к нахождению минимума энергии Гиббса равновесной термодинамической системы [16].

Стремительное совершенствование вычислительной техники, ее постепенная возрастающая мощь, быстроедействие и доступность порождают новые перспективы в термодинамическом моделировании [8, 32]. В последние три десятилетия благодаря использованию термодинамического моделирования достигнуто более глубокое понимание и объяснение процессов, которые связаны с физико-химическим взаимодействием в основополагающей для земной коры системе «вода — порода — газ — органическое вещество». К одному из наиболее важных результатов этой области науки относится формулирование Г. Хельгесоном [35] и развитие [36] концепции гидролитического диспропорционирования органического вещества — «hydrolytic disproportionation of organic matter» (HDOM). Гидролитическое диспропорционирование — это химическое взаимодействие органического вещества с водой, в процессе которого вода является одновременно и окислителем, и восстановителем с образованием органических компонентов различной степени окисления углерода на пути к полному термодинамическому равновесию с конечными продуктами  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C(тв)}$ . Образование значительного количества органических кислот — ключевая идея концепции HDOM.

С помощью методов математического программирования можно получить ясное функциональное описание физико-химических моделей взаимодействующих открытых систем различного типа как интегрального единства совокупности систем с дифференциальной подвижностью компонентов, то есть физико-химических моделей мегасистем.

Алгоритм расчета стабильности в мегасистемах опирается на принцип декомпозиции — разделения мегасистемы на составляющие части с сохранением всех имеющихся

взаимосвязей. В создании и реализации такого алгоритма решается проблема построения моделей мегасистем, эволюционирующих во времени и пространстве. В случае отсутствия количественной информации о скоростях превращения и транспортировки (перемещения) решение возможно хотя бы в качественной форме, в режиме последовательной смены событий в условных (относительных) единицах времени и пространства [33, с. 63].

Использование мегасистемного подхода в методах минимизации термодинамических потенциалов на практике имело различные схемы построения моделей физико-химических процессов [33, с. 64].

Модель степени протекания процесса [16] в данном контексте представляется как мегасистема, состоящая из одного резервуара с производством (поглощением) групп подвижных фаз или независимых компонентов по некоторому временному закону. Таким способом можно исследовать смену равновесного состава системы в соответствии с изменением ее валового состава (взаимодействие «вода–порода», смешение различных растворов «река – море», «река – озеро») в зависимости от температуры и давления.

Подход исследования мегасистем, эволюция которых происходит при воздействии внешних управляющих факторов (входных потоков вещества и/или энергии), реализован в Программном комплексе (ПК) «Селектор» [8, 33].

**Цель работы** — показать возможности применения современного метода исследования (термодинамического моделирования) для исследования процессов формирования как природных вод, так и формирующихся под воздействием антропогенного загрязнения.

**Основным методом** исследования является программный комплекс (ПК) «Селектор», разработанный под руководством профессора И.К. Карпова (Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, г. Иркутск) версии 2007 г. (Чудненко, 2007). ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности, о которых указано выше. Кроме того, в термодинамическом моделировании существует проблема неопределенности (погрешности исходной термодинамической или аналитической информации). В ПК «Селектор» реализован подход, позволяющий оценить влияние неопределенности на детерминированное решение. Представленные ниже модели показали устойчивость в режиме неопределенности, что подтверждает правильность расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций [22].

### *Система «вода – порода»*

Использование поверхностных и подземных вод Хибинского массива (Кольский полуостров) для питьевого и технического водоснабжения г. Кировска началось сразу с освоения Хибин. Основной, постоянно действующий водозабор «Центральный» снабжает питьевой водой население г. Кировска с 1977 г. В результате систематических определений алюминия в подземных водах водозабора (1985–1988 гг.) установлено, что практически во всех эксплуатационных скважинах водозабора содержание алюминия превышает значения ПДК (0,5 мг/л). Разброс содержания алюминия в

воде одной и той же скважины составляет от 0,05 до 1,48 мг/л. Комплекс работ, выполненный сотрудниками Мурманской геологоразведочной экспедиции (МГРЭ) в долинах приозерных низменностей озер Малый и Большой Вудъявр в 1991–1998 гг., не позволил установить закономерность изменения химического состава подземных вод при условии изменения водоотбора и, главное, установить причину природного некондиционного качества подземных вод по Al и рН. Сложившаяся ситуация показала необходимость проведения более детального исследования процессов формирования и взаимодействия поверхностных и подземных вод, в том числе с применением методов физико-химического моделирования.

Хибинский щелочной массив располагается в центральной части Кольского полуострова между двумя крупными, вытянутыми в меридиональном направлении озерами Имандра и Умбозеро. Характерной особенностью Хибинского массива, имеющего кольцевое строение, является то, что свыше 90 % площади массива (1 327 км<sup>2</sup>) занимают нефелиновые сиениты, главнейшие разновидности которых представлены хибинитами (внешнее разорванное кольцо) и фойяитами (ядро массива). Нефелиновые сиениты состоят на 40–60 % из полевого шпата, и на 30–40 % из нефелина. В урритах количество нефелина достигает 75–90 %, в ийолитах — 50–60 %. Возраст массива, установленный по рубидий-стронцевой изохроне, составляет  $365 \pm 13$  млн лет [10, 11, 17].

К настоящему времени установлено, что в вертикальном разрезе массива различают три гидрогеологические подзоны: верхнюю (зона аэрации), среднюю и нижнюю. Верхняя подзона, распространение которой повсеместно, целиком находится в сфере влияния местной гидрографической сети и активного воздействия климатических факторов. Средняя подзона характеризуется постоянным водонасыщением и преимущественно горизонтальным движением подземных вод к очагам разгрузки, соответствующим уровням местных речных долин и водоемов. Нижняя подзона трещинно-жильных вод, приуроченных к тектоническим трещинам и крупным разломам, — в глубоких частях массива. Воды этой подзоны еще слабо изучены. Они, по-видимому, имеют восходящее движение, обладают большими напорами и значительной обводненностью. Фонтанирование некоторых скважин из нижней подзоны наблюдалось в Хибинах с глубины 700 и даже 960 м. В последнем случае восходящая вода имела температуру более 18 °С [5]. В 1961 г. при бурении скважины на берегу оз. Малый Вудъявр был установлен выход на поверхность из водоносного горизонта с глубины примерно 1 000 м насыщенного содового раствора [9].

Процессы формирования поверхностных и подземных вод в пределах Хибинского массива были рассмотрены в рамках физико-химической модели (ФХМ) системы «вода — порода — атмосфера — углерод». Исходные данные — химические составы пород Хибинского массива и химические анализы атмосферных и поверхностных вод — взяты из работ [12, 18, 25, 31]. Кроме того, учитывались кларковые концентрации S, Cl, F, C [18] с целью определения их влияния на процессы формирования химического состава водных растворов. Химический состав Хибинского массива [18] после нормирования на 100 % отвечает составу (мас. %): SiO<sub>2</sub> — 53,116; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 21,218; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,585; FeO — 1,577; MgO — 0,649; CaO — 1,797; Na<sub>2</sub>O — 9,791; K<sub>2</sub>O — 6,507; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,288; MnO — 0,18; TiO<sub>2</sub> — 1,048; SrO — 0,126; SO<sub>3</sub> — 0,023; F — 0,123; Cl — 0,036; CO<sub>2</sub> — 0,14; H<sub>2</sub>O — 0,798.

В ФХМ включено 24 независимых компонента (Al-B-Br-Ag-He-Ne-C-Sa-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e), 872 зависимых компонента, в том числе в водном растворе — 295, в газовой фазе — 76, жидких углеводородов — 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ — 390. Набор твердых фаз мультисистемы сформирован с учетом минерального состава Хибинского массива [23]. В ходе проведения моделирования процессов формирования поверхностных и подземных вод были решены следующие задачи:

1. Исследованы процессы формирования поверхностных вод в системе «вода – порода – атмосфера», в зависимости от степени взаимодействия ( $\xi$ ) пород с водными растворами в открытых условиях (100 кг атмосферы, 1 000 кг воды,  $T = 278,15^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар, порода (100 г) — средний состав Хибинского массива (однорезервуарная модель).
2. С помощью многорезервуарной динамической модели изучена эволюция состава подземных вод. Учитывались различные скорости выщелачивания компонентов из горных пород при проникновении поверхностных вод на глубину, что позволило проследить процесс изменения состава вод в подземном пространстве.

В табл. 1 представлены результаты имитирования взаимодействия «порода – вода – атмосфера» в открытых условиях (100 кг атмосферы), где порода, как указано выше, означает средний состав Хибинского массива (задача 1). Сопоставление результатов моделирования и мониторинга поверхностных вод по концентрациям элементов (F, Cl,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Na, Ca, Sr, Mg, K), влияющих на химию и значения pH вод, показывает, что данные мониторинга являются подмножеством результатов, полученных с помощью моделирования. Вновь образованные фазы — мусковит, апатит, гетит, монтмориллонит, иллит, каолинит, гиббсит, аморфный кремнезем — соответствуют новообразованиям, обнаруженным в Хибинском щелочном массиве в результате выщелачивания нефелина. Результаты мониторинга (2001, 2010 гг. [12, 22] и обобщенные результаты моделирования) представлены на рис. 1.

Таблица 1

**Компьютерный аналог состава поверхностных вод (мг/л) и новообразованных фаз в результате взаимодействия «вода – порода – атмосфера» ( $T = 5^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар)**

Порода, г	0,1	0,16	1	3,162	10	15,849	25,119	39,811	63,096	100
Al <sub>общ.</sub>	6,67E-04	4,58E-04	1,99E-04	7,15E-05	2,59E-05	1,35E-05	1,12E-05	1,24E-05	1,49E-05	1,92E-05
Ca <sup>+2</sup>	1,28E-03	4,06E-03	1,28E-02	4,06E-02	1,28E-01	2,03E-01	2,79E-01	4,08E-01	6,37E-01	1,01E+00
K <sup>+</sup>	5,40E-03	1,71E-02	5,40E-02	1,71E-01	1,96E-01	3,71E-01	4,46E-01	4,23E-01	4,00E-01	3,70E-01
Na <sup>+</sup>	7,26E-03	2,30E-02	7,26E-02	2,30E-01	6,77E-01	1,06E+00	1,71E+00	2,78E+00	4,48E+00	7,16E+00
Mg <sup>+2</sup>	3,91E-04	1,24E-03	3,91E-03	1,24E-02	3,91E-02	6,19E-02	9,81E-02	1,55E-01	2,46E-01	3,88E-01
Sr <sup>+2</sup>	1,06E-04	3,36E-04	1,06E-03	3,36E-03	1,06E-02	1,68E-02	2,67E-02	4,23E-02	6,70E-02	1,06E-01
F <sup>-</sup>	2,41E-04	7,64E-04	2,42E-03	7,66E-03	2,43E-02	3,84E-02	5,69E-02	8,69E-02	1,37E-01	2,17E-01
Cl <sup>-</sup>	1,84E-03	5,81E-03	1,84E-02	5,81E-02	1,84E-01	2,91E-01	4,61E-01	7,31E-01	1,16E+00	1,84E+00
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3,17E-03	1,00E-02	3,17E-02	1,00E-01	3,17E-01	5,02E-01	7,96E-01	1,26E+00	1,99E+00	3,15E+00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,63E-01	1,95E-01	3,23E-01	8,30E-01	1,88E+00	3,02E+00	4,58E+00	6,95E+00	1,08E+01	1,68E+01
SiO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5,31E-02	1,68E-01	5,31E-01	1,36E+00	2,28E+00	3,46E+00	3,90E+00	3,92E+00	3,93E+00	3,93E+00

Порода, г	0,1	0,16	1	3,162	10	15,849	25,119	39,811	63,096	100
Минеральный состав новообразованных фаз, моль										
MnO <sub>2</sub>	2,51E-06	7,99E-06	2,53E-05	8,01E-05	2,53E-04	4,01E-04	6,36E-04	1,01E-03	1,60E-03	2,53E-03
Al(OH) <sub>3</sub>	3,91E-04	1,30E-03	4,15E-03	7,83E-03						
FeO(OH)	5,43E-05	1,72E-04	5,43E-04	1,72E-03	5,43E-03	8,61E-03	1,36E-02	2,16E-02	3,43E-02	5,43E-02
Kln			1,57E-08	7,95E-04						
Illt			2,75E-08	1,85E-03	4,96E-10					
Msc				3,96E-08	8,81E-03	1,24E-02	2,33E-02	4,42E-02	7,69E-02	1,29E-01
Apt							1,84E-04	4,81E-04	8,25E-04	1,33E-03
Mnt					6,52E-03	1,23E-02	1,49E-02	1,42E-02	1,36E-02	1,29E-02
SiO <sub>2</sub>					4,51E-06	3,45E-05	3,25E-02	1,02E-01	2,11E-01	3,85E-01
pH	5,65788	5,73575	5,95565	6,36775	6,72619	6,93514	7,12046	7,30792	7,50798	7,71886

*Примечание.* Содержание кислорода в растворе 12,9 мг/л.

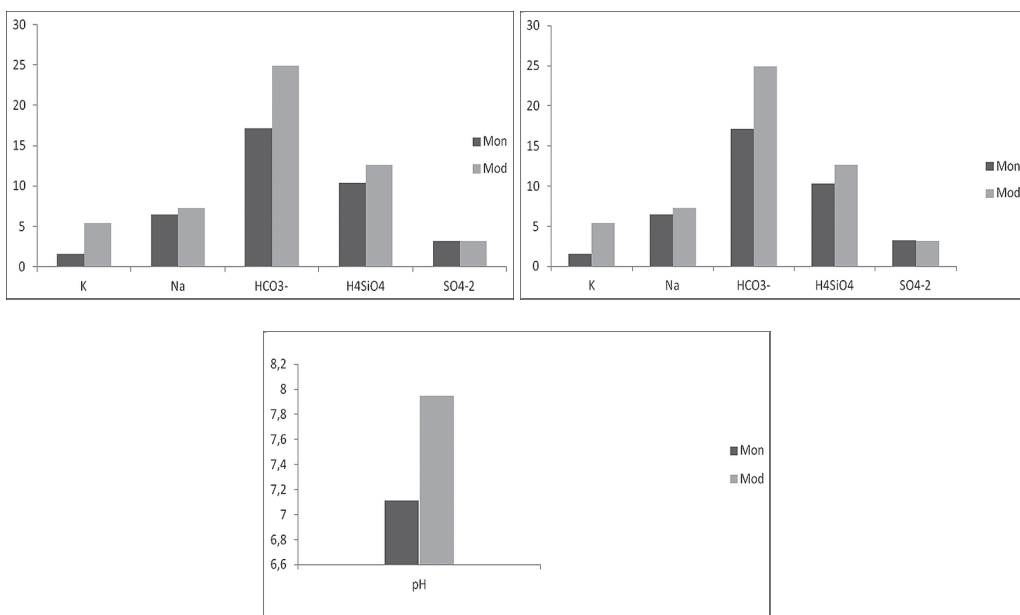


Рис. 1. Обобщенные результаты мониторинга (mon) и моделирования (mod) поверхностных вод (мг/л) и значения pH

**Формирование подземных вод**

Как сказано выше, подземные воды исследуемого района образуются в зонах свободного водообмена, формирующегося под влиянием дренирующего воздействия

поверхностных вод и климатических факторов. Изучались месторождения подземных вод, расположенных в центральной дуге Хибинского массива, приуроченные к району развития дочетвертичных кристаллических пород и перекрывающих их рыхлых четвертичных отложений, мощность которых изменяется в пределах 10–60 м (рис. 2). На основании результатов мониторинга поверхностных и подземных вод была разработана резервуарная модель формирования подземных вод в системе «вода–порода–атмосфера» (задача 2) и проверена на месторождении в долине реки Кунийок (рис. 3) [22].

В первом резервуаре воды поверхностные воды (р. Кунийок, 1000 л), которые взаимодействуют с атмосферой и органическим веществом, образовавшийся раствор поступает в последующие (2, 3, 4) резервуары, представленные нижерасположенными породами, Геохимическая степень протекания в физико-химических однорезервуарных моделях интерпретируется как пространственно-временная координата [16], поэтому в качестве временной координаты выбрана величина  $\xi$  в каждом из резервуаров.

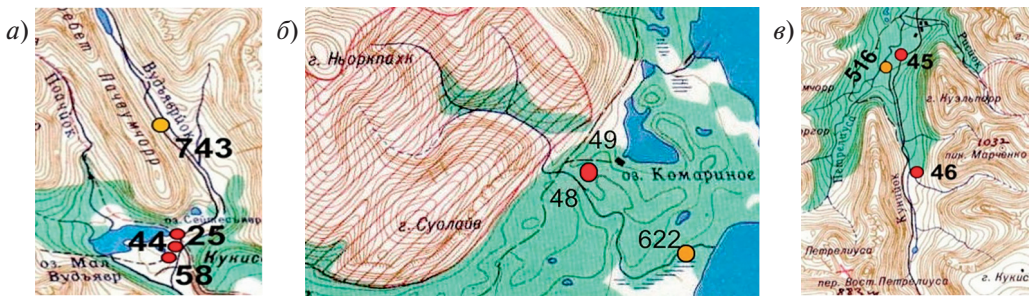


Рис. 2. Карта-схема расположения точек отбора поверхностных и подземных вод: а — долина р. Вудъяврйок; б — Олений ручей; в — долина реки Кунийок

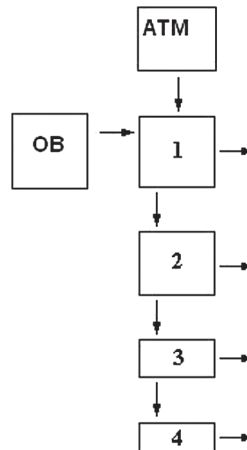


Рис. 3. Принципиальная схема 4-резервуарной имитационной модели взаимодействия «вода – порода – атмосфера – ОВ». ATM — атмосфера, ОВ — органическое вещество

К настоящему времени относительно формирования подземных вод Хибинского массива известно, что:

- 1) формирование происходит под влиянием дренирующего воздействия поверхностных вод и климатических факторов;
- 2) в эндогенные горные породы вода попадает разного состава и чаще всего отсутствуют как начальные, так и конечные этапы взаимодействия. При этом исключительную роль играет время взаимодействия [34];
- 3) в вертикальном разрезе массива различают три гидрогеологические подзоны;
- 4) подземные воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты [28].

Поскольку модель прошла надежную верификацию в зоне аэрации по результатам мониторинга 2001, 2010 г., проведенного по водам рек и подземным водам из скважин, расположенных в долинах рек на центральной дуге, она была применена для прогноза поведения подземных вод Хибинского массива более глубоких горизонтов [14].

Рассматривались три сценария взаимодействия «вода – порода»:

1. В первом сценарии взаимодействие «вода – порода» происходит при  $\xi$ : (1,0; 0,8; 0,6; 0,2) в каждом из 4-х резервуаров соответственно. Результаты сверены с результатами мониторинга.
2. В следующих двух сценариях первоначальный состав раствора и температура остаются неизменными и только в 3-м и 4-м резервуарах меняются значения  $\xi$  с повышением температуры:  $\xi$ : (1,0; 0,8; 0,2; 0) и  $\xi$ : (1,0; 0,8; 0; -0,2). Фактически эта модель имитирует формирование химического состава вод при разных температурах и глубинах при неизменных начальных условиях.

Результаты (табл. 2) показывают, что увеличение взаимодействия «вода – порода» и температуры в 3-м и 4-м резервуарах соответственно приводит к увеличению содержания (мг/л): Al,  $\text{HCO}_3^-$ , Na, Cl, F с образованием новых фаз, значения pH близки к 9. В 3-м резервуаре происходит изменение окислительно-восстановительных условий (3-й сценарий). Можно сделать вывод, что временная шкала и температура оказывают основной вклад в изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений pH, увеличению концентраций  $\text{HCO}_3^-$ , F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов.

На рис. 4 сопоставлены результаты моделирования 2 и 3 сценариев со средними значениями некоторых компонентов вод водозабора «Центральный» за 1996–1998 гг. Анализ результатов показывает, что результаты мониторинга являются подмножеством результатов моделирования и просматривается явная тенденция к увеличению содержания компонентов в растворе с увеличением температуры и степени взаимодействия «вода – порода».

Исследования Геологического института КНЦ РАН измерением концентраций изотопов  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  и  $^{20}\text{Ne}$  в водах водозабора «Центральный» показали, что воды являются смесью молодых (более 90 %) и древних (менее 10 %) вод. Возраст молодой воды, определенный  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$ ( $^3\text{H}$ ) методом, оказался равным  $21 \pm 1,5$  г.



Возраст древней воды, оцененный U–Th–<sup>4</sup>He методом, составляет около 50 тыс. лет. Вследствие взаимодействия «вода – порода древняя» вода содержит повышенные концентрации гелия и некоторых вредных для здоровья элементов, например алюминия, за счет растворения щелочных пород массива [7].

Таким образом, эти два подхода позволили установить (предсказать) состав глубинных древних вод и определить их возраст.

Поскольку подземные воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты [28], усиленная эксплуатация водоносных скважин может и чаще всего приводит к «подсосу» некондиционных вод из глубины. Во избежание подобных результатов необходимо предусмотреть закачивание кислородсодержащих вод в скважины, предназначенные для питьевого водоснабжения (аэрация воды), или использовать иные способы водоподготовки с учетом установленного факта.

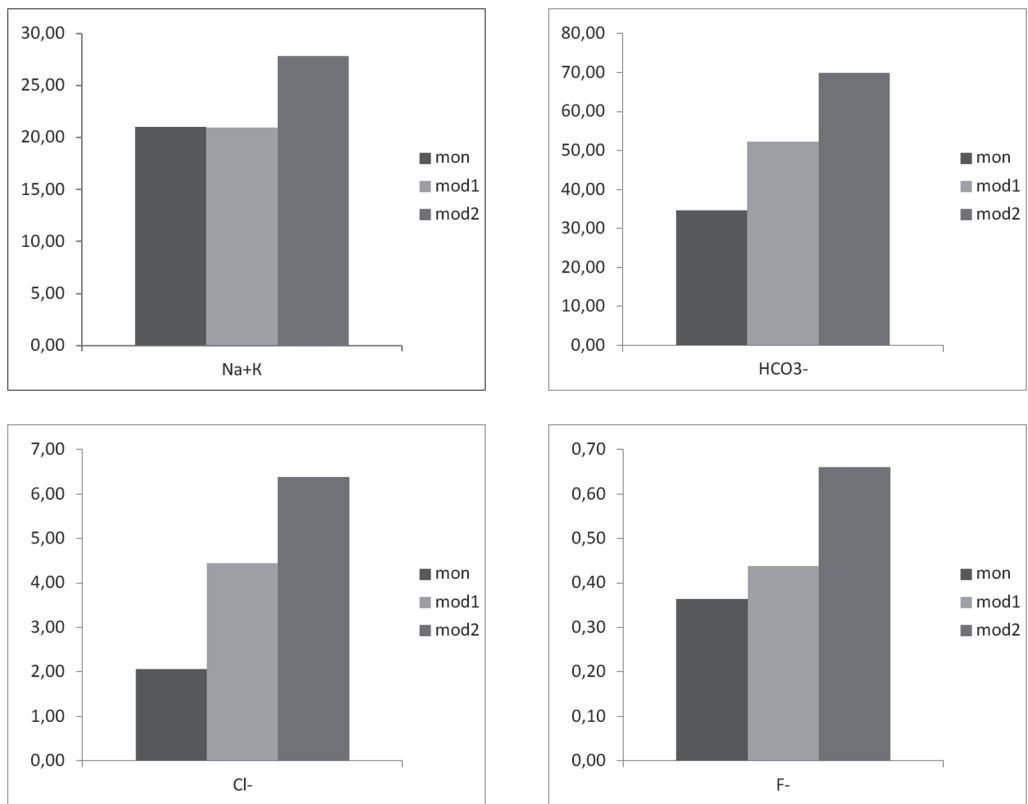


Рис. 4. Сравнение результатов моделирования (водозабор «Центральный» 1996–1998 гг.) с результатами моделирования (4-й резервуар): мон — результаты мониторинга — среднее; mod1 ( $\xi = 1; 0,8; 0,2; 0$ )  $T^{\circ}\text{C}$  (5, 5, 5, 10); mod2 ( $\xi = 1; 0,8; 0; -0,2$ )  $T^{\circ}\text{C}$  (5, 5, 10, 25), мг/л

**Результаты моделирования (РМ) и данные мониторинга (ПВ) поверхностных и подземных вод**

Параметры	ПВ(516)	Резервуары							
		1 (ξ 1)	2 (ξ 0.8)	3 (ξ 0.6)	4 (ξ 0.2)	3 (ξ 0.2)	4 (ξ 0)	3 (ξ 0)	4 (ξ -0.2)
<i>T</i> , °C		5	5	3	3	5	10	10	25
<i>P</i> , бар		1	2	2	3	2	3	2	3
pH	7,26	7,43	7,40	7,39	8,11	7,39	9,12	8,12	9,05
<i>Eh</i> , В		0,810	0,811	0,812	-0,222	0,805	-0,334	-0,235	-0369
Al		<b>7,56E-06</b>	<b>7,33E-06</b>	<b>5,56E-06</b>	<b>1,34E-05</b>	<b>6,9E-06</b>	<b>2,0 E-04</b>	<b>3,69E-05</b>	<b>1,19E-03</b>
C		3,53	4,15	5,16	7,30	6,7	10,8	8,03	14,5
Ca <sup>+2</sup>	0,25	0,357	0,514	0,776	1,46	1,17	2,07	1,55	1,48
Mg <sup>+2</sup>	0,4	0,436	0,498	0,599	0,861-01	0,751	0,1	0,9	0,02
K <sup>+</sup>	<b>1,95</b>	<b>1,95</b>	<b>1,94</b>	<b>1,94</b>	<b>1,92</b>	<b>1,93</b>	<b>1,04</b>	<b>1,92</b>	<b>1,3</b>
Na <sup>+</sup>	<b>5,22</b>	<b>5,95</b>	<b>7,12</b>	<b>9,04</b>	<b>14,1</b>	<b>11,9</b>	<b>19,9</b>	<b>14,8</b>	<b>26,5</b>
Fe		7,00E-09	7,16E-09	5,83E-09	5,91E-02	7,5E-09	2,01E-04	0,042	4,3E-05
Sr <sup>+2</sup>	0,016	2,66E-02	4,37E-02	7,17E-02	1,45E-01	0,0114	4,44E-02	0,154	3,53E-02
CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0,88	1,36	1,71	2,27	6,81E-01	3,12	8,01E-02	0,515	00957
O <sub>2</sub> <sup>0</sup>		10,5	8,82	6,09		1,96			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17,67	<b>16,0</b>	<b>18,7</b>	<b>23,0</b>	<b>36,0</b>	<b>29,6</b>	<b>523</b>	<b>40,3</b>	<b>70,0</b>
F <sup>-</sup>		<b>2,25E-02</b>	<b>5,71E-02</b>	<b>1,14E-01</b>	<b>2,64E-01</b>	<b>0,201</b>	<b>0,438</b>	<b>0,285</b>	<b>0,661</b>
Cl <sup>-</sup>	0,78	<b>9,64E-01</b>	<b>1,26</b>	<b>1,75</b>	<b>3,01</b>	<b>2,48</b>	<b>4,49</b>	<b>3,19</b>	<b>6,38</b>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	<b>2,88</b>	<b>3,18</b>	<b>3,69</b>	<b>4,51</b>	<b>5,82</b>	<b>5,76</b>	<b>0,00418</b>	<b>4,39</b>	<b>481E-04</b>
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		3,93	3,93	3,44	3,44	3,93	5,35	5,35	11,2
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	9,18								
P		3,78E-03	1,68E-03	7,13E-04	2,34E-05	3,4E-04	8,59E-07	2,21E-05	1,17E-06
Mn					1,23E-01		7,35 E-02	0,161	3,2E-02
Твердые фазы									
SiO <sub>2</sub>		7,66E-02	1,12E-01	1,12E-01	3,85E-01	3,51E-01	4,55E-01	0,5	0,533
FeS <sub>2</sub>					4,03E-03		4,41E-02	0,0145	0,0527
FeO(OH)		5,43E-03	1,13E-02	1,93E-02		3,99E-02		0,0444	
FeCO <sub>3</sub>					3,89E-2		3,47E-08		1,23E-06
CaCO <sub>3</sub>									6,16E-03
MnCO <sub>3</sub>									6,16E-03
SrCO <sub>3</sub>									3,16E-03
Apt		9,48E-05	2,84E-04	4,92E-04	1,11E-3	1,01E-03	1,86E-03	1,51E-03	1,90E-03
Msc		1,39E-02	2,89E-02	4,93E-02	1,12E-01	1,02E-01	1,80E-01	1,53E-01	2,46E-01
MnO <sub>2</sub>		2,53E-04	5,28E-04	9,00E-04		1,86E-03			
Смектиты							1,36E-02		1,97E-02
Селадониты							3,02E-02		6,39E-02
Мезолит									4,35E-02

Примечания. жирным шрифтом выделены соединения, элементы и их концентрации, для которых получена наилучшая сходимость результатов моделирования и данных мониторинга. Apt — апатит. Msc — мусковит, mod1 (ξ = 1; 0,8; 0,2; 0) T °C (5.5.5; 10); mod2 (ξ = 1; 0,8; 0; -0,2) T °C ( 5.5.10, 25).

*Оценка эволюции техногенной системы  
(хвостов обогащения апатито-нефелиновых руд)*

Разработка полезных ископаемых на Кольском полуострове привела к созданию огромного количества отходов в результате деятельности горнопромышленного комплекса. Хвостохранилища в настоящее время рассматриваются как техногенное месторождение и перспективным типом глиноземного сырья. Проблема влияния складированных отходов горнорудной промышленности на окружающую среду возникла несколько десятилетий назад. По мере детального изучения процессов, происходящих в пределах техногенных объектов, в том числе в реках, взаимодействующих с отстойниками, подземных водах, почвах и т.д., это влияние воспринимается как реальная опасность. Были исследованы процессы в выведенном из эксплуатации и действующих хвостохранилищах и дана пространственно-временная оценка эволюции техногенной системы и прогноз влияние хвостов обогащения апатито-нефелиновых руд на окружающую среду. К настоящему времени относительно хвостохранилищ ОАО «Апатит» установлено: чистый нефелиновый песок, не затронутый почвообразованием, содержит органические вещества, попавшие в песок в виде флотационных реагентов при обогащении апатитонепфелиновых руд АНОФ-1 [1].

Исследовался химический состав поровых вод выведенного из эксплуатации хвостохранилища и подземных вод, взаимодействующих с хвостохранилищем, для оценки их экологической опасности.

Отбор проб проводился в относительно сухой осенний период, состав поровых вод был ниже пределов насыщения, поэтому пробы дополнительно увлажнялись в течение суток, далее разбавленный поровый раствор отделялся от твердой фазы на вакуум-фильтраторе [27]. Обе фазы подвергались химическому анализу. Результаты экспериментальных исследований показали, что новообразованные фазы представлены слюдами (лепидомелан и либнерит, порядка 42–55 %), аморфным кремнеземом и являются продуктами выветривания нефелина [22].

Аналитические данные и компьютерные аналоги некоторых выборочных слоев хвостохранилища (АНОФ-2) представлены на рис. 5. Термодинамический аналог поровых вод каждого из слоев свидетельствует о присутствии углерода, содержание которого увеличивается с глубиной слоя, с уменьшением содержания  $O_2$ . Также с помощью моделирования были рассчитаны значительные концентрации фтора, присутствие которого обязательно в хибинских породах. На рис. 6 представлены концентрации фтора, кислорода, углерода в зависимости от глубины слоя и полученные только с помощью моделирования. В табл. 3 представлен модельный состав новообразованных фаз поровых вод АНОФ-2 в зависимости от глубины отбора проб и температуры. Модельный состав новообразованных фаз соответствует качественному, а при некоторых температурах и количественному составу фаз, полученных с помощью РФА и термогравиметрии [22].

Исследования взаимодействия поровых вод последнего слоя хвостохранилища с породой и углеродом (в зависимости от  $\xi$ ) показали возможность формирования окислительно-восстановительного барьера (рис. 7) (смена Eh с окислительных на восстановительные условия), увеличение содержания в растворе ионов  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,

$Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и их соединений с хлором, фтором, образование органокомплексов, переход в раствор  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ .

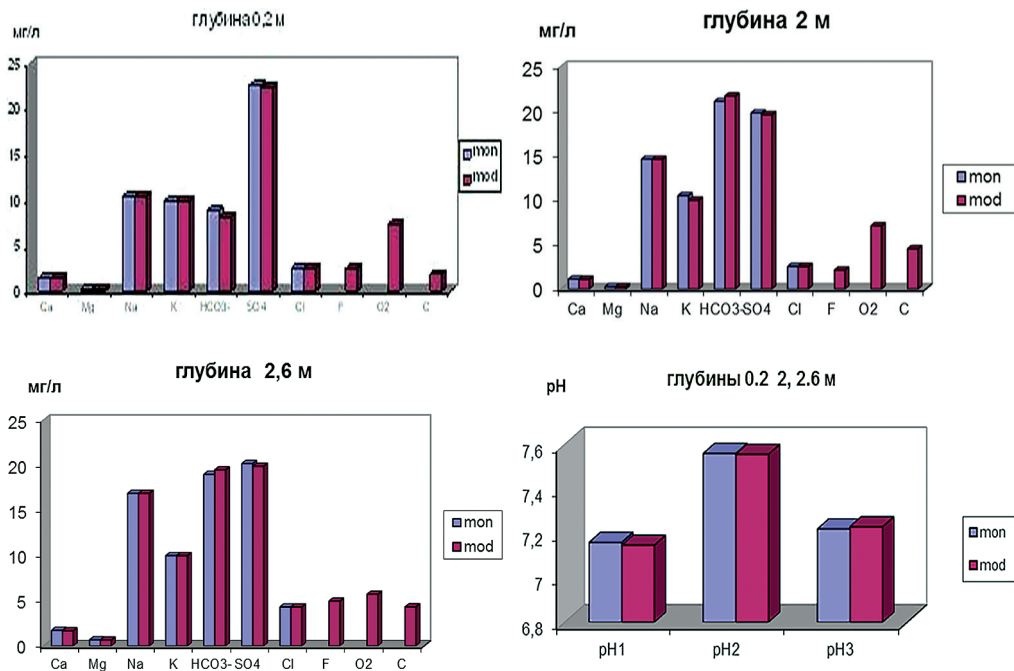


Рис. 5. Результаты мониторинга и моделирования поровых вод в зависимости от глубины ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар). Хвостохранилище АНОФ-2. Мон – мониторинг, mod – моделирование

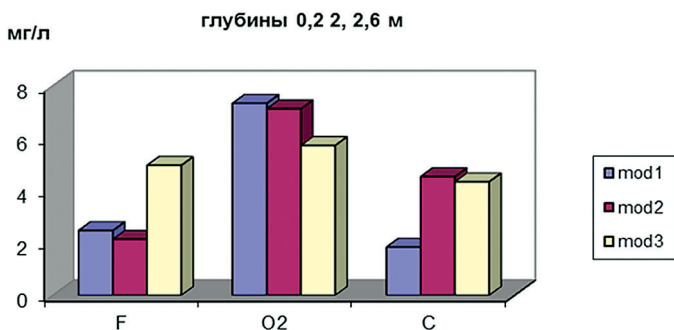


Рис. 6. Результаты, полученные только с помощью моделирования поровых вод в зависимости от глубины ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар). Хвостохранилище АНОФ-2. Mod1, mod2, mod3 – результаты моделирования слоев 0,2; 2; 2,6 м

Таблица 3

Модельный состав новообразованных фаз поровых вод, % (АНОФ-2)

H, м	T °C	Gt	Msc	SiO <sub>2</sub>	Apt	pH
0,2	25	11,66	88,34	—	—	7,11
	10	7,35	55,83	36,82	—	7,22
	5	2,57	19,67	77,74	—	7,22
2,6	25	14,16	85,84	—	—	7,05
	10	13,26	80,33	6,41	—	7,17
	5	9,94	60,23	25,84	4	7,2

Примечание. Gt — FeO(OH); Msc —  $KAl_3Si_3O_{10}O_2H_2(H_2O)_{4,5}$ ; Apt —  $Ca_3(PO_3)_3F$ .

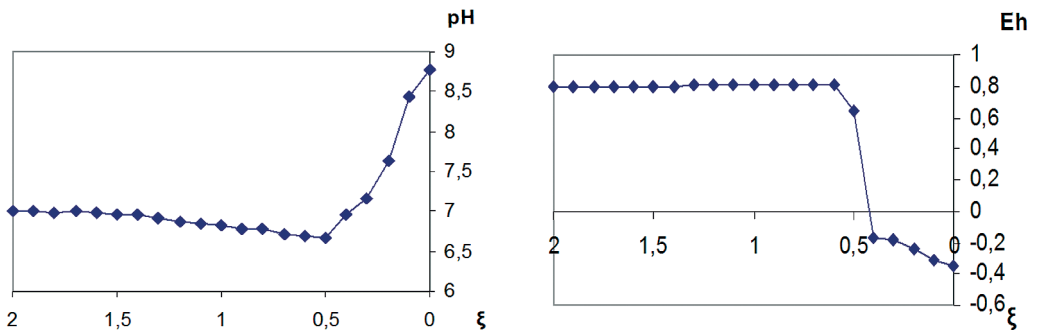


Рис. 7. Изменение pH и Eh раствора. Взаимодействие — «поровые воды – порода»

Состав новообразованных фаз указывает на процесс выветривания хвостохранилища (табл. 4). Исследования химического состава вод из скважин, находящихся в зоне влияния хвостохранилищ АНОФ-2 и -3, свидетельствуют о высоких содержаниях Ca, Mg, Fe, Mn, F, Cl, Na, P,  $SO_4^{-2}$ ,  $HCO_3^-$ , которые превосходят природные на 1–2 порядка, формировании восстановительных условий, что подтверждается наличием  $NH_4^+$ , (Fe)общ, (Mn)общ. В газовой фазе присутствуют  $CO_2$ ,  $CH_4$ . Отмечается высокое содержание углерода (28–51 мг/л), тогда как в чистых природных подземных водах — 7 мг/л. Наличие F, Cl, органики и восстановительные условия способствуют большей подвижности компонентов и образованию органокомплексов.

Такая подвижность способствует выносу элементов из хвостохранилищ. Образование метастабильных соединений (органокомплексов) может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системе «водный раствор – порода – углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов кальция, магния, натрия. Внесение органических удобрений будет способствовать не консервации хвостохранилищ, а переводу элементов в подвижные состояния. Последнее указывает на нецелесообразность длительного хранения хвостохранилищ, необходимо разрабатывать новые технологии по их переработке.

**Модельный состав новообразованных фаз поровых вод, % взаимодействия «поровые воды–порода»  
( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1\text{ бар}$ ). SI — слюда**

$\xi$	MnO <sub>2</sub>	FeO(OH)	FeS <sub>2</sub>	Msc	Apt	Mnt	SiO <sub>2</sub>	SI
2	0,04	13,27		81,32	5,25			
1,9	0,05	13,24		81,42	5,21			
1,8	0,06	13,2		81,45	5,16			
1,3	0,14	12,95		81,99	4,82			
1,2	0,16	12,88		82,16	4,73			
1,1	0,18	12,82		82,3	4,65	0,02		
1	0,2	12,76		82,43	4,57	0,04		
0,9	0,21	12,7		82,39	4,49	0,21		
0,8	0,24	13,23		85,22	0	1,31		
0,7	0,24	12,63		64,1	4,36	18,66		
0,6	0,26	12,6		50,92	4,31	31,91		
0,5	0,13	12,6		38	4,27	44,99		
0,4		4,34	7,66	51,25	4,26	32,5		
0,3		0,99	12,87	71,36	3,82	4,82	6,14	
0,2			14,63	72,49	3,6		9,28	
0,1			14,44	71,71	3,54		10,31	
0			13,23	54,18	3,45		9,62	15,44

***Исследование воздействия промышленных стоков на состояние оз. Большой Вудъявр  
(реконструкция экологической катастрофы в 30-е годы прошлого столетия)***

Оз. Большой Вудъявр является самым крупным внутренним водоемом Хибин. С северо-востока в оз. Большой Вудъявр впадают р. Юкспорйок, с северо-запада — р. Вудъявриок. Единственной рекой, которой сбрасывается весь сток бассейна, является Белая, вытекающая из юго-западной части озера и впадающая в губу Белая оз. Имандра [15].

Антропогенное воздействие на оз. Большой Вудъявр началось с промышленного освоения Хибин. В 1931 г. в долине р. Юкспорйок был введен в эксплуатацию Опытный завод по производству из апатита желтого и красного фосфора и фосфорной кислоты. В 1933 г. вблизи него начато строительство фабрики по обогащению и переработке ловчоррита на оксиды тория и редкоземельных элементов для оборонной промышленности [24, 29, 30]. Начиная с этого времени р. Юкспорйок превратилась в коллектор сточных вод. В результате работ, выполненных второй экспедицией АН СССР (1938–1939 гг.), было установлено, что в р. Юкспорйок сбрасывались сточные воды Опытного завода в объеме 31 363 м<sup>3</sup>/мес. и Ловчорритовой фабрики — 29 295 м<sup>3</sup>/мес. (табл. 5).

Обобщенные результаты исследований 1938–1939 гг. АН СССР свидетельствуют о явном экологическом неблагополучии: снижение в воде в зимний период количества растворенного кислорода (в поверхностных водах от 81 до 89 %, а на глубинах более

30 м — на 37,5 %); на глубинах более 30 м содержание аммиака зимой достигает 5 мг/л, количество общего железа 5 мг/л, а марганца 2 мг/л; в летний период возникло массовое развитие водорослей, так называемое «цветение» воды; отсутствие донных организмов на глубинах более 30 м. Важнейшим экологическим фактором, определяющим условия обитания гидробионтов и их размножение, является состав и минерализация воды с постоянным отношением между суммой одновалентных и двухвалентных ионов [19]. На основании химических анализов оз. Большой Вудъявр, устья р. Юкспорйок, оз. Малый Вудъявр и р. Вудъяврйок установлены следующие соотношения концентраций основных ионов  $k = C_{(Na+K)}/C_{(Ca+Mg)} = 1,8; 0,95; 3,80; 3,7$  соответственно [15, 21]. Поскольку [15] два последних объекта считались незагрязненными, можно считать, что изменения  $3,7 < k < 3,8$  отражают природные соотношения важнейших ионов на то время. Это показывает, что в стоках р. Юкспорйок ( $k = 0,95$ ) содержание щелочноземельных элементов выше содержания щелочных. Действие этих стоков на воды оз. Большой Вудъявр в течение 10 лет изменило соотношение важнейших ионов в оз. Большой Вудъявр ( $k = 1,8$ ).

Таблица 5

## Количество загрязняющих веществ поступающих в р. Юкспорйок, кг/месяц

	Сток Ловчорритовой фабрики	Сток Опытного завода
Al	46,58	205,11
Ca	285,04	2465,13
Na	—	1 154,15
Mg	21,09	46,42
Fe	1,46	3,14
SiO <sub>2</sub>	234,36	1 599,51
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	216,78	227,28
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	339,24	4,05
Cl <sup>-</sup>	17,58	3 261,75
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45,41	831,75
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	11,72	658,62
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 624,11	1 103,98

С целью восстановления экологической катастрофы, произошедшей с оз. Большой Вудъявр, были поставлены и решены следующие задачи:

1. Рассчитан с помощью физико-химического моделирования компонентный состав природных вод и стоков Ловчорритовой фабрики и Опытного завода.
2. Воссоздан природный состав вод оз. Большой Вудъявр на основании данных [15] и разработанной модели формирования вод «вода – порода – атмосфера».
3. Оценено воздействие промышленных стоков на воды оз. Большой Вудъявр с помощью динамической модели.
4. В стоках Ловчорритовой фабрики, содержащих олеиновую кислоту, учтено содержание «фиксированного» количества органического вещества (ОВ) [2, 15].

Результаты физико-химического моделирования состава стоков Ловчорритовой фабрики показали, что это — бескислородные воды ( $pH = 7,70$ ;  $Eh = -0,30$  В), содержащие метастабильные органические и металлоорганические соединения.

Стоки Опытного завода характеризуются сильнощелочной средой, высокими отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала ( $pH = 9,76$ ,  $Eh = -0,43$  В), содержащими органические соединения.

Для определения состава этих органических соединений потребовалась разработка новых моделей и подходов к исследованию химии вод, загрязненных органикой [20, 26]. Присутствие органического углерода в стоках Ловчорритовой фабрики и их мутность обусловлены присутствием олеиновой кислоты, применявшейся в качестве флоторегулятора. Это явление было рассмотрено нами с позиции трансформации органических веществ (ОВ) в воде на примере нефтяных загрязнений.

На первом этапе взаимодействия нефти с водными растворами происходит перераспределение составляющих нефть соединений между фазами. Из сложной смеси жидких углеводородов образуется газовая фаза, твердые углеродсодержащие соединения, а также компоненты, существующие в водном растворе в ионной форме. Это определяется физико-химическими свойствами как самой нефти, так и условиями окружающей среды.

Важнейшие механизмы преобразования углеводородов при попадании нефти в водные среды [26]: *Перенос — Испарение — Растворение — Микробиологическое разложение — Седиментация.*

Разработанная динамическая модель включала пять взаимодействующих резервуаров, три из которых представляют непосредственно озеро: поверхностные воды, придонные воды и донные отложения. Поверхностные воды (0–15 м) составляли объем  $0,02385$  км<sup>3</sup>, придонные воды (глубина 30–38 м) —  $0,00395$  км<sup>3</sup> и слой донных осадков, контактирующих с придонными водами (до 0,05 м) —  $0,000025$  км<sup>3</sup>. С целью упрощения термодинамических расчетов объемы резервуаров были нормализованы относительно занимаемых объемов: первый резервуар — поверхностные воды — соответствовал 1 кг озерной воды, второй резервуар — придонные воды — 0,16 кг, а третий резервуар — донные осадки — 0,001 кг Н<sub>2</sub>О. Обобщенная схема динамической модели представлена на рис. 8.

*Первый резервуар* — атмосфера (внешняя среда), по отношению к которой открыты другие резервуары ( $t = 10$  °С,  $P = 1$  бар).

*Второй резервуар* — поверхностные воды, включающие водный раствор, газовую фазу, а также твердые минеральные и органические компоненты ( $t = 6,7$  °С,  $P = 1$  бар).

*Третий резервуар* — органическое вещество, существующее в виде пленки или эмульсии, представлено жидкими углеводородами, газами и твердой фазой (реститом), система метастабильна ( $t = 6,7$  °С,  $P = 1$  бар).

*Четвертый резервуар* — придонная вода, находящаяся в метастабильном равновесии с поверхностной водой и донными отложениями. Представлена водным раствором, газами, твердыми углеводородами и минеральными фазами ( $t = 6,7$  °С,  $P = 2$  бара).

*Пятый резервуар* — донные отложения озера, представленные алюмосиликатами карбонатами и другими минеральными и органическими соединениями ( $t = 6,7$  °С,  $P = 3$  бара).



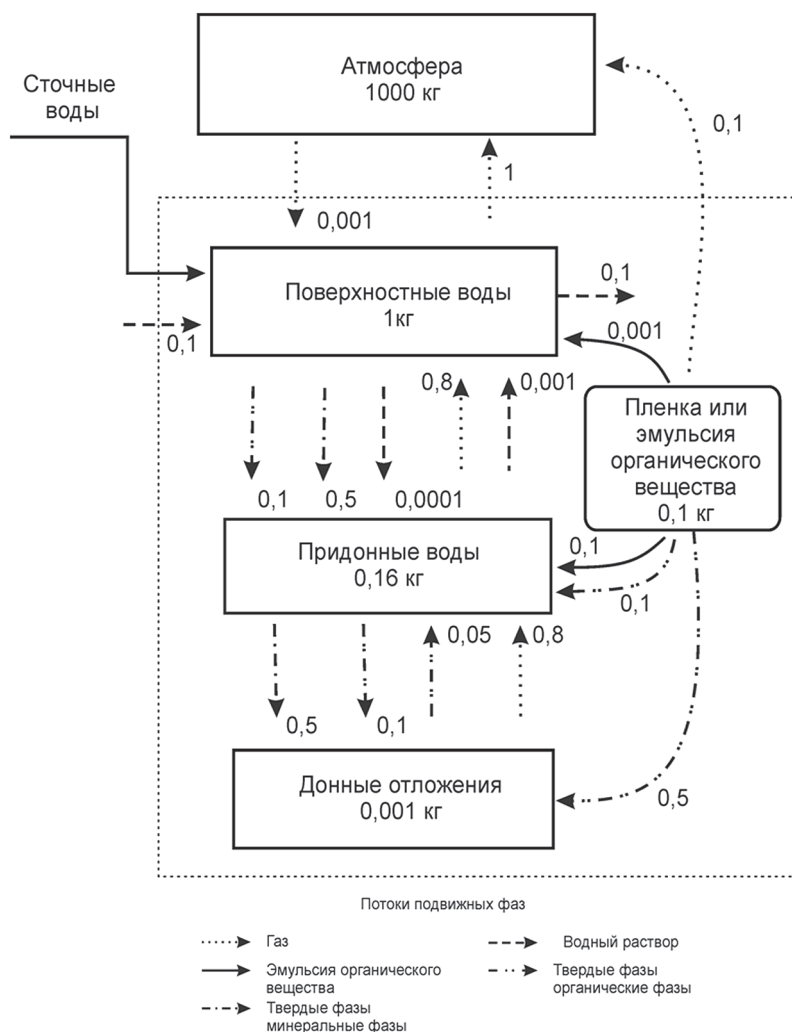


Рис. 8. Схема динамической модели озона. Большой Вудъявр (числа у стрелок показывают, какая часть подвижных фаз переходит из резервуара в резервуар за один временной интервал)

Численные значения макрокинетических коэффициентов переноса подвижных фаз между резервуарами задавали исходя из эмпирически определенных соотношений скоростей протекания процессов: испарения, растворения, осаждения, переотложения в условиях гидродинамической циркуляции водных масс [13, 26].

В качестве управляющего параметра в резервуар поступают промышленные стоки (фабрики или завода), годовой объем которых нормализован относительно объема 2-го резервуара.

Сток реки Белой, единственной вытекающей из оз. Большой Вудъявр, составлял 969 л/с [15], поэтому для сохранения баланса из внешней среды во 2-й резервуар поступает такое же количество озерной воды. Учитывается обменный поток водной фазы между водной толщей озера и придонными водами с соответствующей нормировкой коэффициентов переноса на базы резервуаров.

Потоки газовой фазы обеспечивают динамическое равновесие между водами озера и атмосферой. Предусмотрена частичная дегазация придонных вод и донных отложений. В случае образования эмульсии органического вещества (резервуар 3), она подлежит последовательной деструкции с возможностью испарения и переноса части жидких углеводородов в поверхностные и придонные воды озера.

На каждом временном шаге также производится частичный перенос (осаждение) из водного раствора в придонные воды и донные отложения твердых минеральных и органических фаз с последующим захоронением или возможностью возврата их определенной доли в придонные воды. Тем самым учитываются обменные процессы, протекающие на границе раздела озерной воды и донных отложений.

Было оценено влияние стоков завода и фабрики на химический состав вод оз. Большой Вудъявр в отдельности и установлено, что воздействие только стоков завода могло привести к необратимым последствиям на систему озера.

Аналог совместного воздействия стоков завода и фабрики на воды оз. Большой Вудъявр представлен на рис. 9–11. В модели изучали трансформацию вод озера в течение 60 месяцев (5 лет). Получено значительное изменение соотношения основных катионов, коэффициент  $k$  достигает значения 2,17.

Точка отсчета 0 на рис. 9 соответствует химическому составу оз. Большой Вудъявр в условиях до промышленного загрязнения (1930). Изменение содержания компонентов за исследованный временной интервал характеризуется следующими особенностями. Уже на второй год изменение природных вод замедляется. Система «стоки – природные воды – атмосфера» приходит в метастабильное равновесие. Соразмерно поступающим стокам накапливается только содержание твердых фаз. Именно поэтому содержание растворенных компонентов, рН, Eh в модели к третьему году стабилизируются. В данных условиях (низкие температуры и открытость к атмосфере) значительная часть компонентов стоков либо переходит в осадок, либо поступает в газовую фазу. **Вывод действительно важен, поскольку гидрохимический состав вод сам по себе не позволяет однозначно оценить количество поступающих стоков и последствия их воздействия на всю систему в целом.** Физико-химическое моделирование и комплексное гидрогеохимические исследования явились основой более адекватной оценки этих процессов. Полученные нами данные позволяют достаточно точно оценить пути трансформации стоков и дать количественную характеристику этому процессу, то есть указать, сколько вещества поступит в осадок, сколько вещества в газовую фазу, а сколько останется в растворенном виде. Если в поверхностных водах значение рН достигает величины 7,5 (рис. 9), то в придонных водах отмечается более резкий рост значений рН, изменение окислительно-восстановительных условий, образование органо- и металлоорганок комплексов (рис. 10).

Трансформация органического вещества в озерных водах явилась основной причиной выделения газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и захоронения твердых фаз в донных отложениях (рис. 11).

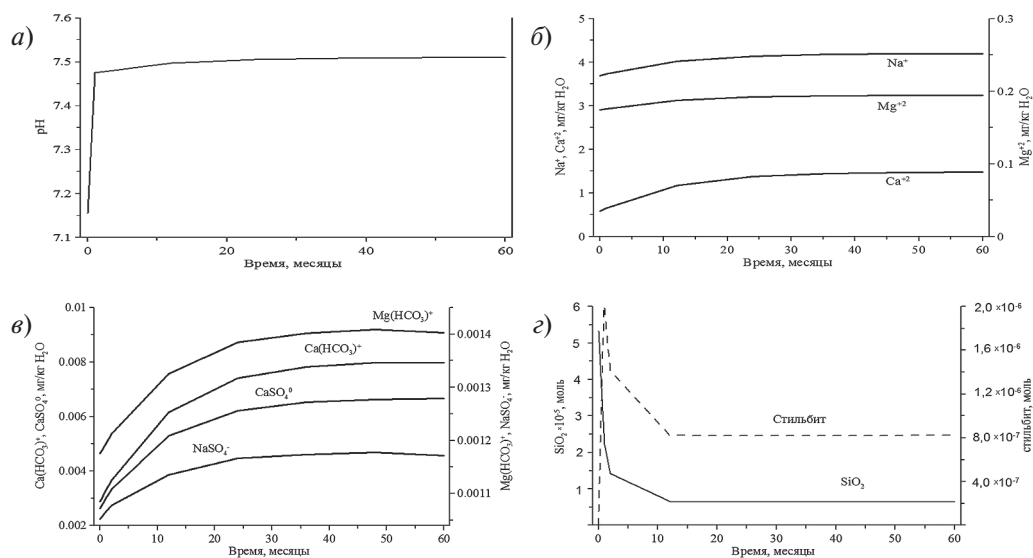


Рис. 9. Взаимодействие вод оз. Большой Вудьявр со стоками завода и фабрики (2-й резервуар): изменение pH (а), поведение основных катионов и анионов (б, в), выпадение твердых фаз (з).  $T = 6,7^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар

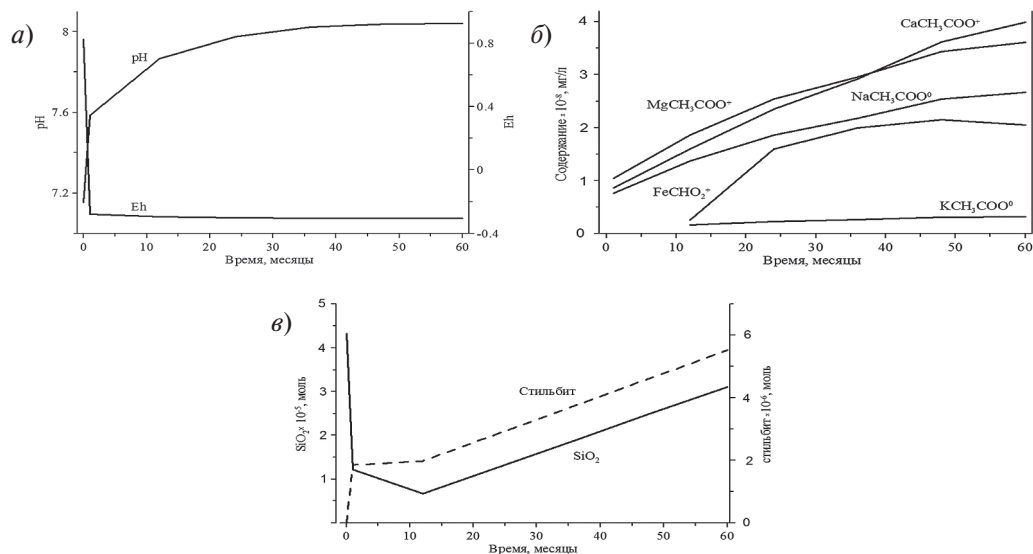


Рис. 10. Изменение свойств и состава придонных вод (4-й резервуар). pH-Eh (а), металлоорганические соединения (б), образование твердых фаз (в).  $T = 6,7^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  бар

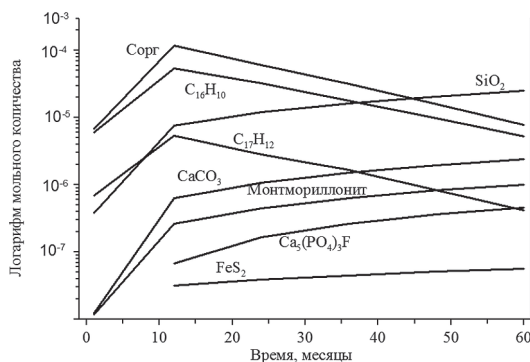


Рис. 11. Образование твердых фаз в донных отложениях

**Выводы**

В результате проведенных исследований с помощью термодинамического моделирования были предложены решения взаимосвязанных задач гидрологии: формирование природных вод, взаимодействие поверхностных и подземных вод Хибинского массива, влияние хозяйственной деятельности на химическое загрязнение рек и озер.

Общее у этих объектов — их химическая основа, что сделало возможным применить современный метод исследования на основе термодинамического моделирования (ПК Селектор) и в рамках единой мультисистемы определять условия частичного, метастабильного или полного равновесия; осуществить переход от изучения отдельных систем к моделям процессов, состоящих из совокупности взаимодействующих сопряженных систем (резервуаров). Последнее позволяет изучить динамику процесса в реальных или условных единицах времени.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Эволюция химического состава природных вод, взаимодействующих с породами Хибинского массива, содержащими кларковые концентрации фтора, хлора, углерода и серы, приводит к увеличению натрий-углекисло-хлоридно-сульфатной составляющих водного раствора. Полученные модельные растворы могут служить эталоном для оценки качества чистых и антропогенно-измененных вод.
2. Время взаимодействия и температура оказывают основной вклад в изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений pH, увеличению концентраций HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов.
3. Результаты исследования процессов в выведенном из эксплуатации и действующих хвостохранилищах показали, что в хвостохранилище происходит процесс выветривания, наличие высокого содержания органического вещества (остатки флотореагентов) приводит к формированию восстановительных условий, образованию метастабильных соединений (органоккомплексов). Наличие фтора, хлора и их соединений с Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, образование органоккомплексов, переход в раствор Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> увеличивает подвижность компонентов, что способствует выносу

элементов из хвостохранилищ. Наличие метастабильных соединений (органоккомплексов) может существенным образом влиять на физико-химическое взаимодействие в системе «водный раствор – порода – углерод», участвуя в процессах растворения, переноса и отложения петрогенных элементов кальция, магния, натрия.

4. Оценка влияния стоков хвостохранилищ на состав подземных вод, находящихся в зоне влияния хвостохранилищ, свидетельствует, что в подземных водах формируются восстановительные условия и содержатся высокие концентрации Ca, Mg, Fe, Mn, F, Cl, Na, P,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , углерода. В газовой фазе отмечено наличие  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ .
5. Разработанная методика для исследования влияния стоков горнорудной промышленности на водные объекты в рамках системы «стоки – озеро», где стоки – управляющий параметр, позволила получить качественную картину функционирования водного объекта в рамках последовательной смены событий – в пространстве и в реальных единицах времени. На примере оз. Большой Вудъявр воссоздан природный состав вод, реконструирован состав стоков, поступающих в озеро в конце 30-х гг., дана оценка гидрохимической обстановке, сложившейся во время экологической катастрофы в озерно-речной системе оз. Большой Вудъявр – р. Юкспорйок. Показано, что с поступлением промышленных стоков замедляется изменение химического состава природных вод. Соразмерно поступающим стокам накапливается только содержание твердых фаз. В исследуемых условиях (низкие температуры и открытость к атмосфере) значительная часть компонентов стоков либо переходит в осадок, либо поступает в газовую фазу. Основной вывод: гидрохимический состав вод сам по себе не позволяет однозначно оценить количество поступающих стоков и следствие их воздействия на всю систему в целом.

### Литература

1. *Переверзев В.Н., Коробейникова Н.М., Дьякова Г.А., Яиченко И.В.* Агрохимические свойства и плодородие почв, сформированных на отвалах апатитовой промышленности после их рекультивации // *Агрохимия*, 2007, № 1, с. 5–12.
2. *Алейникова Н.С., Голованов Г.А., Синцова В.М., Желнина А.М.* Изыскание и внедрение новых реагентов для флотации апатитонепелиновых руд // Основные проблемы развития комбината «Апатит». — Апатиты: КФАН СССР, 1971, с. 177–182.
3. *Вернадский В.И.* История природных вод. — М.: Наука, 2003. — 750 с.
4. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода–порода»: В 5 т. — Новосибирск: СО РАН, 2005, т. 1. — 244 с.; 2007, т. 2. — 389 с.
5. *Гидрология СССР. Т. XXVII.* Мурманская область и Карельская АССР. Северо-Западное территориальное геологическое управление. Тематическая комплексная экспедиция. — М.: Недра, 1971. — 295 с.
6. *Михайлов В.Н., Добровольский А.Д., Добролюбов С.А.* Гидрология. 2-е изд., испр. — М.: Высш. шк., 2007. — 463 с.
7. *Гудков А.В., Каменский И.Л., Мелихова Г.С., Скиба В.И., Токарев И.В., Толстихин И.Н.* Тритий-гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область) // *Геохимия*, 2014, № 5, с. 1–8.
8. *Чудненко К.В., Карпов И.К., Мазухина С.И. и др.* Динамика мегасистем в геохимии: формирование базовых моделей и алгоритмы имитации // *Геология и геофизика*, 1999, т. 40, № 1, с. 45–61.
9. *Дудкин О.Б., Мазухина С.И.* Угледородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива // *Докл. РАН*, 2001, т. 380, № 4, с. 532–535.
10. *Икорский С.В.* Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). — Л.: Наука, 1967. — 120 с.

11. *Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А.* Геохимия газов эндогенных образований. — СПб.: Наука, 1992. — 179 с.
12. Информационный отчет по ведению мониторинга вод в районе деятельности ОАО «Апатит» в 2000–2001 гг. / Отв. исполн. С.Д. Заозерская. — Апатиты, 2002, № 5759.
13. *Мазухина С.И., Маслобоев В.А., Чудненко К.В. и др.* Исследование состояния оз. Большой Вудъявр после экологической катастрофы 1930-х годов методами физико-химического моделирования // Химия в интересах устойчивого развития, 2009, т. 17, с. 51–59.
14. *Калинников В.Т., Мазухина С.И., Максимова В.В., Маслобоев В.А., Чудненко К.В.* Физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива // ДАН, 2014, т. 458, № 5, с. 551–554.
15. *Каныгина Л.В.* Гидробиологическое и гидрохимическое исследование озер Большой и Малый Вудъявр // Кольск. научно-исслед. база. Гидроэнергетическая группа. Фонд 1. Опись 2. Ед. хр. 14, № 1051939, 1940. — 206 с.
16. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. — Новосибирск: Наука, 1981. — 247 с.
17. *Козарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б.* Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 4, с. 970–972.
18. *Кухаренко А.А., Ильинский Г.А., Ианова Т.Н. и др.* Кларки Хибинского щелочного массива // Зап. Всесоюз. минер. общ-ва, 1968, ч. 97, вып. 2, с. 133–148.
19. *Лозовик П.А., Дубровина Л.В.* Влияние соотношения катионов и минерализации воды на токсичность ионов калия // Экологическая химия, 1998, т. 7, № 4, с. 243–249.
20. *Мазухина С.И., Денисов Д.Б., Маслобоев В.А.* Реконструкция ионного состава природных вод, формирующихся в пределах Хибинского массива // Метеорология и гидрология, 2007, № 1, с. 96–100.
21. *Мазухина С.И.* Роль физико-химического моделирования в изучении природных вод. Реконструкция. Прогноз // Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы. — СПб.: СПбГУ, ВВМ, 2008, с. 162–170.
22. *Мазухина С.И.* Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. — Апатиты: Изд. Кольск. научн. центра РАН, 2012. — 173 с.
23. Минералогия Хибинского массива. — М.: Наука, т. 1, 1978. — 228 с.; т. 2, 1978. — 586 с.
24. Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. — М.-Л.: АН СССР, 1937. — 563 с.
25. Отчет о результатах разведки подземных вод для водоснабжения г. Кировска Мурманской области за 1991–1998 гг. (с подсчетом запасов по 01.01.1999 г.) / Отв. исполн. Н.А. Максимова // Фонды Комитета прир. ресурсов по Мурманск. обл., № 5270. — Мурманск, 1999.
26. *Чудненко К.В., Бычинский В.А., Мазухина С.И. и др.* Процессы деградации органического вещества в природных водах (компьютерное моделирование) // Экологические, проблемы северных регионов и пути их решения: Мат-лы Всеросс. научн. конф. с междунар. участием, Апатиты, 14–16 октября 2008 г. — Апатиты: Изд. Кольск. научн. центра РАН, 2008, 4.1, с. 36–40.
27. *Макаров Д.В., Макаров В.Н., Дробобужская С.В. и др.* Содержание Ni, Cu, Co, Fe, MgO в поровых растворах обогащения медно-никелевых руд после длительного хранения // Инженерная экология, 2006, № 2, с. 135–145.
28. Хибинский щелочной массив. — Л.: Недра, 1972. — 176 с.
29. Хибинские апатиты. Итоги научно-исследовательских и поисковых работ. — Л.: НИС-НКТП-Леноблисполком, 1933. — 283 с.
30. Хибинские редкие элементы и пирротины: 5-й хибинский сборник. — Л.: Госхимтехиздат, 1933. — 225 с.
31. *Хорн Р.* Морская химия (структура воды и химия гидросферы) / Пер. с англ. — М.: Мир, 1972. — 399 с.
32. *Чудненко К.В.* Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. — Иркутск, 2007. — 54 с.
33. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. — Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2010. — 287 с.
34. *Шварцев С.Л.* Вода как главный фактор глобальной эволюции // Вестник РАН, 2013, т. 83, № 2, с. 124–131.
35. *Helgeson H.C., Knox A.M., Owens C.E., Shock E.L.* Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, vol. 57, iss. 14, pp. 3295–3339.
36. *Price L.C., DeWitt Ed.* Evidence and characteristics of hydrolytic disproportionation of organic matter during metasomatic processes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65, iss. 21, pp. 3791–3826.