

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕХНОГЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНАХ РАЗРАБОТКИ КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Павел Андреевич Белкин,
pashabelkin@mail.ru
Валерий Николаевич Катаев,
kataev@psu.ru

Пермский государственный национальный
исследовательский университет
Россия, Пермь

Актуальность. Калийные соли являются важным и востребованным ресурсом, разработка которого ввиду достаточного уровня обеспеченности и возрастающей потребности в мировом хозяйстве неуклонно возрастает. Добыча и переработка калийных солей приводят к изменениям химического состава различных компонентов природной среды в районах месторождений. В особенности эти изменения характерны для водной составляющей экосистем, к которой относятся подземные воды зоны активного водообмена.

Цель работы. Определение комплекса химических элементов-индикаторов воздействия калийной промышленности на состав подземных вод зоны активного водообмена и характеристика источников поступления этих элементов в водную среду.

Методология исследования. В работе обобщены сведения по крупнейшим калийным месторождениям мира. Описаны особенности их генезиса, способы разработки руд и их обогащения. Приведена характеристика химического состава руд калийных месторождений, отходов калийного производства, а также результаты гидрохимических исследований подземных вод в различных регионах добычи калия.

Результаты. Проведенный анализ показал, что крупнейшие калийные месторождения мира характеризуются преобладанием солей хлоридного типа. Основным минеральным компонентом разрабатываемых калийных залежей в абсолютном большинстве случаев является сильвин, подчиненную роль играют карналлит и группа сульфатных минералов. Преобладающее количество промышленно разрабатываемых калийных руд являются залежами твердых ископаемых солей, добыча которых производится шахтным способом. Технологии обогащения, по сути, представлены двумя основными методами – флотационным и химическим.

Выводы. В результате исследования выделен 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 этот комплекс подразделен на ведущие (Cl, Na, K) и второстепенные (S, Ca, Mg) макрокомпоненты солей, ведущие микрокомпоненты солей (галогены, щелочные и щелочноземельные металлы), а также акцессорные микрокомпоненты солей (тяжелые металлы, полуметаллы и неметаллы).

Ключевые слова: подземные воды; химический состав; месторождения калийных солей; техногенез; производственные отходы; геохимические индикаторы.

Введение
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 приводят 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 наиболее экологически опасных производств.

Геохимическая составляющая воздействия калийного производства на геологическую среду в целом и на подземные воды в частности определяется, в первую очередь, спецификой химического состава и свойств объекта разработки калийных месторождений – минеральных солей.

Месторождения калийных солей

По времени образования соленосные отложения, формации и месторождения минеральных солей разделяются на две большие группы. К первой относятся современные месторождения, образовавшиеся в одну из эпох четвертичного периода вплоть до настоящей. В условиях литосферы они чаще всего представляют собой скопления насыщенных природных рассолов (Мертвое море, Большое соленое озеро и др.), где процесс соленаккумуляции происходит в настоящее время. Ко второй, наиболее многочисленной группе, относятся ископаемые галогенные формации и соляные месторождения, образовавшиеся в прошлые геологические периоды, как правило, находящиеся в более или менее глубоких недрах Земли [1].

Современные соляные месторождения представляют собой разнообразные бассейны морского и континентального генезиса. Кристаллизация и накопление солей в таких бассейнах возможны в условиях жаркого аридного климата.

Содержание полезного компонента в природных рассолах в пересчете на KCl находится на достаточно низком уровне и составляет от 0,5 до 5 % от всей массы сырья. В связи с этим экономически выгодная разработка месторождений калийсодержащих рассолов возможна только в особых климатических условиях, где возможно использование солнечного испарения либо кристаллизации охлаждением в технологическом цикле для выработки высококонцентрированных технических рассолов. К началу второго десятилетия XXI в. доля мировой добычи калия из месторождений природных рассолов составляет около 25 % [2].

В отличие от природных калийсодержащих рассолов, месторождения твердых калийных солей характеризуются значительно более высоким содержанием полезного компонента, так как уже в ходе геологического образования месторождений в процессе испарения происходила концентрация полезных компонентов. В связи с этим именно месторождения такого типа представляют основу мировой сырьевой базы калийных руд.

Выбор способа добычи калийных солей зависит от комплекса геолого-структурных, гидрогеологических, климатических и других условий разработки. При подземной разработке месторождений твердых калийных солей наиболее распространен шахтный способ. Способ подземного выщелачивания применяется в условиях глубокозалегающих (более 1000 м) калийных пластов, где горно-механические и температурные условия не позволяют вести шахтную разработку, а также для отработки запасов аварийно затопленных рудников (Patience Lake, Канада).

Обогащение сырых калийных солей производится в основном двумя способами: химическим или галургическим (растворением-кристаллизацией) и флотацией в насыщенных растворах. Для обогащения калийных солей сложного минералогического состава применяется, кроме флотационного и химического способов, также электростатический метод. Каждый метод (способ) обогащения имеет особенности, проявляющиеся в большей или меньшей степени в зависимости от состава руды.

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 осуществляется способом флотации или комбинирования флотации с химическим способом и только на 4 – исключительно химическим. Технология электростатического обогащения твердых калийных солей в комбинации с химическим и флотационным способами в промышленных масштабах применяется только на четырех предприятиях в ФРГ [2].

Характеристика химического состава калийных руд

Согласно Методическим рекомендациям Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых [3], выделяют калийные соли хлоридного, сульфатного и смешанного сульфатно-хлоридного промышленного типов. Месторождения твердых минеральных солей по вещественному составу обычно являются комплексными. Калийные и калийно-магниево-солевые соли приурочены к соленосным сериям, представляющим собой чередование пластов калийных и калийно-магниево-солевых солей с пластами и прослоями каменной соли и несолевых отложений. Химический состав минеральных руд характеризуется преобладанием хлоридных и сульфатных солей щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 1).

К важнейшим минералам калия относятся сильвин (63,2 % K₂O) и карналлит (16 % K₂O). Обобщающие исследования химического и минерального состава калийных руд месторождений мира, проведенные А. А. Ивановым с соавторами [1], показали, что наиболее распространенным калийным минералом является сильвин. Он установлен в подавляющем большинстве (80 % от общего количества) соленосных формаций и соляных месторождений, содержащих калийные соли. При этом более чем в 65 % случаев сильвин является породообразующим минералом и в половине из этих случаев представляет практический интерес или промышленно используется. Второе место по распространенности занимает карналлит, установленный в 65 % общего числа соленосных формаций и соляных месторождений. Из этого числа формаций более чем в 60 % случаев карналлит является породообразующим, но промышленно используется лишь в нескольких месторождениях. Сильвин и карналлит распространены в как в бессульфатных, так и в сульфатных месторождениях, являясь в первых почти везде единственными представителями калийных и калийно-магниево-солевых, а во вторых – проявляясь в ассоциации с другими солями калия и магния. Согласно данным Г. Раухе [2], 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

Таблица 1. Химический состав и свойства основных минералов калийных и калийно-магниево-солевых месторождений (по [3]).
Table 1. Chemical composition and properties of the main minerals of potassium and potassium-magnesium deposits (by [3]).

Минерал	Формула	Плотность, г/см ³	Твердость	Растворимость, кг/дм ³	
				при 25 °С	при 95 °С
<i>Основные калийные минералы</i>					
Сильвин	KCl	1,97–1,99	1,5–2,0	0,312	0,428
Карналлит	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	1,6–1,9	1,5–2,5	1,019	1,217
Полигалит	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2CaSO ₄ · 2H ₂ O	2,72–2,78	2,5–3,0	Распадается на галит и воду при –10 °С	
Кизерит	MgSO ₄ · H ₂ O	2,57	3,0–3,5	–	0,535
Лангбейнит	K ₂ SO ₄ · 2MgSO ₄	2,83	3,0–4,0	–	0,415
Каинит	KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O	2,13–2,15	2,5–3,0	Легкорастворим	
<i>Основные минералы-спутники</i>					
Галит	NaCl	2,1–2,2	2–2,5	0,317	0,328
Ангидрит	CaSO ₄	2,8–3,0	3–3,5	0,0002	0,00007

Саскачеван (Канада), Верхнекамское месторождение калийных солей (ВКМС) в Пермском крае (РФ), Припятский калиеносный бассейн (Старобинское, Нежинское, Петриковское месторождения, Беларусь).

Другие типы калийных руд играют второстепенную роль. По степени распространенности к карналлиту близок полигалит (встречен в 58 % числа формаций и месторождений), но как породообразующий минерал он проявляется в немногих случаях. Остальные минералы (табл. 1) занимают по сравнению с первыми тремя подчиненное положение.

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), а в породах, содержащих кристаллогидрат – H_2O .

Средний химический состав продуктивных пластов калийного месторождения хлоридного типа охарактеризован в работе Э. О. Баяндиной и А. И. Кудряшова [4] на примере ВКМС. По отдельности рассмотрен состав всех 15 продуктивных пластов месторождения, как преимущественно сильвинитового состава, так и пластов с преобладанием карналлитовой породы. Ведущими компонентами химического состава являются соли NaCl (45,31–76,11 мас. %), KCl (15,25–31,04 мас. %), MgCl_2 (0,24–0,34 мас. % в сильвинитовых пластах; 5,97–12,48 мас. % в пластах с присутствием карналлитовой породы), CaSO_4 (1,15–2,68 мас. %).

Наряду с растворимыми соляными минералами в состав руд калийных и калийно-магниевого месторождений входят нерастворимые минералы смешанного глинисто-солевого состава – галопелиты. Галопелиты представляют собой сложную многокомпонентную систему, основными составными частями которой являются водонерастворимые хлоридные соли (5–12 %), поровые растворы (15–30 %), нерастворимый остаток (52–70 %), органическое вещество (10–12 %). Химический состав галопелитов, наряду с солевыми компонентами, обогащен оксидами алюминия, железа, кремния и углерода, а также бромом и водой.

Нерастворимый в воде остаток (н. о.) представлен карбонатами (10–20 %), сульфатами (5–30 %) и алюмосиликатами (42–51 %). В минеральном составе карбонатов преобладают доломит, магнезит; сульфатов – ангидрит, гипс. Алюмосиликаты представлены преимущественно гидрослюдами и полевыми шпатами [5]. Общее его содержание в продуктивных пластах ВКМС варьирует в пределах 1,76–3,66 мас. % [4].

Таким образом, в состав основных химических компонентов, добываемых на калийных месторождениях и вовлекаемых в переработку, входят ионы Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} . Преобладающее значение при рассмотрении наиболее ценных промышленных компонентов месторождений – хлоридных солей – имеют хлориды калия и натрия.

Наряду с перечисленными химическими элементами, определяющими вещественный состав, калийные руды содержат элементы-примеси. В их число входят в основном галогениды, щелочные и щелочноземельные металлы. Кроме того, с применением современных чувствительных методов химического анализа в калийных рудах обнаружен широкий спектр тяжелых металлов и присутствие благородных металлов.

Согласно выводам Н. М. Страхова [6], вся совокупность аксессуарных компонентов, встречающихся в галогенных отложениях, разделяется на две группы. Первую (галофильную) группу образуют Br, J, Sr, B, Rb, Cs, Tl и некоторые другие, которые вносятся в солеродный водоем из морских вод, где они уже предварительно несколько сконцентрированы. Вторая группа (кластофильная) представлена более широким перечнем элементов: Fe, Mn, P, V, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Be и др. Это элементы терригенного происхождения, которые поступали в осолоняющиеся водоемы с берега вместе с пылью, заносимой ветром, или с речным стоком. В породах, обогащенных терригенным материалом, количество кластофильных элементов максимально. В решетках соляных минералов элементы этой группы находятся в исчезающе малых количествах.

Характеристика микроэлементного состава калийных руд приводится в работах Н. Н. Тетериной [5], С. М. Корневского [7], Д. Е. Гаррета [8], Б. А. Бачурина [9], А. И. Кудряшова [10]. 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, Sr и некоторые другие.

Характеристика химического состава отходов производства

Состав и свойства отходов калийного производства обусловлены, в первую очередь, составом и свойствами исходных калийных руд, а также их преобразованием в технологическом цикле производства. Главными технологическими факторами формирования химического состава отходов являются избирательное концентрирование отдельных компонентов исходных природных руд, а также применение различных химических реагентов.

Твердые солеотходы представляют собой сыпучую среду, содержащую 90 % и более галита, а также небольшое количество других солей и нерастворимого остатка. Основным способом утилизации твердых галитовых отходов во всем мире является складирование их в солеотвалах на поверхности земли (табл. 2). Суммарная площадь изъятия земель под солеотвалы на крупнейших мировых производствах превышает 5600 га. Часть солеотходов направляется на закладку подземных выработок, а также после растворения закачивается в глубокие горизонты. В районах, где добыча и производство калия осуществляются в непосредственной близости от морских бассейнов, применяется утилизация солеотходов в море.

Таблица 2. Способы утилизации твердых солеотходов в мире на 2011 г. (по [2])*.

Table 2. Methods of disposal of solid waste in the world in 2011 (according to [2])*.

Способ утилизации	Часть в общем объеме отходов, %
Складирование на солеотвалах	81
Закладка пустот	9
Растворение и выпуск в глубокие скважины/море	10

* Учтены производства, где осуществляется добыча руды шахтным способом.

Главным компонентом состава твердых отходов калийного производства является галит. Это обуславливает доминирующий компонент химического состава солеотходов – NaCl. При разработке месторождений хлоридного типа его валовое содержание может достигать 95 % [11]. Наряду с галитом в составе солеотвала присутствуют другие хлориды – KCl (1,2–3,5 %) и MgCl (до 0,2 %), а также до 2 % CaSO₄, 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. К примеру, на калийных производствах Германии средний состав солеотвалов включает в себя 69 % NaCl, 15 % CaSO₄, 7 % MgSO₄, а также небольшие порции KCl, MgCl₂, K₂SO₄ и нерастворимых глинистых минералов [2].

Глинисто-соляная пульпа представляет собой суспензию с весовым соотношением жидкой фазы к твердой от 3:1 до 2:1. Жидкая среда содержит рассол, обогащенный главным образом NaCl, менее KCl, MgCl₂ и SO₄, твердая содержит 15–70 % нерастворимого остатка, остальное – мелкодисперсная масса NaCl и KCl [12]. Жидкие отходы калийного производства – глинисто-солевые шламы и избыточные рассолы – складировать в поверхностных шламохранилищах и рассолосборниках, используют при закладке отработанного пространства, а также осуществляют закачку в глубокие горизонты и сброс в морские бассейны.

Шламы представляют собой двухфазную систему – седиментационно неустойчивую суспензию. В роли дисперсионной среды выступает насыщенный раствор хлоридов натрия и калия. Дисперсная среда, присутствующая в форме «донных отложений», представлена нерастворимым остатком руды [13]. В него входят следующие компоненты, %: KCl 6–10; NaCl 5–24; MgCl₂ 0–7; CaCl₂ 0,03–0,10; CaSO₄ 2–5. Нерастворимый остаток шлама (5–28 %) по минералогическому составу состоит преимущественно из глинисто-карбонатного материала. Глинистая часть (около 60 % по массе) представлена монтмориллонитом (~ 40 %) и хлоридами (~ 20 %). Карбонаты представлены в основном кальцитом и доломитом. Кроме того, в шламе присутствуют магнезит и силикаты (кварц, полевой шпат и др.) [11].

Состав оборотных рассолов калийных производств также зависит от исходного состава руд и действующей технологии производства. Усредненный состав оборотных рассолов флотационных фабрик безрезниковских калийных рудоправлений ВКМС, по данным Н. Н. Тетериной [5], представлен, %: катионами натрия (7,2–8,1), калия (5,0–6,0), магния (0,1–0,3) и кальция (0,15–0,20); анионами хлора (16,6–17,4), брома (0,05–0,07) и сульфат-анионом (0,2–0,4). Доля чистой H₂O составляет 68,8–70 %. Технологические растворы, возникающие при химическом способе обогащения калийных руд, имеют более высокую температуру и способны содержать большее количество растворенных веществ.

Микрокомпонентный состав твердых галитовых отходов, глинисто-солевых шламов и избыточных рассолов калийных предприятий на примере ВКМС детально описан в работе Б. А. Бачурина [9]. Автором рассмотрено содержание в галитовых отходах, твердой фазе глинисто-солевых шламов и водной вытяжке из них, а также в избыточных рассолах следующего перечня микроэлементов: Ba, V, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Sr, Cr, Zn, Br. Согласно приведенным в работе данным, 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.

Характеристика химического состава подземных вод в районах калийного производства

Ведущее место в нарушении исходной гидрохимической обстановки большинство исследователей отводит воздействию поверхностных накопителей отходов – шламохранилищ и солеотвалов [12, 14–17 и др.]. Инфильтрующиеся растворы, содержащие значительное количество растворенных веществ и обладающие повышенной плотностью, проникают в зону активного водообмена. Наиболее обогащенные водорастворимыми солями подземные воды погружаются в глубокие горизонты водопроницаемой толщи. Этому способствуют большая мощность зоны активного водообмена и отсутствие в ней выдержанных водоупоров.

В процессе трансформации подземных вод зоны активного водообмена выделяют три стадии [12, 14]. Первая стадия соответствует инфильтрации сточных вод через зону аэрации. Она характеризуется метаморфизацией сточных вод вследствие процессов растворения, выщелачивания и сорбции, сопровождающих их движение через породы зоны аэрации. На второй стадии происходит смешение метаморфизованных сточных вод с вмещающими водами водоносного горизонта. Третья стадия соответствует движению вод метаморфизованного состава и переносу растворенных веществ в водоносном горизонте. На интенсивность этого процесса влияет ряд факторов, а именно: повышенная плотность рассолов (до 1,2 г/см³), что способствует их быстрому опусканию; наличие вблизи действующих водозаборов и зон сдвижения горных пород в результате подземной разработки, где значительно повышается скорость фильтрации [12].

Исследования химического состава поверхностных вод и подземных вод зоны активного водообмена в районах разработки калийных месторождений в связи с ухудшением качества этих вод, часто используемых в питьевых целях, проводятся во всех калиедобывающих регионах. Сопоставление результатов этих исследований показывает их сходимость в части трансформации химического состава вод.

Изучение состава сточных вод, фильтрующихся с объектов складирования отходов калийной промышленности и являющихся первоисточником трансформации состава подземных вод, проводилось автором в 2016 г. Количественный химический анализ техногенных рассолов показал, что они представляют собой сверхкрепкий рассол, в химическом составе которого доминируют ионы Cl⁻, Na⁺ и K⁺, минерализация составила более 400 г/дм³. Следует отметить, что согласно существующим методикам, выполнение химического анализа рассолов подобной концентрации производится посредством их разбавления, что повышает возможность ошибки. Как правило, предельная концентрация рассолов Cl⁻–Na⁺ состава в приповерхностных условиях достигает 300–320 г/дм³. Также отмечено влияние ионообменных процессов на рост концентраций магния и кальция в подземных водах, находящихся в зоне влияния калийных стоков [18, 19].

Исследования состава сточных вод с солеотвалов и шламохранилищ, а также их дальнейшего влияния на состав подземных вод на территории Верхнекамского месторождения солей проводились Е. А. Хайрулиной и Н. Г. Максимовичем [20–22]. Сточные воды, фильтрующиеся с накопителей солеотходов, по данным авторов, представляют собой насыщенные хлоридные калиево-натриевые рассолы с минерализацией до 326–440 г/дм³ при фильтрации с солеотвалов и до 139 г/дм³ при фильтрации из-под дамб шламохранилищ. Наряду с крайне высокими концентрациями хлоридов натрия и калия отмечено повышенное содержание сульфатов (2–3,7 г/дм³), кальция, магния, а также широкого ряда микрокомпонентов: Sr, Mn, Pb, Ba, Cr, Zn, Li, V и других редких элементов.

Результаты изучения родниковой разгрузки подземных вод первого от поверхности водоносного горизонта, находящегося под влиянием фильтрации с объектов складирования отходов, показали значительную трансформацию химического состава подземных вод. Пресные гидрокарбонатные кальциевые воды сменяют состав на хлоридный натриевый, минерализация возрастает в десятки раз. Для иллюстрации масштаба трансформации состава подземных вод были приведены коэффициенты концентрации компонентов химического состава измененных вод в сравнении с фоновыми значениями. Среди макрокомпонентов наибольшие коэффициенты концентрации отмечены для K⁺(2046) > Cl⁻(889,2) > Na⁺(275) > SO₄²⁻(179,2) > Mg²⁺(50,1). Среди микроэлементов выделен следующий ряд: Pb(87) > Sr(78) > Co(39) > Mn(7). Отмечено появление в составе измененных вод редкоземельных элементов, не зафиксированных ранее (Tm, Sm, Lu, Eu, Yb и др.) [21].

Исследования химического состава подземных вод на территории Соликамско-Березниковской градопромышленной агломерации проводились И. В. Щуковой и Е. С. Ушаковой [23, 24]. На участках влияния промышленных объектов отмечено значительное увеличение минерализации подземных вод, повышенные концентрации хлорид- и сульфат-анионов, катионов натрия, калия, магния и общего железа.

Подобные результаты получены исследователями подземных вод в Испании, Германии, Франции и других странах. В работе N. Otero [25] представлены результаты опробования сточных и природных вод в бассейне р. Льобрегат (Llobregat) на северо-востоке Испании, где располагается ряд предприятий калийной промышленности. В анионном составе отмечается высокое содержание хлоридов и сульфатов, среди катионов доминируют натрий и калий, в меньшей степени магний и кальций. Среди микрокомпонентов отмечено повышенное содержание стронция, присутствие марганца, цинка, меди и свинца.

Результаты изучения состава природных вод в регионе верхнего Рейна, где долгое время действовали калийные предприятия Эльзаса, представлены в работах M. Bauer et al. [26], S. Durand et al. [27], Y. Lucas et al. [28]. Авторы отмечают вклад хлоридно-натриевых и калиевых рассолов в трансформацию состава подземных вод региона, особенно выделяя роль ионообменных процессов при движении техногенных рассолов по водоносному горизонту, смену состава вод на хлоридные кальциевые и магниевые. Среди микрокомпонентов отмечено присутствие рубидия, стронция, бария. Сходные данные по исследованиям в Тюрингии (Германия) представлены в работе Siefert et al. [29].

Целенаправленные исследования содержания тяжелых металлов в техногенных гидрохимических потоках на территории горнодобывающих предприятий Урала проводились Б. А. Бачуриным [30]. Для Верхнекамского месторождения калийных солей автор отмечает элементы, чье содержание в стоках значительно превышает установленные предельно допустимые концентрации, мг/дм³: Mn (220,5), Fe (99), Pb (11,8), Zn (8,1), Co (4,9), Ni (4,6), Cu (4,3), Cr (0,88).

Трансформация химического состава подземных вод

Анализ и обобщение изложенных данных позволяет сделать ряд выводов. Крупнейшие калийные месторождения мира характеризуются преобладанием солей хлоридного типа и, вследствие этого, схожим химическим составом руд, что обусловлено единством генетических процессов их формирования. Основным минеральным компонентом разрабатываемых калийных залежей в абсолютном большинстве случаев является сильвин, подчиненную роль играют карналлит и группа сульфатных минералов. Среди главных сопутствующих минеральных компонентов калийных солей повсеместно присутствуют галит и ангидрит.

Преобладающее количество промышленно разрабатываемых калийных руд являются залежами твердых ископаемых солей, добыча которых производится шахтным способом. Технологии обогащения, по сути, представлены двумя основными методами – флотационным и химическим. Все это вкуче определяет схожесть технологических процессов, а также перечень, количество и состав отходов производства.

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. 3).

К ведущим макрокомпонентам солей относятся Cl, Na, K. Их преобладание характерно для месторождений хлоридного типа – наиболее широко распространенных и разрабатываемых. Большое количество Na и Cl обусловлено широким распространением в калийных рудах галита. Особенностью калия является высокая сорбируемость в почвах, породах, донных отложениях, задержка корневой системой растений – как следствие значительно меньшая интенсивность водной миграции. Na и Cl составляют основную долю твердых солеотходов. Насыщенные хлоридные калиево-натриевые рассолы составляют основную часть избыточных рассолов производства, жидкую фазу шлама.

Второстепенные макрокомпоненты солей – S, Ca, Mg. Сера (сульфат-анион SO₄) является ведущим солевым компонентом сульфатных калийных руд. Однако в наиболее распространенных месторождениях хлоридного типа содержание значительно уменьшается (присутствует в ангидрите, галопелитах). В отходах производства присутствует повсеместно: в твердых солеотходах, в глинисто-солевых шламах, в оборотных и избыточных рассолах. Кальций и магний входят в состав главных калийных минералов (Mg – карналлит, полигалит, кизерит, лангбейнит, каинит; Ca – полигалит, сопутствующий ангидрит). В отходах производства кальций преобладает в твердых солеотходах (ангидрит, гипс),

Таблица 3. Перечень возможных элементов-индикаторов воздействия калийной промышленности на химический состав природных вод.

Table 3. List of possible tracer elements of potash industry, which impact the chemical composition of natural waters.

Группа элементов	Элемент	Интенсивность водной миграции (по [31], в скобках – коэффициент водной миграции)	ПДК, мг/дм ³ (класс опасности)*	
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)	
Галогены	Br	Очень сильная (203)	0,2 (2)	
	I	Очень сильная (99)	0,125 (2)	
Ведущие микрокомпоненты солей	Rb	Средняя	0,1 (2)	
	Щелочные металлы	Li	Средняя	0,03 (2)
	Cs	Средняя	–	
Щелочноземельные металлы	Sr	Высокая (1,2)	7 (2)	
	Ba	Средняя	0,7 (2)	
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)	
Акцессорные микрокомпоненты солей	Fe	Слабая (0,02)	0,3 (3)	
	Ti	Слабая (0,005)	0,1 (3)	
	Тяжелые металлы (слабые мигранты)	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	–	–	

*Приведены по ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

магний – в глинисто-солевых шламах и избыточных рассолах. Для отходов переработки сульфатных месторождений характерна большая доля присутствия Са и Mg. Дополнительное увеличение концентрации в подземных водах может проявляться в процессе ионного обмена при взаимодействии насыщенных хлоридных калиево-натриевых рассолов с обменным комплексом терригенных пород.

К числу ведущих микрокомпонентов солей относятся галогены, щелочные и щелочноземельные металлы. Среди галогенов особенно выделяется бром – наиболее распространенный микрокомпонент калийных руд. Включается в кристаллическую решетку калийных минералов путем изоморфного замещения Cl вследствие близости ионных радиусов. Бром широко распространен как в сильвинитах, так и в карналлитовой породе. Рассеянные элементы, характеризуются высокой подвижностью в водных растворах. В отходах бром в наибольших концентрациях присутствует в оборотных рассолах карналлитового производства, в меньших – в стоках химического производства сильвинита, еще в меньших – в стоках флотационных фабрик. Существенно содержание брома и в галитовых отходах, причем в отходах карналлитового производства оно выше, чем в отходах сильвинитового [5]. Геохимия йода изучена значительно хуже, известны факты обнаружения его в сильвинитах, присутствует в высокоминерализованных рассолах. Элементы обладают очень сильной способностью к водной миграции.

К микрокомпонентам-щелочным металлам относятся рубидий, литий, цезий. Рубидий включается в кристаллическую решетку калийных минералов путем изоморфного замещения K вследствие близости ионных радиусов. Наибольшие содержания рубидия характерны для карналлитовых руд. Рассеянные элементы, характеризуются высокой подвижностью в водных растворах. При обогащении карналлита значительная часть рубидия – до 70 % – концентрируется в готовом продукте обогащения карналлитовой руды. В галитовые отходы и шламы переходит до 3 % рубидия, осталь-

ная часть переходит в состав производственных щелоков. Кроме того, концентрация рубидия (более чем в 2 раза выше, чем в исходной руде) происходит в отработанном электролите, образующемся в процессе электролизного производства магния из карналлитового концентрата [5]. Повышенная концентрация *лития* характерна для соленосных глин. *Цезий* может входить в состав кристаллической решетки карналлита. Элементы характеризуются средней интенсивностью водной миграции, низкими ПДК и высоким классом опасности (II).

Присутствие щелочноземельных металлов – стронция и бария – характерно для калийных солей и отходов их переработки. *Стронций* в концентрациях, превышающих кларковые, содержится в соленосных глинах. В отходах калийной промышленности преобладает в избыточных рассолах. Обладает высокой способностью к миграции. В значительном количестве присутствует в составе сточных вод, обнаружен при изучении подземных вод калийных регионов. *Барий* присутствует во всех видах отходов калийной промышленности. В руде наибольшее количество характерно для карналлитовой породы, присутствует в растворимой форме. В сильвинитах мало- и нерастворимые формы [10]. Наибольшие концентрации характерны для твердой фазы глинисто-солевых шламов. Стронций и барий достаточно интенсивно мигрируют в подземных водах.

Среди широкого спектра *тяжелых металлов*, присутствующих в калийных солях, по интенсивности водной миграции выделяется 2 группы элементов. В список элементов, способных к водной миграции, включены Mo, Zn, Cu, Ni и др. (табл. 3). Для большинства характерно накопление в соленосных глинах и нерастворимом осадке калийных руд и прилегающих горизонтов каменной соли. В производственном процессе при отмывке и обогащении руд концентрируются главным образом в твердой фазе глинисто-солевых шламов и направляются на складирование в шламохранилища. Благодаря способности к водной миграции могут переходить в состав жидкой фазы рассолов и поступать в горизонты пресных подземных вод. Под влиянием атмосферных осадков эти процессы интенсифицируются. Группа элементов обладает низкими ПДК и высокими классами опасности (II–III).

Ко второй группе отнесены элементы, обладающие малой растворимостью и слабой способностью к водной миграции. Для них характерно накопление в значительных количествах в твердой фазе глинисто-солевых шламов (особенно для железа и титана, обладающих высокими кларками), отмечено повышенное содержание железа и хрома в стоках ВКМС [30].

В небольших количествах присутствуют в калийных рудах *полуметаллы и неметаллы*. Для бора характерно присутствие в каменной соли и соленосных глинах. В калийных солях он концентрируется преимущественно в сульфатных разновидностях, менее характерен для хлоридного разреза. Обладает очень высокой подвижностью в воде. Для бора, селена и мышьяка отмечается повышение подвижности в соленых водах [32]. В ВКМС зафиксировано повышенное содержание германия в соленосных глинах, присутствие мышьяка в подстилающей каменной соли [10].

Таким образом, 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 определенного перечня химических элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А. А., Воронова М. Л. Галогенные формации. М.: Недра, 1972. 328 с.
2. Rauche H. Die Kaliindustrie im 21. Jahrhundert. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. 580 p.
3. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Соли. М.: МПР России, 2007. 47 с.
4. Баяндина Э. О., Кудряшов А. И. Нерастворимый остаток Верхнекамского месторождения. Пермь, 2015. 102 с.
5. Тетерина Н. Н., Сабиров Р. Х., Сквирский Л. Я. и др. Технология флотационного обогащения калийных руд / под ред. Н. Н. Тетериной. Пермь: ОГУП «Соликамская типография», 2002. 484 с.
6. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. III. 552 с.
7. Корневский С. М. Комплекс полезных ископаемых галогенных формаций. М.: Недра, 1973. 300 с.
8. Garrett D. E. Potash: deposits, processing, properties and uses. London: Chapman & Hall, 1996. 374 p.
9. Бачурин Б. А. Экологические проблемы горнопромышленных районов Пермского края // Экология и промышленность России. 2006. № 4. С. 32–35.
10. Кудряшов А. И. Верхнекамское месторождение солей. 2-е изд., перераб. М.: Эпсилон Плюс, 2013. 368 с.
11. Пермяков Р. С., Ковалев О. В., Пинский В. Л. и др. Справочник по разработке соляных месторождений. М.: Недра, 1986. 212 с.
12. Бельтюков Г. В. Карстовые и гипергенные процессы в эвапоритах: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Пермь: Перм. гос. университет, 2000. 337 с.
13. Бачурин Б. А., Мурзаев В. М., Одинцова Т. А. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства // Горные науки на рубеже XXI века: материалы Междунар. конф. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. С.408–417.
14. Тютюнова Ф. И. Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335 с.
15. Гольдберг В. М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984. 262 с.
16. Мироненко В. А., Мольский Е. В., Румынин В. Г. Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах. Л.: Недра, 1988. 279 с.
17. Горбунова К. А., Максимович Н. Г., Андрейчук В. Н. Техногенное воздействие на геологическую среду Пермской области: препринт. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 44 с.
18. Белкин П. А. Результаты изучения влияния ионообменных процессов на состав подземных вод Верхнекамского месторождения солей // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX междунар. симпоз. им. акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во ТПУ, 2016. Т. 1. С. 626–628.
19. 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. 2016. Book 3. Vol. 3. P. 173–180. DOI: 10.5593/SGEM2016/HB33/S02.022.
20. Хайрулина Е. А., Максимович Н. Г. Влияние стоков солеотвала калийного предприятия на химизм приповерхностной гидросферы // Геохимия ландшафтов и география почв: докл. Всерос. науч. конф. М.: МГУ, 2012. С. 340–342.
21. Хайрулина Е. А. Техногенная трансформация ландшафтно-геохимических процессов в районе добычи калийно-магниевых солей // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 3. С. 41–45.
22. Хайрулина Е. А., Максимович Н. Г. Влияние шламохранилища с солесодержащими отходами на приповерхностную гидросферу // Геоэкологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых. Сергеевские чтения. М.: РУДН, 2017. Вып. 19. С. 429–434.

23. Шукова И. В., Ушакова Е. С. Подземные воды Соликамской градопромышленной агломерации // Интернет-Вестник ВолгГАСУ. 2012. № 2 (22).
24. Шукова И. В. Современное состояние подземных вод района развития соляного карста на территории Пермского края // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 12-1. С. 37–42.
25. Otero N., Soler A. Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain) // *Water Research*. 2002. Vol. 36, Issue 16. P. 3989–4000.
26. Bauer M., Eichinger L., Elsass P. et al. Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the Southern Upper Rhine Graben // *Int. Journal Earth Sci. (Geol Rundsch)* 94. P. 565–579.
27. Durand S., Chabaux F., Rihs S., Düringer P., Elsass P. U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters: Example of the Upper Rhine hydrosystem // *Chemical Geology*. 2005. 220 (1-2). P. 1–19.
28. Lucas Y., Schmitt A. D., Chabaux F., Clément A., Fritz B., Elsass P., Durand S. Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France) // *Applied Geochemistry*. 2010. 25 (11). P. 1644–1663.
29. Siefert B., Büchel G., Lebküchner-Neugebauer J. Potash mining waste pile Sollstedt (Thuringia): Investigations of the spreading of waste solutes in the Roethian Karst // *Grundwasser*. 2006. 11 (2). P. 99–110.
30. Бачурин Б. А. Геохимическая трансформация отходов горного производства // *Минералогия техногенеза: матер. науч. семинара. Миасс, 2007. С. 177–188.*
31. Перельман А. И. *Геохимия природных вод*. М.: Наука, 1982. 154 с.
32. Babel M., Schreiber B. C. *Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater* // *Treatise on Geochemistry*. Second edition / Ed. by Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. Oxford: Elsevier, 2014. P. 483–560.

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2017 г.

Regularities of the chemical composition of technogenic transformation which groundwater undergoes in the areas of the potash deposits development

Pavel Andreevich Belkin,
pashabelkin@mail.ru
Valeriy Nikolaevich Kataev,
kataev@psu.ru

Perm State University
Perm', Russia

The urgency of the work. Potash salts are an important and needed resource. Its development is steadily increasing in view of the sufficient level of security and the growing need for the world economy. Production and processing of potassic salts lead to changes in the chemical composition of various components of the natural environment in the areas of deposits. In particular, these changes are typical for the aquatic component of ecosystems, which include groundwater zones of active water exchange.

The purpose of the work is to determine a set of chemical tracer elements of the potash industry impact on the composition of the underground waters in the active water exchange zone. The characteristic of the sources of these elements in the aquatic environment is also the purpose of the present study.

Research methodology. This paper summarizes data on the largest potash deposits in the world. The peculiarities of their genesis, methods of mining of ore deposits and their enrichment are described here. The work gives characteristics of the chemical composition of ores potash deposits, and waste potash production. It also gives the results of hydrochemical studies of groundwater in different regions of the extraction of potassium.

Results. The analysis showed that the largest potash deposits in the world were characterized by a predominance of chloride salts. The main mineral component of the developed potash deposits in most cases is sylvite, carnallite and a group of sulphate minerals play a subordinate role. The predominant number of industrially developed potash ores is deposits of solid minerals of salts, which are produced by the mine method. Enrichment technologies are, in fact, represented by the two main methods: flotation method and chemical method.

Summary. As a result of research, the complex of the chemical elements defining the direction of transformation of chemical composition of underground waters was allocated. This complex is divided into leading (Cl, Na, K) and secondary (S, Ca, Mg) macro components of salts subject to their role in the formation of potash ore composition, the ability to water migration and the danger to humans. The micro components of salts (halogen, alkaline and alkaline earth metals), as well as accessory micro components of salts (heavy metals, semi-metals and non-metals) are among these components.

Keywords: groundwater; chemical composition; deposits of potassium salts; technogenesis; industrial waste; geochemical indicators.

REFERENCES

- Ivanov A. A., Voronova M. L. 1972, *Galogennyye formatsii* [Halogen formations], Moscow, 328 p.
- Rauche H. 2015, *Die Kaliindustrie im 21. Jahrhundert*. Berlin, Heidelberg, 580 p.
- 2007, *Metodicheskiye rekomendatsii po primeneniyu Klassifikatsii zapasov mestorozhdeniy i prognoznykh resursov tverdykh poleznykh iskopayemykh. Soli* [Methodical recommendations on applying the Classification of reserves of fields and forecast resources of firm minerals. Salts]. Moscow, 47p.
- Bayandina E. A., Kudryashov A. I. 2015, *Nerastvorimyy ostatok Verkhnekamskogo mestorozhdeniya* [The insoluble residue of the Verkhnekamskoye Deposit]. Perm', 102 p.
- Teterina N. N., Sabirov R. H., Skvirsky L. Ya. and others. 2002, *Tekhnologiya flotatsionnogo obogashcheniya kaliynykh rud. Pod red. N. N. Teterinoy* [The Technology of flotation beneficiation of potash ore. Ed. by N. Teterina]. Perm', 484 p.
- Strakhov N. M. 1962, *Osnovy teorii litogeneza* [Fundamentals of the theory of lithogenesis]. Vol. 3. Moscow, 552 p.
- Korenevsky S. M. 1973, *Kompleks poleznykh iskopayemykh galogennykh formatsiy* [A complex of minerals of the halogen formations]. Moscow, 300 p.
- Garrett D. E. 1996, *Potash: deposits, processing, properties and uses*. London, 374 p.
- Bachurin B. A. 2006, *Ekologicheskiye problemy gornopromyshlennykh rayonov Permskogo kraja* [Ecological problems of mining regions in the Perm Krai]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], no. 4, pp. 32–35.
- Kudryashov A. I. 2013, *Verkhnekamskoye mestorozhdeniye soley. 2-e izd.* [Verkhnekamskoye deposit of salts. 2nd ed.]. Moscow, 368 p.
- Permyakov R. S., Kovalev O. V., Pinsky V. L. and others. 1986, *Spravochnik po razrabotke solyanykh mestorozhdeniy* [A Guide to the development of salt deposits]. Moscow, 212 p.
- Bel'tyukov G. V. 2000, *Karstovyye i gipergennyye protsessy v evaporitakh: dis. ... d-ra geol.-mineral. nauk* [Karst and hypergenic processes in evaporites: Dissertation of the Doctor of geological and mineralogical sciences]. Perm', 337 p.
- Bachurin B. A., Murzayev V. M., Odintsova T. A. 1998, *Ekologo-geokhimicheskaya kharakteristika otkhodov kaliynogo proizvodstva* [Ecological and geochemical characterization of waste of potash production]. *Gornyye nauki na rubezhe XXI veka: materialy Mezhdunar. konf.* [Mining science at the turn of the 21st century: proceedings of the International Conference]. Ekaterinburg, pp. 408–417.
- Tyutyunova F. I. 1987, *Gidrogeokhimiya tekhnogeneza* [Hydrogeochemistry of technogenesis]. Moscow, 335 p.
- Gol'dberg V. M., Gazda S. 1984, *Gidrogeologicheskiye osnovy okhrany podzemnykh vod ot zagryazneniya* [Hydrogeological basis for protecting groundwater against pollution]. Moscow, 262 p.
- Mironenko V. A., Molsky E. V., Rumynin V. G. 1988, *Izucheniye zagryazneniya podzemnykh vod v gornodobyvayushchikh rayonakh* [A study of groundwater pollution in mining areas]. Leningrad, 279 p.
- Gorbunova K. A., Maximovich N. G., Andreychuk V. N. 1990, *Tekhnogennoye vozdeystviye na geologicheskuyu sredu Permskoy oblasti: preprint* [Technogenic impact on the geological environment of Perm region: Preprint]. Sverdlovsk, 44 p.
- Belkin P. A. 2016, *Rezultaty izucheniya vliyaniya ionoobmennyykh protsessov na sostav podzemnykh vod Verkhnekamskogo mestorozhdeniya soley* [The results of studying the influence of ion exchange processes on the composition of the groundwater of salts in the Verkhnekamskoye deposit]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr: trudy XX mezhdunar. simpoz. im. akad. M. A. Usova studentov i molodykh uchenykh* [Problems of Geology and exploitation of mineral resources: proceedings of the 20th International Symposium named after Academician M. A. Usov, for students and young scientists], vol. 1. Tomsk, pp. 626–628.
- Belkin P. A., Menshikova E. A., Kataev V. N. 2016, Influence of ion exchange processes on the composition of the groundwater from the Upper Kama potash salt deposit. *SGEM2016 Conference Proceedings*, book 3, vol. 3, pp. 173–180. DOI: 10.5593/SGEM2016/HB33/S02.022.
- Khayrulina E. A., Maximovich N. G. 2012, *Vliyaniye stokov soleotvala kaliynogo predpriyatiya na khimizm prioverkhnostnoy gidrosfery*

- [Influence of effluents of the potassic salt enterprises on the chemistry of the near-surface hydrosphere]. *Geokhimiya landshaftov i geografiya pochv: doklady Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii* [Geochemistry of landscapes and geography of soils: Proceedings of the all-Russia scientific conference]. Moscow, pp. 340–342.
21. Khayrulina E. A. 2014, *Tekhnogennaya transformatsiya landshaftno-geokhimicheskikh protsessov v rayone dobychi kaliyno-magniyevykh soley* [Technogenic transformation of landscape-geochemical processes in the area of potassium-magnesium salts extraction]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and applied ecology], no. 3, pp. 41–45.
 22. Khayrulina E. A., Maximovich N. G. 2017, *Vliyaniye shlamokhranilishcha s solesoderzhashchimi otkhodami na pripoverkhnostnyuyu gidrosferu* [Influence of sludge storage with salt-containing wastes on surface hydrosphere]. *Geoekologicheskaya bezopasnost' razrabotki mestorozhdeniy poleznykh iskopayemykh. Sergeevskiyey chteniya* [Geo-ecological safety of mineral deposits development. Sergeyev readings], vol. 19. Moscow, pp. 429–434.
 23. Shchukova I. V., Ushakova E. S. 2012, *Podzemnyye vody Solikamskoy gradopromyshlennoy aglomeratsii* [Groundwater of Solikamsk urban industrial agglomeration]. *Internet-vestnik VolgGASU* [Scientific and technical multi-topic Internet journal of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering], no. 2 (22).
 24. Shchukova I. V. 2014, *Sovremennoye sostoyaniye podzemnykh vod rayona razvitiya solyanogo karsta na territorii Permskogo kraya* [Current state of groundwater in the area of development of the salt karst in the Perm Krai]. *Sovremennyye naukoemykiye tekhnologii* [Modern high technologies], no. 12-1, pp. 37–42.
 25. Otero N., Soler A. 2002, Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain). *Water Research*, vol. 36, issue 16, pp. 3989–4000.
 26. Bauer M., Eichinger L., Elsass P. et al. Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the Southern Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences. Geologische Rundschau*, 94, pp. 565–579.
 27. Durand S., Chabaux F., Rihs S., Düringer P., Elsass P. 2005, U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters: Example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chemical Geology*, 220 (1–2), pp. 1–19.
 28. Lucas Y., Schmitt A. D., Chabaux F., Clément A., Fritz B., Elsass P., Durand S. 2010, Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Applied Geochemistry*, 25 (11), pp. 1644–1663.
 29. Siefert B., Büchel G., Lebküchner-Neugebauer J. 2006, Potash mining waste pile Sollstedt (Thuringia): Investigations of the spreading of waste solutes in the Roethian Karst. *Grundwasser*, 11 (2), pp. 99–110.
 30. Bachurin B. A. 2007, *Geokhimicheskaya transformatsiya otkhodov gornogo proizvodstva* [Geochemical transformation of mining waste] *Mineralogiya tekhnogeneza–2017: materialy nauchnogo seminaru* [Mineralogy of technogenesis: materials of scientific workshop]. Miass, pp. 177–188.
 31. Perelman A. I. 1982, *Geokhimiya prirodnykh vod* [Geochemistry of natural waters]. Moscow, 154 p.
 32. Babel M., Schreiber B. C. 2014, *Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater*. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Ed. by Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. Oxford, pp. 483–560.

The article was received on December 8, 2017