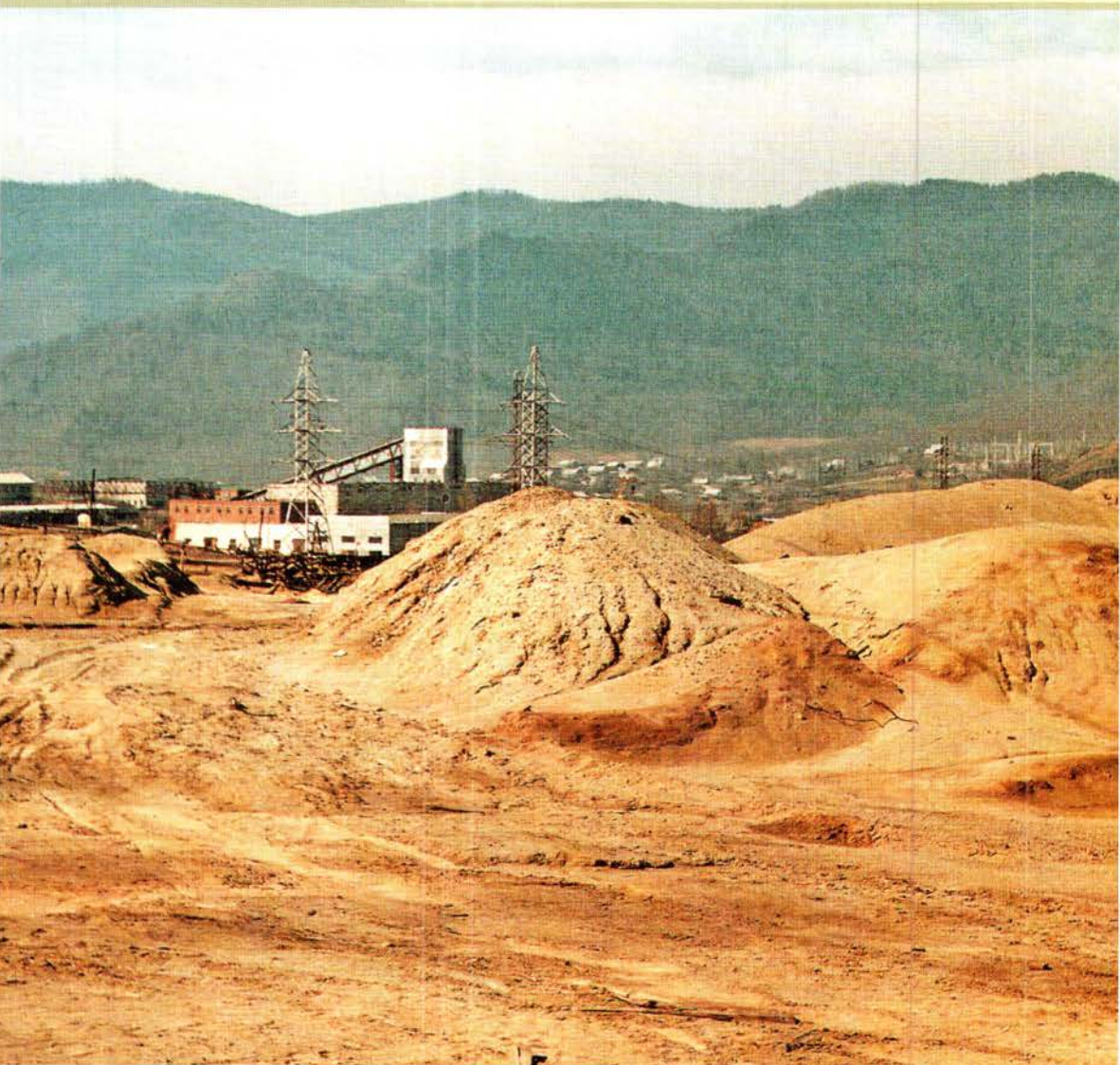


**С. Б. Бортникова
О. Л. Гаськова
Е. П. Бессонова**

ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
SIBERIAN BRANCH
INSTITUTE OF GEOLOGY AND MINERALOGY

S.B. Bortnikova, O.L. Gaskova, and E.P. Bessonova

GEOCHEMISTRY OF TECHNOGENIC SYSTEMS

Edited by G.N. Anoshin

NOVOSIBIRSK
ACADEMIC PUBLISHING HOUSE "GEO"
2006

С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова

ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук *Г.Н. Аношин*

НОВОСИБИРСК
АКАДЕМИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГЕО"
2006

УДК 504.4.054
ББК 26.30
Б 836

Бортникова С.Б. Геохимия техногенных систем / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова ; отв. ред. Г.Н. Аношин ; Ин-т геологии и минералогии СО РАН. – Новосибирск : Академическое изд-во “Гео”, 2006. – 169 с. – ISBN 5-9747-0018-X.

Дано систематическое описание техногенных систем – складированных отходов обогащения сульфидных руд. На примере хранилищ разного минерального состава рассмотрены закономерности поведения тяжелых металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) при окислительном растворении вещества складированных отходов, выявлена структурная вертикальная зональность техногенных тел, определены основные геохимические барьеры, осаждающие тяжелые металлы. На основе изучения минерального состава (первичных и вторичных минералов) построена парагенетическая схема последовательности отложения вновь образованных фаз, оценены физико-химические параметры среды, при которых способны формироваться различные ассоциации минералов. Внешние связи техногенных систем с окружающими территориями рассмотрены при изучении водной миграции с дренажными потоками. Приведены результаты лабораторных, натуральных и численных экспериментов, на основании которых предложена оптимальная схема хранилищ подобного типа.

Для геохимиков, геоэкологов, гидрогеохимиков, преподавателей и студентов вузов.

Рецензенты:

д-р геол.-мин. наук *В.П. Ковалев*, д-р геол.-мин. наук *А.М. Плюснин*

Bortnikova S.B. Geochemistry of technogenic systems / S.B. Bortnikova, O.L. Gaskova, and E.P. Bessonova ; ed. G.N. Anoshin ; Institute of Geology and Mineralogy SB RAS. – Novosibirsk : Academic Publishing House “Geo”, 2006. – 169 p. – ISBN 5-9747-0018-X.

A systematic description of technogenic systems – tailing impoundments of sulfide ores – is given. By the example of tailing impoundments of different mineral compositions, the regularities of heavy-metal (Zn, Pb, Cu, Cd) release during of stored-waste oxidation are considered, the structural vertical zoning of technogenic bodies is revealed, and the main geochemical barriers at which heavy metals precipitate are determined. Based on the studied mineral composition (primary and secondary minerals), a paragenetic scheme for the sequence of surface-phase deposition is considered, and the physicochemical parameters of the environment favoring the formation of various mineral assemblages are estimated. The external relations of technogenic systems with the environment are illustrated by research into their substance migration with drainage flows. Results of laboratory, natural, and numerical experiments are presented, which served as a basis for constructing an optimal scheme of such waste storages.

The book is intended for geochemists, geocologists, hydrogeochemists, and college teachers and students.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,
проект № 06-05-78040д



© Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П., 2006

© ИГМ СО РАН, 2006

© Академическое издательство „Гео“, 2006

ISBN 5-9747-0018-X

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема влияния складированных отходов горнорудной промышленности на окружающую среду и человека была сформулирована несколько десятилетий назад. По мере детального изучения процессов, происходящих в пределах искусственных геологических (техногенных) объектов, и внешних связей последних с природными компонентами: атмосферой, реками, внутренними водоемами, почвами и т. д., это влияние воспринимается как реальная опасность. Актуальность исследования взаимодействия техногенной и природной систем обусловлена необходимостью составления ближайшего и долгосрочного прогнозов состояния окружающей среды в условиях повышенной антропогенной нагрузки. Правильность и надежность эколого-геохимического прогноза зависит от комплексности изучения специфических особенностей конкретных объектов, локализующихся в различных геологических условиях.

Потенциально любая промышленная технология содержит угрозу здоровью человека и экологии, но безопасна, пока вредные воздействия не превышают пределов, установленных нормой. Отходы горнодобывающей и металлургической промышленности, считающиеся низкотоксичными, до настоящего времени складировались и хранятся в различных накопителях, зачастую без соблюдения соответствующих экологических норм и требований. Постоянно возрастающие объемы складированных отходов формируют новые техногенные ландшафты. С ростом высоты отвалов и терриконов, с увеличением площади осушенных территорий они становятся все более интенсивными источниками пылеобразования и дренажных стоков, содержащих металлы, мышьяк и другие токсичные элементы. К сожалению, не учитывается долговременность действия таких источников. В результате почва, подземные и поверхностные воды многих регионов подвержены интенсивному загрязнению в течение десятков лет, усиливаемому в период паводков и других разрушающих событий.

В монографии рассматриваются искусственные геологические объекты, которые по типу складирования относятся к насыпным отвалам, хранящимся выше уровня грунтовых вод. В основном это богатые рудными минералами хвостохранилища обогатительных комбинатов и заводов, прекративших свое существование в силу ряда причин: насыпные отвалы сульфидного промпродукта Джидинского вольфрам-молибденового комбината (г. Закаменск, Республика Бурятия), кеков цианирования сульфидного флотоконцентрата Бериккульского золотоизвлекательного завода (пос. Бериккуль, Кемеровская область), клинкеров Беловского цинкового завода (г. Белово, Кемеровская область), отходы Комсомольского золотоизвлекательного завода (пос. Комсомольск, Кемеровская область), Салаирского гор-

но-обогачительного комбината (г. Салаир), Хову-Аксинского комбината (Республика Тыва), Карабашской обогащительной фабрики (г. Карабаш, Челябинская область). Эти техногенные системы находятся в различных географических условиях, от Урала до Восточной Сибири, но изучались по единой методологии, опробованной ранее при исследовании другого типа объектов – техногенных озер, в которые превращаются законсервированные гидроотвалы обогащительных фабрик [Бортникова и др., 2003]. Разнообразный вещественный состав хранилищ обуславливает широкий спектр элементов, вовлеченных в геохимические циклы при окислении и трансформации вещества.

Для обоснования необходимости дополнительных мер по уменьшению вредного влияния техногенных объектов необходим анализ большого объема данных об их воздействии на все компоненты окружающей среды. Неслучайно одним из ключевых моментов авторы считают комплексность проведенного исследования с использованием геохимических, минералогических, физико-химических методов изучения вещества. Его результаты могут, в первую очередь, стать основой прогноза развития ситуации на ближайший и удаленный срок и оказаться полезными при создании новых объектов захоронения отходов подобного типа. Надеемся, что информационно-аналитические данные по конкретным объектам будут также способствовать экологической грамотности населения, которое вынуждено жить в непосредственной близости от них.

В монографии рассматриваются вопросы, ранее не имевшие широкого обсуждения в литературе, в первую очередь это касается взаимодействия в системе “твердые отходы – поровые растворы”. Подробный анализ фактической информации, по сути, является вводной частью к основному разделу работы – изложению научных принципов управления активными процессами окисления и растворения сульфидных отходов. Для понимания механизмов и оценки количественных характеристик миграции металлов, как внутри техногенных тел, так и за их пределами, авторами была проведена комплексная работа, сочетающая лабораторные, натурные и численные эксперименты, описывающие закономерности взаимодействия “твердое – раствор” применительно к техногенным системам. В экспериментах использовалось вещество отходов Беловского цинкового завода и Карабашской обогащительной фабрики, являющихся крайними членами в ряду возрастания опасности подобных объектов, и Хову-Аксинских хранилищ, уникальных по составу.

На основе полевого и лабораторного изучения насыпных отвалов охарактеризован их минеральный состав: первичные минералы и вновь образованные фазы. Рассмотрены геохимические особенности распределения элементов по вертикали, подвижных форм основных металлов. Информация по вертикальному строению изученных хранилищ с учетом распределения элементов между жидкой и твердой фазами позволила осветить вопросы физико-химических закономерностей трансформации вещества, сделать заключение об интенсивности гипергенных процессов, а на этой основе – дать прогноз развития техногенных систем в будущем. Вещественная и геохимическая зональность техногенных тел обусловлена главным образом наличием геохимических барьеров, способных осаждать и сорбировать различные формы элементов. В работе дана их подробная характеристика с описанием парагенетической последовательности отложения минералов и их ассоциа-

ций в зависимости от изменения физико-химических параметров среды (рН–Еh-параметров). Проблема осаждения токсикантов на различных барьерах вряд ли будет разрешена в ближайшем будущем, но результаты экспериментов и разработанная авторами схема оптимального складирования отходов позволяют продвигаться на этом пути. Внешнее влияние насыпных отвалов рассмотрено при изучении дренажных потоков, выносящих металлы в растворенном виде. Особенности дренажных потоков, вытекающих как из затопленных, так и из осушенных хранилищ, недостаточно изучены, этому вопросу в монографии уделяется особое внимание. При описании как твердого вещества, так и растворов наряду с изменением валовых концентраций элементов подробно рассматриваются их различные формы нахождения. Для твердого вещества – водорастворимые и обменные формы, извлекаемые водной и слабокислой вытяжками соответственно, для растворов – различные комплексные соединения, определяемые с помощью физико-химического моделирования. Высокая кислотопродуцирующая способность окисленного сульфидного вещества определяет возможность миграции металлов в экстремальном количестве.

Наиболее важной особенностью своего исследования авторы считают то, что акцент сделан на сравнении выводов, полученных на основе природных геохимических данных по распределению токсичных элементов как в теле складированных отходов, так и в компонентах окружающей среды, и предсказанных с помощью количественного термодинамического моделирования конкретных ситуаций.

Авторы благодарят коллектив лаборатории геохимии техногенеза ИГМ СО РАН: кандидатов геол.-мин. наук А.А. Айриянца, Н.В. Сиденко, Е.В. Лазареву, Е.И. Хожину, Л.П. Мазеину, А.А. Богуш, бывших аспирантов Д.Ю. Бессонова, П.В. Герасимова, принимавших активное участие на различных этапах полевых и лабораторных исследований. Авторы признательны канд. геол.-мин. наук А.Я. Шевко и м.н.с. Н.В. Юркевич за помощь в постановке натуральных экспериментов и обработке их результатов. Мы получили содействие при полевых работах на Салаирском рудном поле Д.И. Портянкикова и М.Ю. Вардашкина, на Джидинском месторождении – ст.н.с. БурГИН, канд. геол.-мин. наук Ю.П. Ходановича, на Хову-Аксинском комбинате – Л.А. Карповой. Аналитическая часть работы была выполнена при активном участии ведущих инженеров Н.В. Андросовой, В.И. Ильиной, Ю.П. Колмогорова, С.В. Летова, В.Н. Столповской, Н.А. Яковлевой, Л.Б. Трофимовой, кандидатов геол.-мин. наук В.Г. Цимбалист, Н.А. Пальчик, кандидатов техн. наук Л.Н. Поспеловой, Т.Н. Григорьевой. Нам хочется отметить высокую квалификацию, профессионализм и большой научный энтузиазм коллег, участвовавших в совместных экспериментах, – кандидатов хим. наук О.В. Шуваевой и Б.С. Смолякова (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН) и канд. биол. наук С.Г. Вепрева (ИЦГ СО РАН). Особую благодарность авторы выражают докторам геол.-мин. наук, профессорам А.С. Лапухову и Г.Р. Колонину за плодотворные дискуссии, советы и рекомендации по теме исследований.

Исследования были проведены при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 97-05-65181, 01-05-65294, 04-05-64076, 06-05-64528, издание монографии осуществлено благодаря гранту 06-05-78040д.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия проблема загрязнения природных систем токсичными компонентами техногенного происхождения привлекает все больше внимания в силу нарастающего влияния их источников на окружающую среду и, через трофические цепи, на организм человека. Одно из следствий развития горнодобывающей и металлургической промышленности – загрязнение природных поверхностных и грунтовых вод, почв рудничными водами, дренажными потоками с отвалов и хвостохранилищ, жидкими металлургическими стоками, мигрирующими пылевыми и аэрозольными ореолами даже в районах, удаленных от областей локализации техногенных объектов. Защита среды обитания от последствий деятельности человека является предметом экологической геохимии, приобретающей первостепенное значение среди наук о Земле.

Период бесконтрольного складирования отходов обогащения руд закончился в 70-х годах XX в., когда обнаружился значительный уровень загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и другими токсичными компонентами вследствие их миграции из хранилищ [Borman, Watson, 1976; Blair et al., 1980; Smith, 1980]. Оказалось, что основные пути распространения вредных веществ из складированных отходов – водный перенос. При исследовании загрязнения природных ландшафтов разделение путей поступления токсикантов от очага загрязнения в почвы, воды, донные осадки является ключевым моментом, но в работе [Shotyk, 1995] прямо указывается на трудность идентификации атмосферного либо гидросферного привноса. Позже были выявлены геохимические закономерности миграции токсичных компонентов в зависимости от способа хранения отходов (хвостохранилища насыпного или затопленного типа) и их минерального состава [Forstner, 1989; Blowes, Jambor, 1990; Blowes et al., 1991; Horowitz et al., 1995].

Исследования процессов распространения токсикантов вначале были разделены на два основных направления: минералого-геохимическое изучение изменения вещества в складированных отходах и выявление закономерностей миграции и осаждения металлов в природных средах. Основой изучения техногенных тел (или месторождений) послужили классические представления о процессах гипергенного изменения сульфидных рудных тел [Смирнов, 1951; Яхонтова, Грудев, 1978; Mann, 1983], поскольку существует видимая аналогия в закономерностях и особенностях трансформации вещества сульфидных отходов и природных зон окисления [Dubrovsky et al., 1984]. Принципиальное сходство с зонами окисления месторождений, однако, не давало ответы на многие вопросы, а получаемая фактическая информация вскрывала все более широкий круг неясных проблем. Возможно, это явилось причиной бурного развития метода физико-химического моделирования процессов “современного” техногенеза для создания многопараметрических термодинамических и кинетических прогнозных моделей [Nordstrom et

al., 1979; Davis, Ritchie, 1986a, b, 1987; Емлин, 1991; Stromberg, Banwart, 1994; Wunderly et al., 1995; Yelpatyevsky, 1995; Чесноков, Бушмакин, 1995; Удачин, Ершов, 1996; Paktunc, 1998; Колонин и др., 1999; Salmon, Malmstrom, 2004].

Реферативный обзор работ последних десятилетий показал, что факторы, влияющие на развитие процессов химического выветривания вещества хвостохранилищ насыпного типа, исследованию которых посвящена данная работа, можно разделить на внутренние и внешние. Внутренние факторы: состав, количество и распределение рудных минералов, тип вмещающих пород и жильных минералов, степень измельчения вещества, обуславливающая пористость, проницаемость и водонасыщенность, технологический метод извлечения полезных компонентов руд (флотация, цианирование, гидрометаллургическое обогащение). Внешние факторы: климат, количество осадков, гидрогеологическая ситуация, объем отходов, эффективность предварительной изоляции и предпринятые меры последующей ремедиации. Во всем мире подобные объекты, занимая сравнительно небольшие территории, наносят значительный вред экологии, поскольку содержат высокие концентрации рудных минералов, в основном сульфидов. Проблема окисления сульфидов и связанных с ним процессов формирования кислых стоков является важнейшим направлением исследований в течение последних 45 лет [Sato, 1960; Bryner et al., 1967; Nordstrom et al., 1979; Moses et al., 1987; Jambor, Blowes, 1994, 1998; Nordstrom, Alpers, 1999a; Paktunc, 1999 и ссылки в них]. В западной литературе кислый дренаж обозначен аббревиатурами ARD (acid rock drainage) и AMD (acid mine drainage).

Среди множества сульфидов при образовании кислых вод главную роль играют пирит, пирротин и арсенопирит. Сфалерит и галенит не являются непосредственными поставщиками кислых растворов при окислении кислородом атмосферы, но это основные источники появления тяжелых металлов в окружающей среде промышленных районов. Цинк токсичен только при значительных концентрациях в растворе, но сфалерит часто содержит высокие количества Cd (до 2,5 %) и Tl (до 1 %), которые более опасны. Процессы окисления, растворения, перераспределения вещества в сульфидных хвостохранилищах, изучаемых известными коллективами канадских геохимиков [Blowes et al., 1991; De Vos et al., 1995], приводят к четкой зональности внутри техногенных тел, появляющейся со временем. Образование плотных вторичных слоев, состоящих из гидроксидов железа и алюминия, сульфатов типа мелантерита или ярозита, является наглядным примером формирования геохимических барьеров как реакции природных систем на вторжение техногенных факторов. Стадийности образования гидроксидов и сульфатов железа посвящено большое число работ, наиболее детальная из которых вышла еще 25 лет назад [Bladh, 1982]. Современный обзор состояния проблемы дан в публикации [Nordstrom, Alpers, 1999b]. В этом же русле развиваются тонкие исследования минералогии вторичных соединений, имеющих существенные отличия от природных зон окисления [Kucha et al., 1996; Paktunc et al., 1998; Giere et al., 2003], в сочетании с экспериментами по кинетике выщелачивания металлов и мышьяка [Paktunc et al., 1998].

Самой цитируемой за последние 10 лет работой по кинетике окисления сульфидов является статья [Rimstidt et al., 1994]. Авторы изучили в одних и тех же кон-

тролируемых условиях скорости растворения целого ряда минералов при температурах до 60 °С, кинетические уравнения реакций для которых оказались различными. К сожалению, в резко неравновесных с окружающей средой техногенных телах кроме скорости, присущей собственно минералу и обусловленной его кристаллохимическими свойствами, удельной площадью реакционной поверхности и т. д., существует “кажущаяся” скорость, являющаяся функцией многих параметров, в том числе таких, как скорость потока дренирующих растворов, колеблющийся уровень грунтовых вод (соотношение зон просачивания, истечения и застойных вод), температурный градиент климатических зон, присутствие бактерий, органических остатков. Поэтому сочетание в процессе исследования двух методологических подходов, опирающихся на данные детального минералого-геохимического описания конкретного объекта и оценку направления развития процесса в зависимости от наиболее важных параметров, является неременным условием создания долговременного прогноза экогеохимической ситуации в любом регионе [Бортникова, 2001; Гаськова, 2005].

Использование методик ступенчатого выщелачивания, разработанных первоначально для исследования состава почв [Tessier et al., 1979] и донных осадков природных водоемов [Maher, 1984; Fanfani et al., 1997], позволяет проводить фактическую оценку форм нахождения токсичных элементов в твердом веществе окисляющихся хвостов, донных осадках и других компонентах техногенной системы. Ранее нами [Бортникова и др., 2003] было установлено, что в донных осадках техногенных озер (бывших гидроотвалах действующих фабрик) тяжелые металлы со временем накапливаются именно в виде подвижных форм (сорбируемых, обменных), легко выщелачиваемых при минимальном изменении физико-химических условий. Учитывая, что идентификация отдельных форм минералов в тонкоизмельченном материале хвостов затруднена, а часто просто невозможна в силу ряда причин, этот геохимический метод видится весьма перспективным. Кроме того, он позволяет вплотную подойти к количественной проверке модельных результатов по сорбции тяжелых металлов и анионов различными видами природных сорбентов.

Теоретические представления об адсорбции и ионном обмене на поверхности минералов интенсивно развиваются как за рубежом, так и в России. Эти представления достаточно подробно изложены, например, в [Sposito, 1984; Mineral-Water... Geochemistry, 1990]. Наиболее обстоятельный, с нашей точки зрения, обзор истории развития теории комплексообразования на поверхности минеральных фаз и конкретизация информации, требующейся для построения моделей, приведены в [Koretsky, 2003]. Ценность этой работы еще и в том, что она обращена именно к геохимикам, занимающимся проблемами окружающей среды, которые возникают как следствие антропогенной деятельности. В ней отмечается, что открытым вопросом остаются методы оценки адсорбционных свойств комплексных природных и загрязненных породно-минеральных субстратов. Существуют два подхода, основанных на 1) определении свойств конкретной породы в определенных условиях (generalized composite methods) и 2) предположении об аддитивности слагающих ее фаз (component additivity approach) [Davis et al., 1998, 2004; Wen et al., 1998], и каждый имеет свои преимущества. В обзоре подчеркнута важная роль учета сорбционных явлений в определении скорости растворения алюмосиликатов,

интерпретации экспериментальных результатов в области, далекой от равновесия, и при приближении к состоянию насыщения, а также при сопоставлении экспериментальных и полевых данных. Процессы сорбции изучались в приложении к различным сорбентам – песчаному [Coston et al., 1995], глинистому, органическому материалу [Warren, Zimmerman, 1994; Frimmel, Huber, 1996] и гидроокислам железа [Tessier et al., 1985; Herr, Gray, 1995], сорбирующим значительное количество металлов [Belzile, Tessier, 1990; Bowel, Bruce, 1995; Manceau, 1995]. Наибольшее влияние на процессы сорбции оказывает изменение pH, в меньшей степени – состав сорбирующего материала [Coston et al., 1995] и формы нахождения металлов в растворе [Kosmulski, 1996], также значимы концентрации неорганических и органических лигандов [Duker et al., 1995; Romkens, 1996].

Определение форм нахождения токсичных элементов в растворе не менее важно, поскольку истинно растворенные металлы и коллоидные соединения, активированные катионы и комплексы обладают разной способностью воздействовать на живые организмы, а сами подвержены в той или иной степени депонированию в компонентах окружающей среды. Например, комплексообразование может как снижать, так и повышать токсичность “свободных” ионов металлов. При соединении ионов меди с гумусовыми веществами происходит резкое (в 500 раз) повышение ее токсичности [Никандров и др., 1988]. Существует множество работ в этом направлении, среди которых мы отметим два фундаментальных издания являющихся базовыми справочниками для исследователей, занимающихся поведением металлов в природных и техногенных системах: В.В. Иванов “Экологическая геохимия элементов” [1994–1996] и J.W. Moore, S. Ramamoorthy “Heavy metals in natural waters” [1984]. Возрастает внимание исследователей к поведению сурьмы в компонентах окружающей среды [Andreae et al., 1983; Ambe, 1987; Ainsworth et al., 1990; Гаськова и др., 2000; Filella et al., 2002a, b], хотя еще совсем недавно загрязняющее влияние этого элемента практически не было изучено. По сравнению с исследованием поведения мышьяка и тяжелых металлов в природных и техногенных системах, изучению сурьмы уделялось гораздо меньше внимания, во многих справочниках по предельно допустимым нормам этот элемент отсутствует.

Исследования взаимодействия биоты и микроэлементов (в том числе тяжелых металлов) в процессе миграции и трансформации форм токсичных компонентов, опираясь на фактические данные о возможности аккумуляции металлов растительностью и живыми организмами, позволяют выявить механизмы и последствия поглощения металлов биологическими сообществами [Cherry, Guthrie, 1977; Израэль, 1984; Иванов, 1994]. Сотрудниками ИНХ СО РАН проведены уникальные натурные эксперименты в мезокосмах, в результате которых был установлен режим биотического канала вывода металлов в донный осадок при поглощении их фитопланктоном [Смоляков, 1994; Смоляков и др., 1995а, б; Белеванцев и др., 2000]. Этому вопросу посвящены и работы канадских ученых, исследовавших окисление вещества хвостохранилищ медных и полиметаллических месторождений [De Vos et al., 1995; Jurjovec et al., 1995]. Установлено, что хемолитотрофные бактерии, находящиеся в отходах горнорудной промышленности, в определенных условиях способствуют увеличению подвижности металлов, а в других случаях – осаждению в виде сульфидов [Kelley, Tuoven, 1988]. Высшие растения также спо-

способны оказывать значительное влияние на концентрацию металлов и форму их нахождения в загрязненных средах, в частности, при выделении органических кислот [Kuiters, Mulder, 1993]. В результате работы обратной проводящей системы растений происходит подкисление ризосферы и увеличение доступности металлов процессам выноса [Larcher, 1994]. Некоторые органические лиганды в ризосфере растений могут образовывать комплексы с цинком [Burckhard et al., 1995]. Сравнительно недавно количественно доказана возможность уменьшения потока тяжелых металлов из хвостохранилищ при использовании метода ревегетации не только за счет физического сдерживания вещества, но и благодаря работе биохимических механизмов, выявлена обратная корреляция между рН почв и содержанием металлов в растениях [Jung, Tornton, 1996]. Установленные закономерности позволили предложить метод очистки техногенных стоков с помощью водной растительности, которая является весьма эффективным аккумулятором токсичных элементов [Beckett et al., 1998]. Способность к аккумуляции в донных отложениях и гидробионтах возрастает в ряду $Pb > Hg > Cu > Zn > Cr > Ni$ [Korpe et al., 1988]. Считаем нужным подчеркнуть один важный момент: помимо непосредственного токсического действия на биоты, тяжелые металлы имеют тенденцию накапливаться в отдельных звеньях цепи “поверхностная вода–иловые растворы–донные осадки–высшие растения–почвы–животный мир–человек”. Это усиливает их долговременную опасность, которая может реализоваться при любом изменении условий существования системы в стационарном состоянии.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводилось на примере нескольких хранилищ высокосульфидных отходов обогащения руд, складированных в виде насыпных отвалов, и частично осушенных хвостохранилищ: Джидинского, Берикольского, Комсомольского, Беловского, Талмовские Пески, Хову-Аксинского, Карабашского (рис. 1.1). Они различаются по минеральному составу, геохимической специализации, способу переработки руд и условиями хранения отходов, что оказывает существенное влияние на процессы преобразования вещества – окисление сульфидной составляющей, переход металлов в растворы, их миграцию с водными потоками.

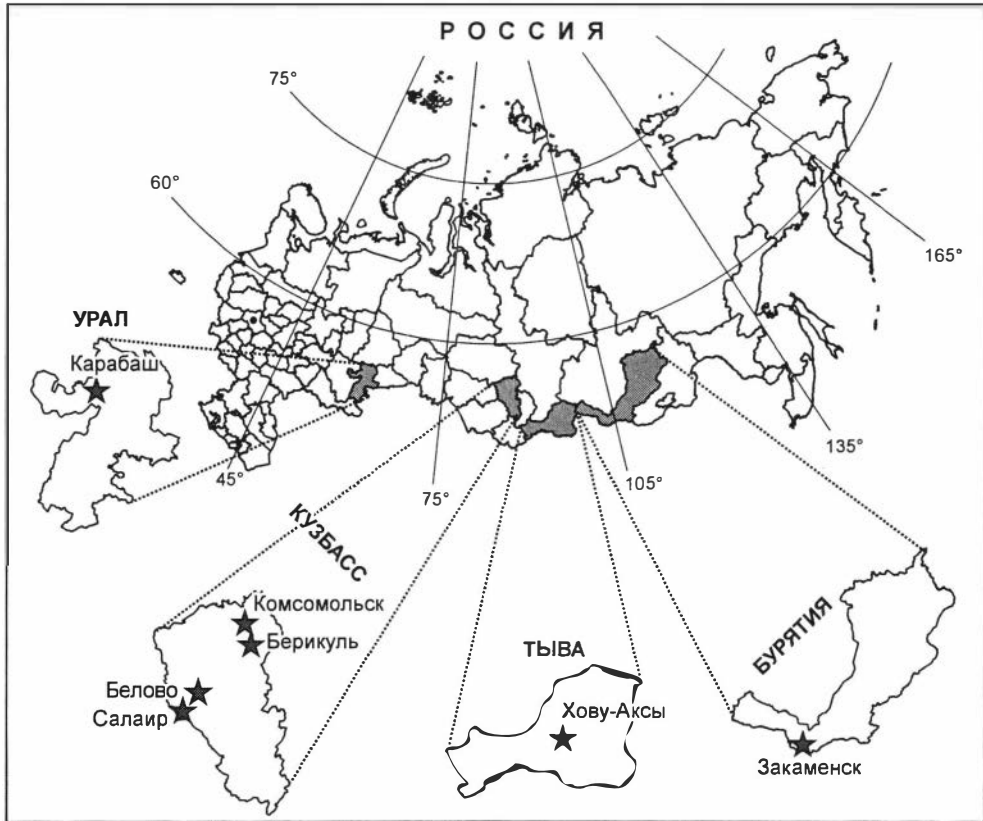


Рис. 1.1. Географическое расположение объектов исследования.

1.1. Джидинский отвал сульфидного промпродукта

Джидинское рудное поле находится в Закаменском районе Республики Бурятия. Оно расположено в северных отрогах Джидинского хребта, на водоразделе притоков р. Джиды – Модонкуль и Маргын-Шено [Повилайтис, 1960]. Отработка месторождения началась в 1934 г. На Джидинском вольфрам-молибденовом комбинате (ДВМК) обогащались вольфрамовые руды из Инкурского штоковеркового и Холтосонского жильного месторождений. В 1996 г. комбинат был остановлен. При переработке инкурских и холтосонских руд, несмотря на их многокомпонентный состав, в товарный продукт извлекался только вольфрамовый концентрат. Обогащение проводилось на винтовых сепараторах. Сульфиды отделялись от вольфрамового концентрата флотогравитационным методом на последней стадии переработки и складировались рядом с обогатительной фабрикой. С 1980-х гг. сульфидный промпродукт смешивался с породными отходами вольфрамового обогащения на обогатительной фабрике и гидротранспортом подавался в наливное хвостохранилище.

Сульфидный спецотвал расположен в черте г. Закаменска, между жилыми кварталами города и обогатительной фабрикой. За 1947–1972 гг. было накоплено около 50 тыс. т сульфидного промпродукта, который хранится в виде куч высотой до 3 м на поверхности более ранних породных отвалов, занимая площадь 140 × 300 м (рис. 1.2). Сульфидные отвалы расположены выше уровня грунтовых вод, но подвержены постоянному воздействию осадков и сезонных потоков. Даже в засушливый период обводненность материала глубже 10–15 см от дневной поверхности существенно не изменяется. Результаты поверхностного опробования показывают высокие содержание металлов в отвале (табл. 1.1).



Рис. 1.2. Общий вид Джидинского насыпного отвала.

Таблица 1.1

**Содержания и ресурсы металлов в сульфидном промпродукте
Джидинского вольфрам-молибденового комбината**

Источник	Содержания металлов					Ресурсы				
	Au, г/т	Ag, г/т	Pb, %	Zn, %	Cu, %	Au, кг	Ag, т	Pb, т	Zn, т	Cu, т
Архивные данные ДВМК	3.3	411	3.5	Н. д.	Н. д.	165	20.5	1750	Н. д.	Н. д.
Результаты поверхностного опробования	1.06	159.8	1.98	0.88	0.89	53	8.0	990	440	445

Примечание. Здесь и далее н. д. – нет данных.

Средние содержания золота, серебра и свинца по данным опробования и архивным материалам ДВМК различаются в 2–3 раза. Возможно, это объясняется тем, что за 50 лет хранения произошло механическое разубоживание вещества сульфидного промпродукта породными отвалами, что хорошо видно при изучении вещества вертикальных разрезов. Авторы допускают значительную степень химического растворения и выноса металлов за пределы насыпных куч. В любом случае, если запасы ценных компонентов, накопленных в отвале, ранее заслуживали внимания в качестве источника разработки [Айриянц, 1999], за последние 10 лет ветровая эрозия и водный размыв привели к рассеиванию материала отвала, и их содержания значительно снизились.

Результатом механогенеза и современных гипергенных процессов, происходящих в теле насыпных куч Джидинского спецотвала, является дифференциация материала, выраженная в субпараллельной слоистости (мощность слоев колеблется от 1–2 до 50 см). В вертикальном разрезе эти слои визуальнo имеют различную окраску (от темно-охристого до серовато-зеленого) и гранулометрический состав. Данные ситового анализа слоев вертикального разреза № 2 представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Гранулометрический анализ проб вертикального разреза № 2 Джидинского отвала, %

Проба	+ 1.0	1.0–0.5	0.5–0.25	0.25–0.16	0.16–0.09	0.09–0.05	–0.05 мм	Глубина, см
Д-1	11	9	19	14	23	17	7	5
Д-2	19	12	25	15	17	9	3	18
Д-3	9	3	6	5	22	34	20	22
Д-4	1	3	5	2	5	55	29	30
Д-5	5	4	9	17	38	20	7	45
Д-6	9	6	17	20	32	14	3	55
Д-7	37	10	20	10	14	7	2	65
Д-8	57	11	14	5	9	5	0	73
Д-9	36	12	18	11	15	6	2	78
Д-10	19	8	15	12	27	14	4	100
Д-11	27	13	23	13	16	7	1	120
Д-12	44	15	19	9	10	3	0	160
Д-13	8	10	27	18	22	11	4	170
Д-14	58	15	18	4	2	2	1	175
Д-15	53	19	20	4	2	1	1	185

Примечание. Пробы Д-14 и Д-15 – вещество подстилающих породных отвалов.

Гранулометрический анализ вертикальной слоистости показывает некоторые вариации состава отвала, которые, вероятно, обусловлены как первичной неоднородностью материала (загрязненность слоев более крупнозернистым породным материалом во время механического складирования), так и вторичными процессами механогенеза за счет естественной сортировки дренирующими потоками. В большинстве случаев вещество сульфидного спецотвала представлено крупно-, среднезернистым песчаным материалом со средним содержанием класса +0.5 мм свыше 30 %.

1.2. Бериккульский отвал кеков цианирования сульфидного флотоконцентрата

Кеки цианирования являются отходами Бериккульского золотоизвлекательного завода (БЗЗ, пос. Новый Бериккуль, Тисульский район, Кемеровская область), где перерабатывались главным образом руды Старо-Бериккульского месторождения (табл. 1.3). Это одно из наиболее значительных месторождений в Мариинской тайге, входящее в состав Бериккульского рудного поля, которое находится на западном контакте Дудетского гранитоидного полутона.

Руды перерабатывались в следующей последовательности: доставка руды – грохочение – дробление – отделение фракции +0.25 мм в барабанном грохоте – измельчение с отсадочной машиной – обогащение остаточного концентрата – коллективная флотация сульфидов и золота – контроль хвостов флотации на концентрационном столе – доизмельчение – щелочная агитация и сгущение – двухстадийное цианирование флотоконцентрата в пневмомеханических агитаторах – сгущение процианированного концентрата – осаждение золота с цинковой пылью – обезвреживание сбросов и укладка хвостов. На разных стадиях технологического процесса использовались различные реагенты: при флотации – ксантогенат бутиловый, вспениватель Т-66, сода, медный купорос; при цианировании (расход, кг/т руды): натрий цианистый – 2, известь – 4, цинковая пыль – 0.2, свинец уксуснокислый – 0.02; при сгущении – полиакриламид; при обезвреживании промстоков – железный купорос и хлорная известь (расход 1.5 кг/м³ руды).

Отходы цианирования флотоконцентрата (кеки) после обезвреживания складировались вдоль берега р. Мокрый Бериккуль в виде насыпного отвала длиной 245 м и высотой от 3 до 6 м (рис. 1.3). За 1942–1962 гг. было накоплено около 70 тыс. т отходов, содержания тяжелых металлов и мышьяка в которых очень высоки (табл. 1.4). Сульфидные отходы использовались также при отсыпке дороги,

Таблица 1.3

Усредненные концентрации компонентов в руде, используемой на Бериккульском золотоизвлекательном заводе (архивные данные), %

Компонент	Концентрация	Компонент	Концентрация
Al ₂ O ₃	6.85	As	0.18
Fe ₂ O ₃	6.27	Zn	0.37
MgO	3.75	Cu	0.01
CaO	7.28	Pb	0.07
S _{общ}	2.11		



Рис. 1.3. Общий вид Бериккульского насыпного отвала.

ведущей к новому хвостохранилищу. Объем этой части кеков точно неизвестен, но значительно больше массы отвала.

Отходы хранились под открытым небом в течение 50 лет в условиях резко-континентального климата юга Западной Сибири. Архивных данных об их исходном минеральном и химическом составе не сохранилось. Силикатный состав вещества дает адекватное представление о соотношении породообразующих и сульфидных минералов (табл. 1.5).

Очевидными признаками изменений в сульфидных отходах БЗЗ является наличие новообразованных фаз и присутствие зональности. Внешне зональность выражается в том, что верхняя часть отходов состоит из тонкозернистого ярозит-

Таблица 1.4

Содержания металлов в веществе Бериккульского отвала кеков цианирования, г/т

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd	As, %
Сред. ($n = 27$)	3010	738	890	60	2
Мин.	70	133	150	0.5	0.17
Макс.	20 000	4170	1800	440	4.5
Ст. откл.	4750	1110	410	90	1

Примечание. Здесь и далее n – количество анализов в выборке; сред. – среднее арифметическое; мин. – минимальное значение; макс. – максимальное значение; ст. откл. – стандартное отклонение.

Таблица 1.5

Силикатный состав вещества Бериккульского отвала кеков цианирования, %

Статистические параметры	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Сред. (n = 17)	20.97	7.47	2.12	27.91	6.83	2.76	2.14
Мин.	16.89	4.17	0.367	16.09	4.34	0.75	0.47
Макс.	36.05	8.42	0.73	37.06	9.77	1.69	0.49
Ст. откл.	5.41	1.28	0.097	5.43	1.51	0.26	0.008

Окончание табл. 1.5

Статистические параметры	P ₂ O ₅	Va	MnO	MgO	SO ₄	S ₂	CO ₂
Сред. (n = 17)	1.80	1.79	1.81	3.86	11.88	14.89	2.32
Мин.	Н. о.	0.034	0.033	1.58	3.14	0	0.02
Макс.	0.142	0.33	0.282	2.96	20.00	21.6	1.98
Ст. откл.	0.04	0.092	0.08	0.47	5.55	6.70	0.60

Примечание. Здесь и далее н. о. – ниже предела обнаружения.

кварцевого материала желтого цвета, который перекрывает серую сульфидную мелкозернистую массу. Новообразованные корки, состоящие из сульфатов железа, в жаркую погоду практически полностью покрывают сульфидную массу.

1.3. Комсомольское хвостохранилище

Комсомольский золотоизвлекательный завод (КЗЗ) находится в Кузнецком Алатау (пос. Комсомольск, Кемеровская область). Он был введен в эксплуатацию в 1937–1940 гг. На заводе цианированием перерабатываются золото-арсенопирит-кварцевые руды. В процессе цианирования используются следующие реагенты (расход, кг/т руды): NaCN – 1.66, Zn-пыль – 0.152, Hg – 0.002, Ca(OH)₂ – 3.5, HCl – 0.025, РbСН₂СОО – 0.02. Кроме того, на заводе производилось доизвлечение золота из сурьмяных кеков (продукт, остающийся после переработки антимонитовых концентратов выщелачиванием Na₂S и NaOH на Кадамжайском комбинате). По объему они составляют незначительную часть (к 100 т руды добавлялось не более 0.5 т кеков), но по содержанию металлов более богаты (табл. 1.6). Поэтому в составе хвостовых песков в высоких количествах присутствует сурьма.

Таблица 1.6

Состав перерабатываемого материала и отходов на Комсомольском золотоизвлекательном заводе, %

Материал	Zn	Pb	Cu	As	Sb
Руда	0.01–1.2	0.02–1.5	0.015	0.01–2.5	Н. о.
Сурьмяные кеки	3.29	0.15	0.15	0.55	8.6
Хвостовые пески	0.1	0.04	0.02	0.21	0.08

Окончание табл. 1.6

Материал	S _{общ}	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Руда	1.22	4.20	1.95	2.5	7.0
Сурьмяные кеки	15.0	1.06	0.87	6.3	14.4
Хвостовые пески	1.38	4.65	2.5	2.83	7.0



Рис. 1.4. Общий вид Комсомольского хвостохранилища.

Хвостохранилище представляет собой естественную котловину, с 1964 г. заполняющуюся общим стоком золотоизвлекательного завода. Площадь хвостохранилища 146 тыс. м², объем около 810 тыс. м³, количество накопленного материала около 1.1 млн м³. С трех сторон оно ограничено рельефом, с четвертой – насыпной дамбой (рис. 1.4). Твердое вещество отходов состоит главным образом из жильных (кварц, полевой шпат, кальцит) и сульфидных минералов, основными из которых являются пирит, сфалерит, галенит, пирротин и арсенопирит (первые %). Степень нарушения минерально-агрегатной основы твердой части определяется его гранулометрическим составом (данные из паспорта предприятия): 1–0.5 мм – 1 %; 0.5–0.25 мм – 1.5 %; 0.25–0.1 мм – 18 %; 0.1–0.005 мм – 79 %. Весовая концентрация “твердое вещество–раствор” в системе гидротранспорта составляет от 1 : 3 до 1 : 5. В результате складирования отходов над поверхностью твердой части (составляющей около 3.5 млн т) образовалось техногенное озеро, площадь которого около 60 тыс. м², средняя глубина около 2 м. Оно постоянно пополняется за счет поступления обеззолоченных растворов (~10 %), жидкой фазы репульпированного кека (~80 %) и естественных природных стоков. Содержания элементов в твердом веществе хвостохранилища по данным опробования приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Содержания элементов в хвостовых песках Комсомольского хвостохранилища, %

Статистические параметры	As	Sb	Pb	Zn	Cu	Cd, г/т	Fe
Сред. (n = 10)	0.21	0.09	0.04	0.10	0.15	2.34	6.45
Мин.	0.042	0.01	0.024	0.06	0.1	Н. о.	5.60
Макс.	0.32	0.18	0.067	0.30	0.28	6.95	8.58
Ст. откл.	0.08	0.05	0.01	0.07	0.05	2.38	0.88

Среднесуточный плановый сброс жидких стоков в хвостохранилище составлял 1000 м³, но в связи с перебоями работы предприятия в 1993 г. реально было сброшено 200 тыс. м³, в 1995 г. – 140 тыс. м³. Эти цифры могут дать некоторое представление о возможных потерях вод при фильтрации в нижележащие водоносные горизонты и поверхностные воды помимо дренажной скважины. Дренаж хвостохранилища нейтрализуется от цианидов, тяжелых металлов и мышьяка химическим способом (с помощью железного купороса) на очистной станции, далее сток сбрасывается в р. Воскресенка.

1.4. Отвал клинкеров Беловского цинкового завода

Отвал расположен на территории Беловского цинкового завода (БЦЗ) (г. Белово, Кемеровская область). Завод начал работать в 1930-х гг. и до 1990 г. ежегодно производил до 10 тыс. т цинка и попутно до 30 тыс. т серной кислоты. Главным образом здесь перерабатывали сфалеритовый концентрат, получаемый на Салаирской свинцово-цинковой обогатительной фабрике (СЦОФ). С истощением Салаирских месторождений стало использоваться привозное сырье (из Казахстана), но основная доля по-прежнему приходилась на салаирский концентрат. Из-за низкого качества руд, тонких взаимных прорастаний сульфидных минералов в их составе, сложности обогащения сфалеритовый концентрат содержал большое количество примесных элементов (Cu, Pb, Cd, As, Sb и др.), уходящих в отходы.

В настоящее время БЦЗ прекратил свою деятельность. На его территории остались бесконтрольно складированными около 1 млн т отходов (рис. 1.5, табл. 1.8).



Рис. 1.5. Общий вид (сверху) насыпного отвала клинкеров Беловского цинкового завода, дренажной канавы и болота-отстойника.

Таблица 1.8

Содержания элементов в веществе клинкеров Беловского цинкового завода, %

Компонент	Содержания, %	Компонент	Содержания, г/т
Cu	1.5–2.5	CaO	4–6
Zn	0.5–1.5	MgO	0.3–0.6
Pb	0.1–0.2	Al ₂ O ₃	3–5
Cd	0.005–0.01	Au	2–4
Fe	10–20	Ag	150–250
Sb	0.05–0.1	In	0.00013
As	0.01–0.05	Ga	0.0036
C	10–25	Te	0.0002
S	0.5–1.5	Ge	0.0008
SiO ₂	15–25	Se	Следы

Визуально клинкеры представляют собой грубозернистый песок (50–65 % составляет фракция >4 мм) типичного шлака: основная его часть состоит из силикатного стекла с включениями полевого шпата, оливина, шпинели, сплавов и небольшого количества сохранившихся сульфидов. Вследствие большого количества вrostков в сфалерите из рудного концентрата клинкеры содержат близкое количество металлов: Zn – 15 %, Cu – 8.5 %, Pb – 0.7 %, до 400 г/т Cd, а также до 1.5 % S. В отвале присутствует 20–25 % коксовой пыли, добавляемой в технологическом процессе. Кокс чаще заключен в силикатном стекле, но немалое его количество рассеяно в свободной форме. Кроме того, в отвал сливалась некондиционная серная кислота.

Клинкеры складированы в виде насыпного отвала высотой 15 м с плоской верхушкой и крутыми склонами (~45°). Вследствие самовозгорания свободной коксовой пыли насыпь горит в нескольких местах. С запада отвал ограничен болотом, куда стекает дренаж из-под его подножья. Вода из болота поступает в отстойник, а оттуда – в р. Бачат (см. рис. 1.5).

Интенсивность процессов химического выветривания складированных хвостов проявлена в обилии вторичных минералов на поверхности клинкеров; при этом сточные воды в обводной канаве имеют насыщенный синий цвет, а донные осадки и береговые отложения заболоченной близлежащей территории – белый, голубой и зеленоватый.

1.5. Хвостохранилище Талмовские Пески

Талмовские Пески – первое хвостохранилище Салаирского горно-обогатительного комбината (СГОК). Подробная характеристика его руд и технологических процессов (главным образом руды обогащались методом флотации) дана нами ранее [Бортникова и др., 2003]. С 1932 по 1942 г. отходы обогащения складировались в запруженное дамбой русло р. Мал. Талмовая в виде ленты шириной 30 м и протяженностью 8 км. После заполнения отходами получившегося искусственного пруда ниже по течению сооружалась следующая дамба, и процесс повторялся. Мощность техногенных отложений не превышает 3 м (рис. 1.6). Периодически (сезонно) происходит затопление осушенной части. Поровые воды, находящиеся в межзерновом пространстве вещества хранилища, легко смешиваются с речными

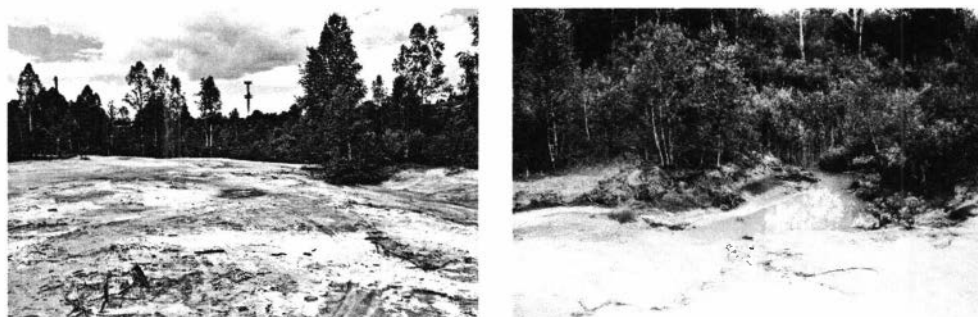


Рис. 1.6. Общий вид хвостохранилища Талмовские Пески.

водами, и таким образом идет интенсивный вынос растворенных форм металлов в речную сеть в добавление к механическому сносу вещества.

Минеральный состав вещества хвостохранилища приведен в табл. 1.9. Данные получены путем непосредственного пересчета зерен в монтированных шлифах и подтверждены расчетом по результатам химического анализа с помощью программы MODAN. По содержаниям металлов (Zn + Pb) и барита вещество хвостохранилища превосходит обрабатываемые в настоящее время руды (табл. 1.10), что объясняется более высокими содержаниями полезных компонентов в верхних частях рудных тел, с которых начиналась обработка месторождения [Бортникова и др., 1996; Айриянц, 1999].

Таблица 1.9

Минеральный состав вещества хвостохранилища Талмовские Пески, %

Метод	Кварц	Кальцит	Мусковит	Хлорит	Барит	Альбит	Пирит
MODAN	73.7	9.1	4	2.6	Н.д.	5.3	4.1
Оптический	66–67	11–13	3	2	7–9	4	5

Таблица 1.10

Содержания металлов в веществе хвостохранилища Талмовские Пески, г/т

Статистические параметры	Zn, %	Pb	Cu	Cd	Fe, %
Сред. ($n = 60$)	1.05	3100	870	45	3.6
Мин.	0.115	65	160	5	2.2
Макс.	2.4	7990	3420	240	7.6
Ст. откл.	0.51	2290	620	34	1.6

Таблица 1.11

Силикатный состав вещества хвостохранилища Талмовские Пески, %

Статистические параметры	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO
Сред. ($n = 22$)	53.0	0.39	10.63	5.31	0.14	1.61	3.01
Мин.	27.35	0.19	4.59	2.50	0.035	0.71	0.79
Макс.	66.78	0.95	15.66	11.04	0.25	2.76	6.79
Ст. откл.	10.53	0.27	3.0	2.12	0.06	0.65	1.84

Статистические параметры	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ba	ППП
Сред. (<i>n</i> = 22)	3.01	0.90	0.87	0.19	12.48	5.84
Мин.	0.79	0	0.13	0.12	0.43	2.35
Макс.	6.79	2.63	1.88	0.32	18.35	10.88
Ст. откл.	1.84	0.71	0.57	0.05	6.09	2.34

Содержания основных компонентов (силикатный состав) очень неравномерны, что свидетельствует о неоднородном составе вещества. Недостаточные суммы при рентгенофлуоресцентном анализе (табл. 1.11) объясняются повышенными содержаниями барита в пробах, которые вносят существенные помехи.

1.6. Хову-Аксинские хранилища

Месторождение уникальных сульфоарсенидных никель-кобальтовых руд Хову-Аксы расположено на левом берегу р. Элегест, в 70 км от места впадения ее в верховья р. Енисей.

Первичное оруденение Хову-Аксинского месторождения представлено карбонатными жилами, расположенными в скарированных силурийских породах [Яхонтова, Грудев, 1978; Борисенко и др., 1984; Лебедев, Борисенко, 1984]. Арсенидному оруденению предшествовал карбонатный метасоматоз. Формы выделения арсенидов в жилах – сплошное выполнение трещин, вкрапленники в доломите, кальците, анкерите, брекчиевые и ритмично-зональные агрегаты. Наиболее распространены минералы двух основных парагенетических ассоциаций – шмальгин-сафлоритовой и шмальгин-никелин-раммельсбергитовой (табл. 1.12).

Заключительная сульфидно-сульфосольная стадия заметно отличается от предыдущих по составу слагающих ее минеральных парагенезисов. Главными минералами этой стадии являются теннантит, халькопирит, борнит, пирит. В подчиненных количествах отмечаются галенит, сфалерит, аргентит, самородное серебро, висмут. Обращает на себя внимание большая глубина распространения ховуаксинской зоны окисления, достигающая на разных участках 35–65 м, чему способствовала относительно высокая скорость окисления арсенидов [Яхонтова, Грудев, 1978]. Минеральный состав ховуаксинской зоны окисления является классическим для данного типа месторождений и включает около 60 минералов. Главное место в нем принадлежит арсенатам, следом идут гидроокисные образования и некоторые минералы трехвалентного мышьяка (арсенолит и арсениты).

Комбинат “Тувакобальт”, осуществлявший отработку рудных жил Хову-Аксинского месторождения и получение коллективного концентрата в 1970–1991 гг., остановлен из-за плановой убыточности производства. За 20 лет его деятельности на штольневых отвалах были накоплены громадные количества жильной массы, содержащей недоокисленные арсениды и сульфиды, а на промплощадке в пяти картах захоронения складировано более 1.6 млн м³ хвостов гидрометаллургического передела [Лебедев и др., 2001].

Технология переработки руд и проект основных производственных объектов комбината “Тувакобальт” разработаны институтом “Гипроникель”. В основе техно-

Таблица 1.12

**Основной минеральный состав перерабатываемых руд
месторождения Хову-Аксы**

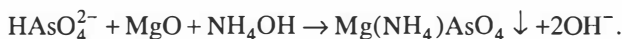
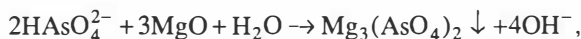
Минерал	Формула
Сафлорит	CoAs_2
Шмальтин-хлоантит	$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_{3-x}\text{-NiAs}_3$
Скутгерудит	$\text{CoAs}_{2.3}$
Раммельсбергит	NiAs_2
Никелин	NiAs
Леллингит	FeAs_2
Теннантит	$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
Халькопирит	CuFeS_2
Борнит	Cu_5FeS_4
Пирит	FeS_2
Эритрин	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Аннабергит	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ховахсит	$\text{Fe}_{2.4}^{+3}\text{Ca}_{0.3}(\text{Co}, \text{Ni})_{4.1.5}(\text{AsO}_4)_4\text{O}_{1.4} \cdot (16-6)\text{H}_2\text{O}$
Арсенат-беловит	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Арсениосидерит	$\text{Ca}_3\text{Fe}_4^{3+}(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Смоляниновит	$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ca})_3(\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Гетерогенит	$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})\text{O} \cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Джамборит	$(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Арсенолит	As_2O_3

логической схемы заложен аммиачно-автоклавный способ переработки мышьяковых руд, содержащих $\text{Co} - 0.2-1.2 \%$, $\text{Ni} - 0.4-2.0$, $\text{Cu} - 0.2-1.0$, $\text{As} - 2.5-8$ и $\text{S} - 1.5-1.0 \%$. Предполагалось, что пустая порода, состоящая из карбонатов Ca , Mg , окиси Si и глин, нейтральна к воздействию аммиака и углекислоты. В качестве нежелательных примесей в руде содержится до $7-9 \%$ Fe и до $0,05 \%$ Mn , сопутствующие ценные металлы – Bi и Ag . Конечным продуктом производства являлся коллективный кобальтовый концентрат ($\text{Co} - 8-12 \%$, $\text{Ni} - 8-20$, $\text{Cu} - 3-4 \%$).

Применение автоклавного аммиачно-карбонатного выщелачивания для переработки комплексных Cu-Ni-Co -арсенидных руд с последующей очисткой от As магниезальным молоком обусловлено: 1) способностью этих металлов образовывать в растворах устойчивые аммиачные комплексы типа $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_{\text{aq}}^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_{\text{aq}}^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{\text{aq}}^{+}$ [Бьеррум, 1961]; 2) быстрым осаждением As из растворов при взаимодействии с MgO с образованием малорастворимых соединений, таких как $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Остаточное содержание As в растворах должно составлять не больше 0.05 г/л .

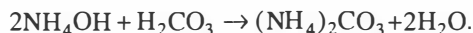
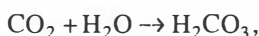
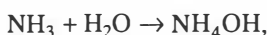
Дробление и измельчение руды идет до вскрытия зерен рудных минералов 0.1 мм (выход класса менее $0.1 \text{ мм} - 80-85 \%$). В автоклавах производится перевод в раствор ценных компонентов (Co , Ni , Cu) раствором карбоната и гидрата аммония ($100-110 \text{ г/л NH}_3$) при введении $0,5 \text{ м}^3$ воздуха на 1 кг руды. Автоклавное выще-

лачивание ведется при температуре 90 °С, давлении 14–15 атм в течение 2–3 ч. Для удержания в горячих растворах аммиака подается CO₂ дымовых газов ТЭЦ (50–90 г/л CO₂ для разных типов руд). Примерный состав растворов при автоклавном выщелачивании (г/л): Со – 0.45–1.3, Ni – 1.3–2.0, Cu – 0.5–0.8, As – 2.5–9.0. Пульпа из автоклавов выпускается в испаритель, где в результате снижения давления выделяется парогазовая смесь, раствор охлаждается до 55–60 °С, после чего растворы очищаются от мышьяка. Процесс очистки основан на образовании мало-растворимых его соединений с магнием при взаимодействии с каустическим магнием (MgO):

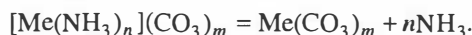


Хвосты от сгущения пульпы автоклавного выщелачивания подвергаются декантационной (противопоточной) отмывке от кобальта аммиачно-карбонатным раствором с содержанием NH₃ 80–100 г/л и 40–50 г/л углекислоты.

После отмывки в сгустителях пульпа хвостов при соотношении твердое : жидкость = 1.1 : 1.5 откачивается в отделение отгонки аммиака с помощью термального разложения водорастворимых соединений NH₃ острым газом при температуре 250–300 °С. Парогазовая смесь утилизируется в абсорбционных колоннах. Процесс основан на растворении NH₃ и углекислоты в воде:



Реакции протекают с выделением тепла. Во избежание отгонки аммиака из-за повышения температуры, раствор, участвующий в абсорбции аммиака, охлаждается в теплообменниках до $T = 45$ °С. Растворы после автоклавного выщелачивания, очищенные от мышьяка, подаются на дистиллярную колонну, и туда дают острый пар ($T = 150$ – 200 °С). Металлы в виде карбонатов выпадают в осадок, аммиак улавливается на абсорберах:



Соединения [Co(NH₃)₂](CO₃)₃, [Co(NH₃)₆]₂(CO₃)₃, [Ni(NH₃)₅](CO₃), [Cu(NH₃)₄](CO₃), (NH₄)₂HAsO₄ устойчивы и разлагаются при температуре выше 150 °С, в растворе еще остаются [Co(NH₃)₆](AsO₄), [Co(NH₃)₆](SO₄), [Co(NH₃)₆](CO₃)₃. Этот остаток Со из раствора осаждается сернистым Na, который восстанавливает Со³⁺ до Со²⁺, Со переходит в гидроксид и выпадает в осадок. Выщелоченные остатки всегда содержат металл в арсенидной форме от 10 до 25 % от общего содержания Со в хвостах (на уровне 0,1 %) [Лазарев, 1979]. Мышьяк по технологии должен присутствовать в основном в виде арсенатно-магнезиального осадка, захораниваемого вместе с другими твердыми остатками.

В первые годы работы комбината хвостовые пески специально оборудованными самосвалами вывозились на изолированную площадку и захоранивались в специальной траншее, позже перекачивались насосами в пять хвостохранилищ

Таблица 1.13

Содержания элементов в руде и отходах комбината “Тувакобальт”, %

Наименование пробы	Co	As	Ni	Cu	Bi	Ag, г/т
Руда Co-As богатая	5–5.40	30–31	3.4–3.7	0.17–0.18	0.02–0.04	20–25
Руда Co-As валовая	0.5–0.54	3.7–3.9	0.8–0.9	0.36	0.02	5–10
Хвосты Co-As автоклавные	0.1–0.12	1.1–1.3	0.16–0.2	0.14–0.15	Н. о.	Н. о.
Хвосты Co-As отвальные	0.08–0.1	2.6–2.8	0.1–0.13	0.14–0.15	0.01–0.02	20–25

Таблица 1.14

Гранулометрический состав хвостов комбината “Тувакобальт”

Фракция	Размер зерен, μm	Содержание, %
Иловая	15–20	20–25
Песковая	15–100	67–72
»	100–150	7–8

(карты захоронения) по трубопроводам. Химический состав пульпы: рН 8, NH_3 – 2–5 г/л, CO_2 – 3–4 г/л. Содержания металлов в руде и отходах приведены в табл. 1.13, а гранулометрический состав хвостов – в табл. 1.14.

Карты захоронения в плане представляют собой прямоугольники размерами около 250 × 50 м, обвалованные дамбами из вынутых грунтов. В связи с тем, что дресвяно-щебенистые грунты с супесчаным и песчаным заполнителем, слагающие дно и борта емкостей, обладают значительной фильтрующей способностью (коэффициент фильтрации колеблется от 13 до 22 м/сут), устроен противofильтрационный экран – полиэтиленовая пленка уложена на подстилающий слой песка толщиной 20 см и засыпана защитным песчаным слоем толщиной 40 см. После осветления жидкой фракции пульпы и уплотнения твердого осадка в картах захоронения хвостов был предусмотрен передвижной насосный агрегат для периодической откачки осветленной воды в гидрометаллургический цех, остальные растворы высыхают.

Траншея использовалась в первые пять лет существования комбината, туда складировались хвосты на этапе обработки технологии. В отличие от карт, она не имеет противofильтрационного слоя. **Карта 1** заполнялась сразу после траншеи. Она засыпана почвой и засеяна многолетними травами. Растительность покрывает всю поверхность карты и хорошо разрастается. **Карта 2** тоже рекультивирована, но позже первой, растительность распространена не по всей ее площади. **Карта 3** не рекультивирована. **Карта 4** заполнялась в последние годы работы комбината. По свидетельствам сотрудников, в эти годы чаще происходили аварийные выбросы, из-за нехватки реактивов извлечение сильно понизилось. **Карта 5** заполнена не до конца, здесь хранятся отходы кобальт-никелевого производства и последующего экспериментального извлечения серебра и золота.

1.7. Отходы Карабашской обогатительной фабрики

Карабаш является старейшим горнодобывающим районом Южного Урала. Начало его освоения относится ко второй половине XVIII в., когда появились Де-

мидовские рудники. Последние 100 лет развивается медеплавильная промышленность [Белогуб и др., 2003; Udachin et al., 2003]. На территории г. Карабаш существует около 10 хранилищ отходов, часть из них расположена на территории завода, часть – в городской черте. Руды на переработку поступали из разных месторождений Западной Сибири, Урала и Казахстана, что обусловило пестрый состав отходов. С 1934 по 1952 г. отходы флотационного обогащения сульфидных руд сливались в ручей, прилегающий к территории завода, а впоследствии были размыты по долине р. Сак-Елга (рис. 1.7), в результате чего здесь на протяжении примерно 3 км образовалась техногенная пиритная залежь площадью 2.1–2.5 км² при мощности шламов 0.3–2.0 м [Кораблев и др., 1995; Мехренина, 2001]. Общая масса отходов 6 млн т, 25 % которых составляет пирит. При размыве бортов реки на поверхности речного среза образуются сульфатные выцветы. В паводковый период и при ливневых дождях сульфаты интенсивно растворяются и сносятся в реки Сак-Елга, Миасс, а далее – в Аргазинское водохранилище. С 1963 по 1992 г. отходы складировались в специальные хранилища в южной части города – “Новое” и “Старогоднее”. С трех сторон они окружены естественными бортами, с четвертой – искусственной плотиной. Механический снос вещества и дренажные техногенные потоки привели к накоплению металлов в реке и выносу шлейфа протяженностью 30 км в Аргазинское водохранилище. К настоящему времени в Карабашских отвалах накоплено около 9 млн т отходов обогащения, состоящих из пирита (до 25 мас. %), силикатных фаз (кварца, слюды, обломков пород, 38–42 мас. %), в хвостах присутствуют халькопирит, сфалерит и другие минералы.

Глава 2

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование техногенных объектов (насыпных отвалов и хвостохранилищ) было построено по общей схеме, позволяющей получить полную информацию о процессах, происходящих в пределах техногенных тел и при их взаимодействии с природными компонентами.

Первоочередной задачей стали сбор фактических данных о геохимическом и вещественном составе насыпных отвалов (твёрдого вещества, поровых и дренажных растворов), о природных компонентах, прямо или опосредованно связанных с техногенными объектами. Анализ полученных данных должен служить пониманию пространственно-временных закономерностей развития всей системы в целом, необходимому для прогнозной оценки состояния в будущем как техногенных тел, так и компонентов природных сред, испытывающих на себе их влияние. Ключевой вопрос, которому было уделено основное внимание – направление эволюционного развития техногенной системы, в частности изменение состояния тяжелых металлов в пространстве и времени.

Достичь поставленной цели позволил комплексный характер проведенного исследования, сочетающий методы геологического картирования, геохимии, гидрологии. Выявление путей, механизмов и форм миграции тяжелых металлов подразумевало определение закономерностей преобразования вещества в условиях окислительного растворения складированных отходов различной геохимической специализации. Сложная цепь взаимодействий “твёрдое вещество–вода” разбивалась на несколько принципиально важных звеньев, в которых процессы растворения–осаждения металлов как микрокомпонентов изучались на фоне и в зависимости от изменения макрокомпонентного состава среды.

2.1. Полевые исследования

Во время полевых исследований было проведено опробование компонентов складированных отходов и прилегающих территорий по приблизительно единой схеме.

1. Поверхностное опробование твёрдого вещества отвалов из закопшек на глубине 30–40 см от поверхности (рис. 2.1–2.6). Объём каждой пробы составлял 0,5 кг. Пробы высушивались на месте и до обработки хранились в полиэтиленовых пакетах для устранения контакта с внешней средой.

2. Опробование на глубину до 2 м твёрдого вещества из стенок шурфов. Из обводненных слоев отжимались поровые воды. Для этого был изготовлен пресс

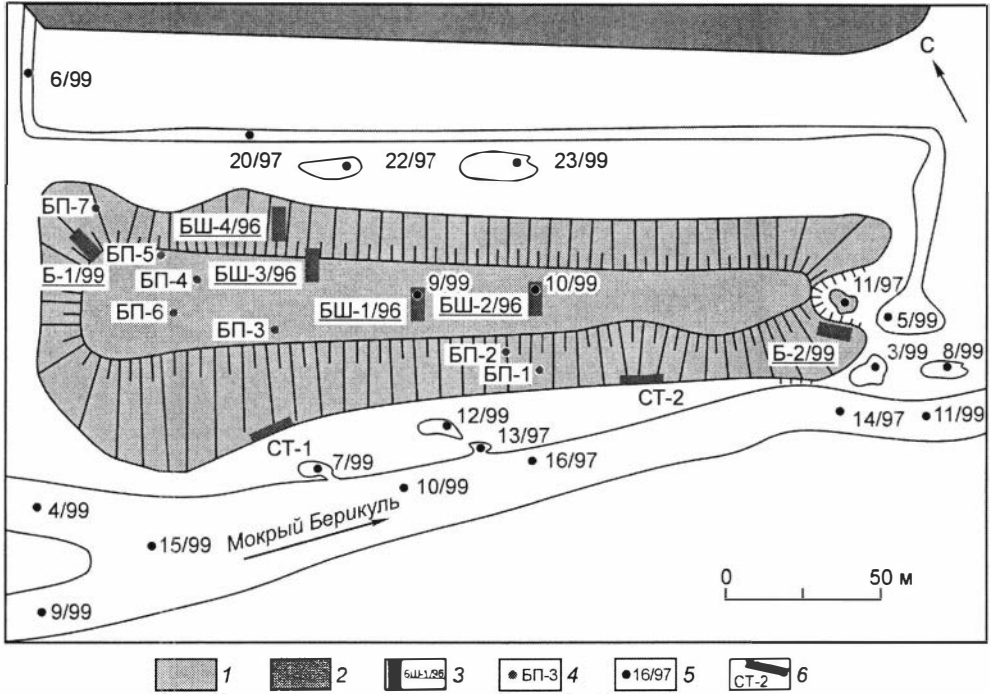


Рис. 2.2. Схема опробования Бериккульского отвала.

1 – отходы; 2 – породные отвалы; 3 – шурфы; точки отбора проб: 4 – с поверхности отходов, 5 – водных; 6 – станции.

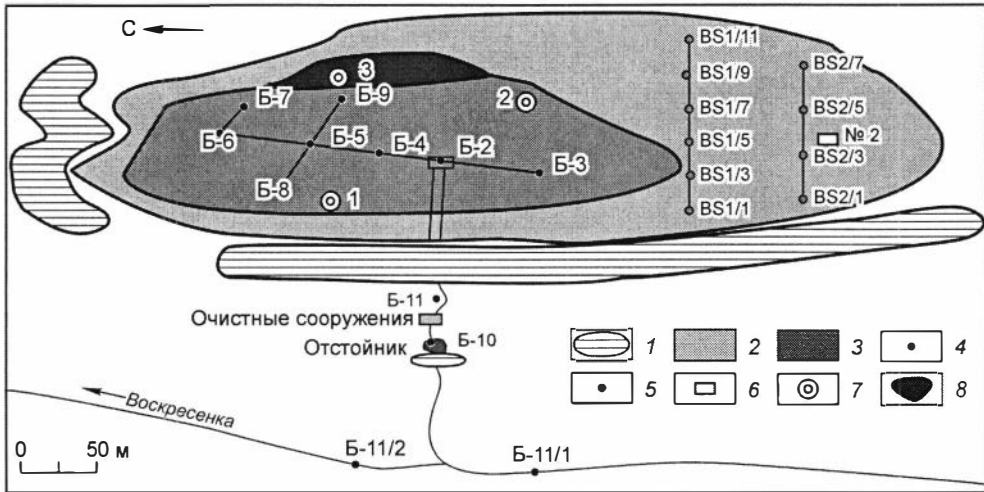


Рис. 2.3. Схема опробования Комсомольского хвостохранилища.

1 – дамба; 2 – осушенная часть хвостохранилища; 3 – гидроотвал; точки отбора проб: 4 – водных, 5 – твердых; 6 – шурф № 2; 7 – колонки донного осадка; 8 – водная растительность.

ков и на оборудовании АЦ ОИГГМ (аттестат № РОСС RU.0001.510590). Основные виды выполненных анализов приведены ниже.

1. Определение фазового состава образцов при помощи рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3 (аналитики канд. техн. наук Т.Н. Григорьева, канд. геол.-мин. наук Н.А. Пальчик), ИК-спектрометрии на приборе SPECORD (аналитик В.Н. Столповская).

2. Определение содержания металлов (Zn, Pb, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Au, Ag), As, Sb в твердом веществе и водных пробах с использованием атомно-абсорбционных спектрометров SP-9 фирмы Puc-Unikat в пламенном варианте воздух–ацетилен и закись азот–ацетилен, прибора 3030В фирмы Perkin-Elmer, а также спектрофотометра 3030Z той же фирмы с электротермической атомизацией и зеймановской коррекцией фона (аналитики канд. геол.-мин. наук В.Г. Цимбалист и вед. инж. Н.В. Андросова).

3. Рентгенофлюоресцентный анализ на содержание широкого спектра элементов на энергодисперсионном спектрометре на базе рентгеновского аппарата ИРИС-3 (аналитик Ю.П. Колмогоров). Анализировалась навеска 30 мг в виде прессованной таблетки диаметром 6 мм. Кроме того, РФА–СИ проводился на станции элементного анализа на базе синхротронного излучения ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Чувствительность определения элементов на базе ИРИС-3 – 1 г/т, на базе СИ – 0.1 г/т, ошибка определения 15–20 %.

4. Извлечение водорастворимых форм металлов путем получения водной вытяжки. Из навески 4 г сначала извлекалась бидистиллированной водой водорастворимая форма (40 мл). Аликвота отделялась центрифугированием 7000 об/мин, в течение 30 мин. Затем проба высушивалась и извлекалась обменная форма – ацетатно-аммонийным буфером при pH 4.7 (40 мл).

5. Определение концентрации K^+ , Na^+ , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} в водных пробах методом ионной хроматографии (на ионном хроматографе ХПИ-1, с использованием сорбентов “katieks” и ХИКС) и определение Ca^{2+} и Mg^{2+} титрованием исходных или разбавленных проб (отв. исполнитель канд. хим. наук Б.С. Смоляков, аналитик С.Н. Филимонова, ИНХ СО РАН).

2.3. Экспериментальные исследования

2.3.1. Лабораторные эксперименты

Окислительное выщелачивание донных отложений Комсомольского гидротвала в лабораторных условиях было предпринято для: 1) изучения процесса осадконакопления и миграции элементов в вертикальном срезе донного осадка при формировании тонкой зональности; 2) оценки интенсивности (времени) протекания процессов окислительного растворения вещества и перехода токсичных компонентов в раствор.

Особого обоснования требовал выбор точек отбора проб для проведения лабораторного эксперимента, поскольку гранулометрический и вещественный состав изменяется в пространстве техногенного массива за счет гидродинамического фракционирования материала от места поступления пульпы к центру пруда и противоположному берегу. Гравитационное фракционирование хвостов в процессах

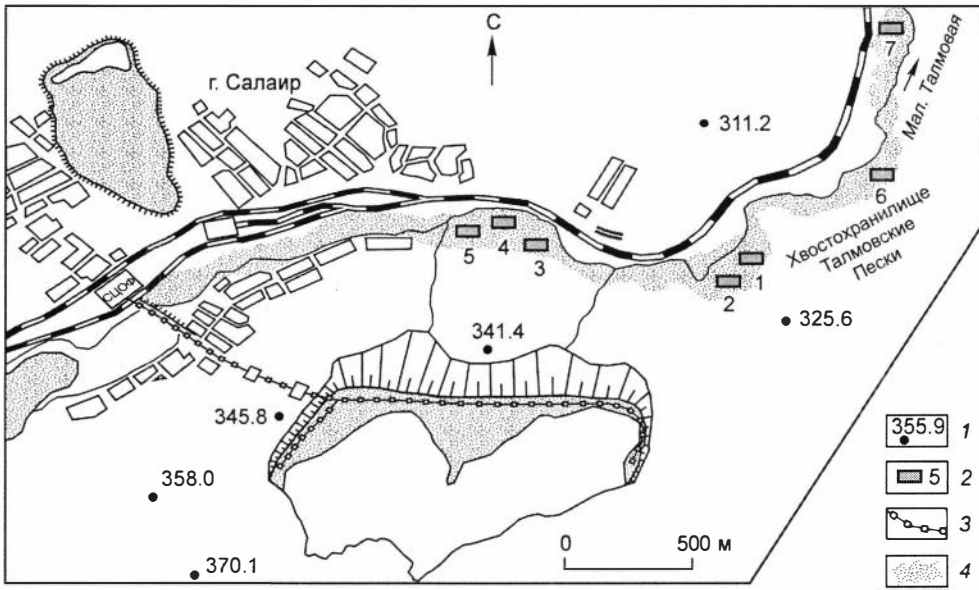


Рис. 2.4. Схема расположения и опробования хвостохранилища Талмовские Пески. 1 – абс. отм., м; 2 – шурфы; 3 – пульпопровод; 4 – осушенный материал хвостов.

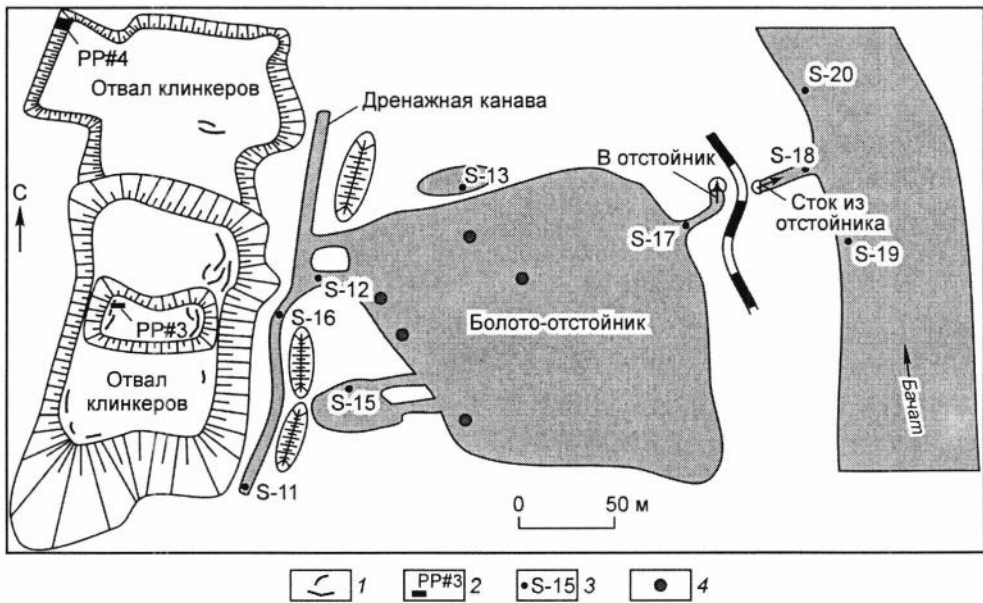


Рис. 2.5. Схема опробования насыпного отвала клинкеров Беловского цинкового завода и растворов дренажа.

1 – фумарольные зоны; 2 – шурфы; точки отбора проб: 3 – водных, 4 – донных осадков.

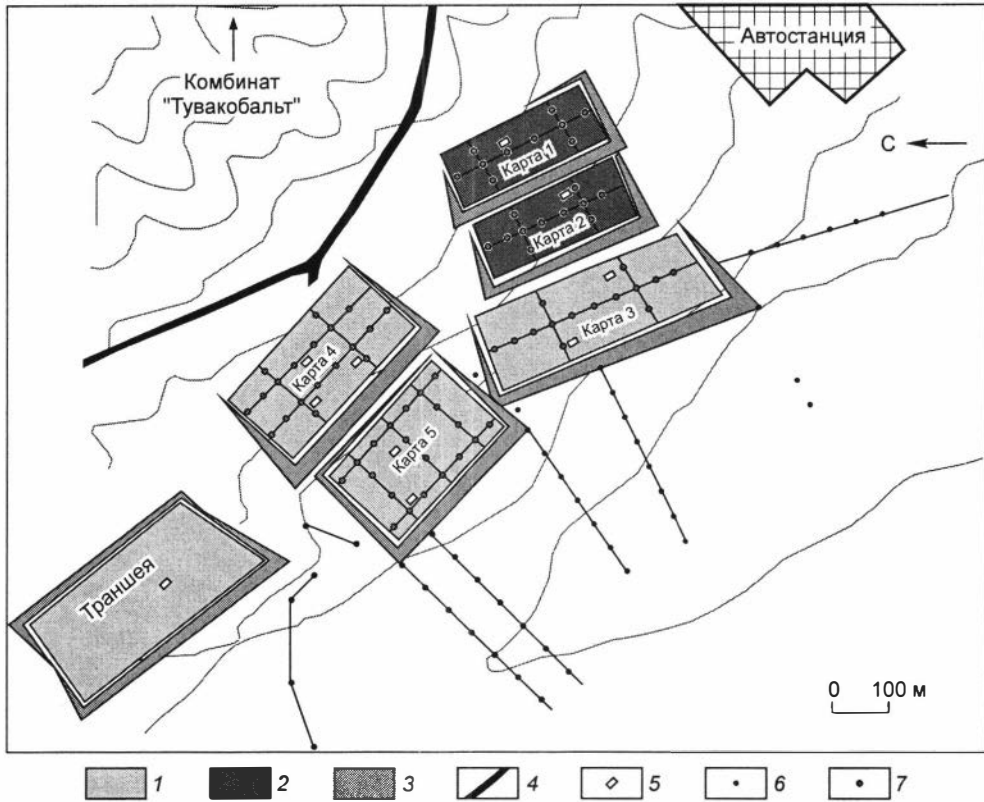


Рис. 2.6. Схема опробования Хову-Аксинского хвостохранилища.

1 – поверхность складированных хвостов; 2 – рекультивированные карты; 3 – насыпная дамба; 4 – автодорога; 5 – шурфы; точки отбора проб: 6 – почвенных, 7 – твердого вещества хвостов.

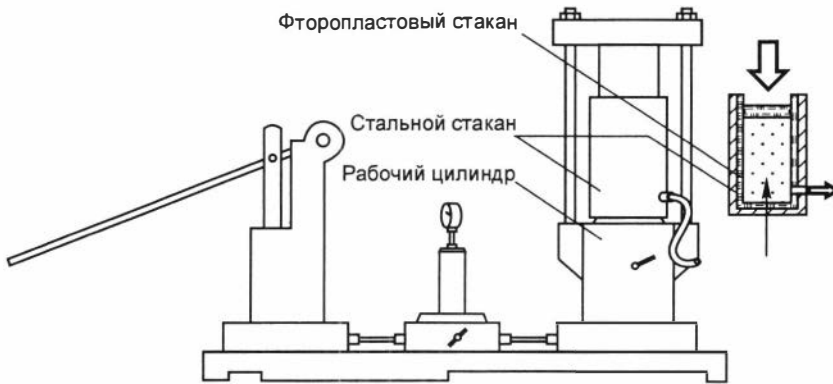


Рис. 2.7. Схема пресса для отжима поровых вод.

намыва и осадкообразования приводит к различиям в плотности вещества, минеральном составе и содержании компонентов по латерали. Точка В-4 относится к части озера, расположенной вблизи пульпопровода и постоянно пополняемой свежими растворами. Точка В-9 находится на противоположном берегу недалеко от естественного склона долины и характеризуется более стабильными условиями, отражающими последовательность трансформации вещества от попадания цианидных растворов в хранилище до начала процесса очистки под действием природных факторов и формирования биогенного осадка (см. рис. 2.3).

Гомогенизированное вещество проб донных осадков из двух точек было помещено в пластиковые бутылки, прикрытые крышками, что препятствовало испарению, но давало доступ кислороду. Дистиллированная вода добавлялась в количестве, позволившем создать соотношение твердое : жидкое = 3 : 1. Длительность эксперимента в спокойном состоянии без перемешивания составила 1 год. По истечении этого времени были проанализированы растворы над колонкой, отображены пробы осадков по видимой визуальной зональности и проанализированы на содержание микрокомпонентов.

2.3.2. Натурные эксперименты

Натурные эксперименты, проведенные на примере вещества отходов Карабашской обогатительной фабрики и клинкеров Беловского цинкового завода, преследовали две цели: 1) определение кислотопродуцирующей/кислотонейтрализующей способности отходов и динамики выщелачивания металлов при воздействии водных потоков на поверхностный слой отвалов; 2) поиск геохимических барьеров, способных нейтрализовать кислые растворы и осадить из них металлы.

Для достижения второй цели необходимы доступные и относительно дешевые материалы, из которых создается геохимический барьер. Большинству горнообогатительных комбинатов, находящихся на стадии банкротства либо уже закрытых из-за нерентабельности производства, недоступны эффективные очистные сооружения, использующие химические очистители, привозные материалы (например, цеолиты), синтетические смеси. Поэтому авторы пытались найти оптимальное сочетание экономической доступности используемых веществ и их эффективности в отношении осаждения металлов из техногенных потоков. Такими веществами нам представляются известняки, глины, углистые сланцы, некоторые разновидности почв и донных осадков, те или иные варианты которых распространены достаточно широко на любой территории.

2.3.2.1. Статические эксперименты

Статические эксперименты были проведены для определения основных закономерностей и особенностей геохимических процессов при взаимодействии „вода–порода“ применительно к веществу карабашских отходов. Они стали основой для определения условий проведения второй стадии натурных экспериментов – динамических. В статическом режиме были проведены четыре эксперимента (рис. 2.8, табл. 2.1). В первом эксперименте определено количество поступающей в раствор кислоты и металлов из вещества отходов при их взаимодействии с се-



Рис. 2.8. Схема статических природных экспериментов.

а – взаимодействие сульфидного вещества с природной водой; б – взаимодействие сульфидного вещества с водой в присутствии известняка; в – взаимодействие сульфидного вещества с водой в присутствии торфа и глины; г – взаимодействие выщелоченного из отходов раствора с известняком.

зонными потоками и речной водой. Три последующих эксперимента проведены с геохимическими барьерами – известняком, глиной и торфом.

2.3.2.2. Динамика поступления кислоты и металлов из отходов

Натурные эксперименты по определению кислотопродуцирующей способности вещества отходов проводились с помощью установки типа “проточный реактор” (рис. 2.9). В трубу укладывалась определенная навеска вещества отходов, помещенная в ткань наподобие акрила, которая хорошо пропускает растворы, но удерживает твердое вещество в первоначальном состоянии. Через вещество отходов пропускалась вода из природных озер: в Карабаше – из Киалимского водохранилища; в Белово – из Гавриловского водохранилища. Вода вытекала из бака через кран с определенной заранее скоростью. После прохождения через вещество отходов растворы собирались в емкость, из которой брались пробы растворов для измерения pH и Eh, а также для последующих лабораторных анализов. Для краткости в дальнейшем будем называть проточный эксперимент с веществом отходов Карабашской обогатительной фабрики (наносы в долине р. Сак-Елга) Карабашским экспериментом, а с веществом клинкеров Беловского цинкового завода – Беловским экспериментом.

Таблица 2.1

Условия статических природных экспериментов

Эксперимент	Твердое вещество	Жидкая фаза	Вещество геохимических барьеров	Время эксперимента
ЭСЕ-1	Отходы, 3,5 кг	Вода Киалимского озера, 4 л	–	290 ч
ЭСЕ-3	То же	То же	Известняк, 600 г	290 ч
ЭСЕ-4	»	»	Торф 100 г, глина 1800 г	290 ч
ЭСЕ-9	–	Водная вытяжка из отходов, 600 мл	Известняк 600 г	144 ч



Рис. 2.9. Натурный эксперимент по дренированию вещества отходов природной водой.

а – схема эксперимента; б – общий вид установки.

Карабашский эксперимент (ЭП-1). В проточном реакторе через 700 г вещества отходов (усредненная проба сульфидных отходов с борта р. Сак-Елга) со скоростью 0.4 л/мин пропускали раствор из Киалимского водохранилища (рН 6.54). На выходе измерялись значения рН и через определенные промежутки времени отбирались водные пробы. Пробы сульфидного вещества были взяты до и после

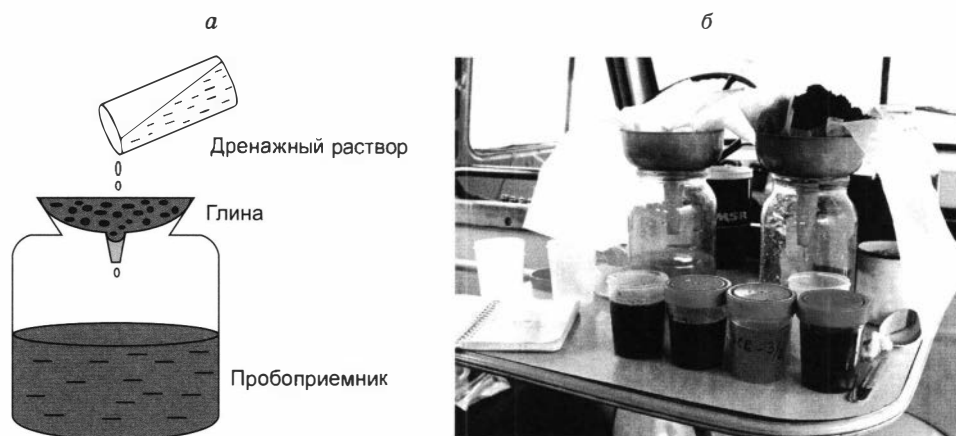


Рис. 2.10. Схема (а) и общий вид (б) натурального эксперимента с геохимическими барьерами.

эксперимента. Эксперимент продолжался 11 ч, через реактор прошло 280 л воды (см. рис. 2.9).

Осаждение металлов на геохимических барьерах (ЭП-3). В проточном реакторе через 700 г сульфидного вещества пропускали воду из Гавриловского водохранилища (аналогично опыту ЭП-1) со скоростью 0.20 л/мин. Далее этот поток проходил через слой известняка (400 г) фракции 0.25–0.50 мм. На выходе измерялись значения pH и отбирались водные пробы и пробы вещества и известняка на элементный анализ. Эксперимент продолжался 3 ч, через реактор прошло 34 л воды (рис. 2.10).

Эксперимент ЭРСЕ-2. В проточном реакторе через навеску 600 г глины из Камалинского месторождения, расположенного в Красноярском крае, в течение 180 ч пропускали по 300 мл раствора (всего 4800 мл) из дренажного ручья, вытекающего из хвостохранилища Карабашского медеплавильного комбината. Фиксировались значения pH и отбирались водные пробы и проба глины для элементного анализа.

Эксперимент ЭРСЕ-3. В проточном реакторе через 200 г известняка фракции 0.25–0.50 мм в течение 180 ч пропускали по порциям 300 мл дренажный раствор (всего 6300 мл). После каждого приливания фиксировались значения pH и отбирались водные и твердые пробы для анализа на микро- и макроэлементный состав.

2.4. Теоретическое моделирование

Химические формы нахождения металлов в растворах (водах техногенных озер, иловых растворах, поровых водах, экспериментальных растворах) определялись с помощью термодинамического моделирования при помощи программы WATEQ4F [Ball, Nordstrom, 1991]. Одновременно рассчитывались индексы насыщения, показывающие, по отношению к каким минеральным формам возможно насыщение данного раствора.

Таблица 2.2
**Состав твердого вещества, принятый для
 численных экспериментов в моделях
 трех типов, мас. %**

Минерал	Модель		
	Сульфидная	Карбонатная	Силикатная
Кварц	40	50	59
КПШ	5	15	17.5
Мусковит	7.5	12.5	15
Кальцит	0	14	0
Пирит	30	5	5
Халькопирит	5	1	1
Галенит	2.5	0.5	0.5
Сфалерит	10	2	2

Программа WATEQ4F предназначена для выявления форм нахождения элементов в растворе и расчета индекса насыщения различных минеральных фаз в природных низкотемпературных водах. База данных WATEQ4F содержит около 300 минералов и 400 компонентов в растворе, что позволяет надеяться, что фазы, образующиеся в реальных условиях, будут учтены в модели. При расчетах в качестве исходной информации используется анализ природных вод или модельный раствор, а также вводятся измеренные или оцененные физико-химические параметры, такие

как Eh, pH, концентрации элементов переменной валентности (Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu^{+} , S^{2-}/SO_4^{2-}).

Полученная информация в совокупности с фактическими данными по исследованию сульфидных техногенных тел и территорий, их окружающих, позволила построить модели для прогнозной оценки состояния хранилищ в будущем, масштабов их влияния на окружающие природные компоненты, а также наметить схему управления процессами во вновь создаваемых хранилищах.

Построение численных моделей взаимодействия „вода–порода“ в хвостохранилищах было проведено с помощью ПК СЕЛЕКТОР Win [Карпов, 2001], основанного на минимизации свободной энергии Гиббса в модификации проточных однонаправленно связанных реакторов. Были построены количественные модели изменения вещества (твердого, растворов, химических форм элементов) применительно к трем основным типам хвостохранилищ: высокосульфидных, с высоким содержанием карбонатов, с силикатной матрицей (табл. 2.2). Расчет шел для трех условных резервуаров: хвостохранилище (резервуар 2), дренажный поток, вытекающий из него (резервуар 3), пруд-отстойник (резервуар 4) в течение 20 шагов (времен) согласно стандартизированной схеме (рис. 2.11).

Сульфидная модель отражает состояние вещества и геохимические процессы в хранилищах с высоким содержанием сульфидов (Джидинский и Берикульский отвалы, Карабашское хранилище); карбонатная – в хранилищах, где складированы отходы руд метасоматического и жильного происхождения, т. е. вещества с высоким содержанием

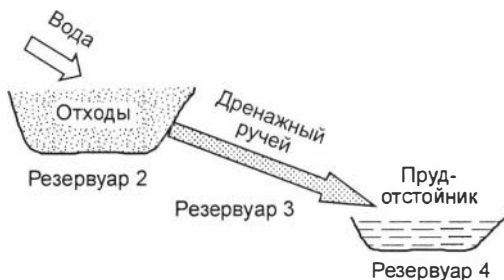


Рис. 2.11. Схема численного эксперимента взаимодействия „вода–порода“ применительно к системе „хвостохранилище–дренажный ручей–отстойник“.

Таблица 2.3

Химические формулы минералов

Минерал	Формула	Минерал	Формула
Алунит	$KAl_2(SO_4)_2(OH)_6$	Лаурионит	$PbOHCl$
Ангидрит	$CaSO_4$	Маггемит	Fe_2O_3
Англезит	$PbSO_4$	Магнетит	Fe_3O_4
Антлерит	$Cu_3(OH)_4SO_4$	Мелантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Арагонит	$CaCO_3$	Миметит	$Pb_7(AsO_4)_3Cl$
Атакамит	$Cu_2(OH)_3Cl$	Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Барит	$BaSO_4$	Нантокит	$CuCl$
Басалуминит	$Al_4(OH)_{10}SO_4$	Пирит	FeS_2
Бемит	$AlOOH$	Пирролюзит	MnO_2
Бианкит	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	Сидерит	$FeCO_3$
Галенит	PbS	Смитсонит	$ZnCO_3$
Гематит	Fe_2O_3	Сфалерит	ZnS
Гетит	$FeOOH$	Теннантит-тетраэдрит	$(Cu, Ag)_{10}(Fe, Zn)_2(As, Sb)_6S_{11}$
Гиббсит	$Al(OH)_3$	Тенардит	Na_2SO_4
Гидраргиллит	$Al(OH)_3$	Тенорит	CuO
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Тилазит	$CaMg(AsO_4)F, OH$
Госларит	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Урбанит	$AlOHSO_4$
Диаспор	$AlOOH$	Ферригидрит	$Fe(OH)_3$
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	Халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Кальцит	$CaCO_3$	Халькозин	Cu_2S
Куприт	Cu_2O	Гернезит	$Mg_3(AsO_4) \cdot 8H_2O$
Куприферрит	$CuFe_2O_4$	Церуссит	$PbCO_3$
Купроферрит	$CuFeO_2$	Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Лангит	$Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$	Эритрин	$Co_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Ларнакит	$PbO \cdot PbSO_4$	Брошантит	$Cu_4(OH)_6SO_4$

карбонатов (кальцита, доломита), еще не успевших раствориться (Талмовские Пески, Хову-Аксинские хранилища); силикатная модель соответствует составу вещества Комсомольского хранилища. Следует отметить, что соответствие модельного и реального составов хвостохранилищ приблизительно. В численных экспериментах невозможно учесть все особенности вещественного и геохимического состава твердого вещества хранилищ, но основные принципиальные закономерности развития процессов окисления, растворения, осаждения построенные модели отражают вполне адекватно, что и было проверено на фактическом материале. К 1 кг твердого вещества “приливали” вначале по 100 мл дистиллированной воды (10 шагов). После первых 10 шагов к твердому веществу “приливали” по 1000 мл воды. Каждая порция воды после установления равновесия “выливалась” в следующий резервуар 3, имитирующий дренажный ручей, а из “дренажного ручья” попадала в “пруд-отстойник” (резервуар 4). На оси X отложено соотношение “суммарная вода/порода”. Например, на 1-м шаге это соотношение будет 0.1 кг воды/1 кг твердого вещества – 0.1, на 2-м шаге – 0.2 кг воды/1 кг твердого вещества – 0.2 и т. д.

Упомянутые в тексте книги минералы и их формулы приведены в табл. 2.3.

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В НАСЫПНЫХ ОТВАЛАХ

Насыпные отвалы, как правило, представлены небольшими объемами высокосульфидных отходов гидрометаллургического или пирометаллургического передела сульфидных флотоконцентратов. Высокая концентрация сульфидов плюс морфология насыпных куч, способствующая легкому доступу кислорода, колеблющаяся влажность – все эти факторы обуславливают чрезвычайно высокую скорость окисления вещества, выщелачивания металлов и их перераспределения. В насыпных отвалах эти процессы протекают несравненно интенсивнее, чем в затопленных хвостохранилищах (техногенных озерах), в них отчетливо прослеживаются изменение форм нахождения металлов в твердом веществе и растворах, минеральная последовательность переотложения вещества, формирование различных геохимических барьеров. Подробное изучение геохимических и минералогических закономерностей изменения вещества было проведено на примере отвалов Джидинского, Берикульского, Хову-Аксинских хранилищ и Талмовских Песков. Для сравнительной оценки более кратко описаны хранилища Карабашской обогатительной фабрики и отвал клинкеров Беловского цинкового завода. В этих хвостохранилищах складированы отходы различного вещественного состава, но характер геохимических процессов, происходящих в период хранения, объединяет отсутствие водного экрана как защитного слоя против воздействия окисляющих агентов атмосферы. Вследствие этого преобразование вещества, т. е. разрушение первичных минеральных ассоциаций, переход металлов в раствор, их миграция и переотложение во вторичных соединениях и фазах, проявляется в формировании гипергенной зональности за счет дифференцированного распределения форм металлов разной подвижности.

Одним из основных факторов, определяющих особенности процессов перераспределения металлов и их форм, является вещественный состав складированных отходов и наличие микроэлементов в примесях. Выявление особенностей перераспределения вещества в насыпных отвалах и осушенных хранилищах существенно затрудняется их изначально незакономерным строением, обусловленным “первичной” неоднородностью вещества при складировании. В процессе исследований выяснено, что разница в распределении валовых содержаний металлов в большей степени определяется именно этим фактором, а дифференциация их водорастворимых и обменных форм происходит уже вследствие процессов, идущих во время хранения.

3.1. Джидинский отвал сульфидного промпродукта

3.1.1. Минеральный состав

Вертикальное строение Джидинского насыпного отвала неоднородно по структуре и составу вещества, для которого характерно относительно низкое содержание алюмосиликатной составляющей при высоком содержании сульфидного железа (табл. 3.1). Обращает на себя внимание и заметное количество СаО, косвенно отражающее присутствие кальцита, что играет немаловажную роль в процессах гипергенного изменения.

3.1.1.1. Первичные минералы

Под термином “первичные минералы” мы подразумеваем фазы, слагающие вещество отвалов, не подверженные изменению за время их хранения. Первичный вещественный состав сульфидного отвала довольно разнообразен и отражает богатую минералогию Джидинского рудного поля. Содержание сульфидов колеблется по вертикальному разрезу от нескольких до 60 % и в среднем составляет около 35 % [Айриянц, 1999]. В основном это пирит (55–59 %), меньшую долю составляют сфалерит и галенит, присутствующие в количестве от 0.1 до 5 %, еще меньшую – блеклая руда (тетраэдрит), халькопирит. В единичных зернах встречаются сульфосоли висмута. Серебро найдено в виде изоморфной примеси в сульфидах и сульфосолях (галените и тетраэдрите), реже оно присутствует в собственных минералах (гессит и неизвестная фаза, содержащая Ag, Fe, S, Sn). Главными нерудными минералами хвостов являются кварц, полевые шпаты, амфиболы, реже встречаются флюорит, мусковит и карбонаты (родохрозит).

3.1.1.2. Вторичные минералы

Степень изменения сульфидных минералов зависит от места отбора пробы. Наилучшая сохранность первичного материала отмечена в тех слоях, которые в течение длительного времени не подвергались воздействию кислорода атмосферы. Это нижние горизонты, а также линзы сульфидов в глинистом материале, в которых крупнозернистый пиритовый песок практически не окислен и имеет чистые поверхности зерен. В рыхлом материале и ослабленных зонах процесс интенсивного изменения сульфидов макроскопически выражен в обильном появлении железистых охр.

Таблица 3.1

Силикатный состав вещества Джидинского отвала, %

Статистические параметры	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S _{общ}	S _{сульфат}	Ba
Средн. (n = 24)	30.87	0.52	5.73	21.7	0.46	1.19	3.63	0.78	1.64	0.16	21.36	0.67	0.04
Мин.	7.48	0.23	1.56	9.5	0.06	0.38	1.17	0.15	0.58	0.05	6.16	0.34	0.01
Макс.	57.85	0.95	12.75	38.0	1.38	2.60	6.31	1.53	4.17	0.41	42.28	1.26	0.07
Ст. откл.	11.88	0.13	2.49	8.2	0.33	0.43	1.33	0.21	0.73	0.06	9.53	0.18	0.01

Термин “вторичные фазы” относится к тем образованиям, которые были сформированы в процессе выветривания и окислительного растворения вещества отходов после их складирования. Состав вторичных соединений, замещающих исходные минералы, зависит в первую очередь от специфики исходного состава складированного материала. В Джидинском спецотвале каймы замещения состоят из Pb, Cu, Ag и в меньшей мере Fe-соединений. Наиболее подвержен окислению галенит; большая часть его граней покрыта различными каймами замещения (табл. 3.2). Нередки каймы замещения по халькопириту. На поверхности зерен сфалерита, как правило, не образуется вторичных соединений. Редкие новообразования по этому минералу, состав которых приведен в табл. 3.2 (предположительно, халькопирит), скорее всего были сформированы при окислении и растворении сфалерита и освобождении примеси железа и меди. Несмотря на небольшое количество новообразованных соединений, в некоторых местах удалось пронаблюдать их взаимоотношения, что дало возможность представить последовательность их формирования и объединить в ассоциации, включающие соединения как внутри тела отвала, так и на его поверхности. Ниже приведено описание минералов, составляющих данные ассоциации. Сразу же отметим, что в таблицах по составу вторичных соединений не приводятся общие суммы проанализированных элементов.

Таблица 3.2

Состав вторичных минералов и соединений, образующихся по зернам сульфидов (Джидинский сульфидный промпродукт), %

Точки анализа	Fe	Pb	Zn	Cu	Ag	Bi	S	Te
Кайма по галениту								
85-20	3.70	4.45	0.09	55.32	0.32	0.43	29.07	0.02
85-21	3.21	10.92	0.02	48.05	0.39	0.41	28.06	0.02
85-22	6.69	16.43	0.03	32.12	7.60	1.27	24.71	1.45
85-24	5.87	5.66	0.00	39.45	5.86	1.20	26.19	1.84
88-12	0.22	57.0	0.00	4.31	0.65	0.30	27.33	0.00
88-13	0.38	56.56	0.00	5.28	0.50	0.75	9.00	0.00
88-10	16.05	12.93	0.00	22.77	1.60	1.36	24.41	0.00
88-11	18.02	9.23	0.02	23.91	1.52	2.06	25.56	0.00
88-39	29.13	0.00	0.43	34.39	0.04	0.00	35.12	0.02
Кайма по халькопириту								
88-40	24.59	0.20	0.66	27.17	12.00	0.07	30.77	2.01
88-40a	14.73	7.90	0.23	17.67	30.88	0.20	23.92	5.57
Кайма по сфалериту								
3	21.84	2.79	0.30	25.74	0.07	0.44	26.80	0.00
4a	19.46	3.57	0.36	33.26	0.00	0.30	26.99	0.00
5	20.97	2.49	0.50	32.09	0.06	0.31	26.96	0.00
6	17.97	2.25	1.61	38.43	2.94	0.13	30.59	0.00
Кайма по гесситу								
18	7.96	3.21	0.00	0.20	21.19	3.57	3.76	32.76
19	3.46	1.19	0.00	0.00	31.55	3.44	6.00	15.37
20	5.96	1.95	0.00	0.31	34.92	4.88	5.30	25.23

Размер вторичных фаз чаще всего меньше размера пучка микронзонда, кроме того, они представляют собой смесь нераскристаллизованных солей, так что сумму, близкую к 100 %, получить невозможно. Не претендуя на анализ индивидуальных вторичных соединений, тем не менее считаем, что приведенные составы наглядно демонстрируют элементные особенности формирующихся фаз.

Ассоциация замещения и цементации

Гидроокислы железа являются наиболее распространенными вторичными минералами хвостохранилищ. Выделяются две формы. Первая слагает каймы замещения по сульфидным минералам. Вторая проявлена в виде натечных образований, которые обильно цементируют исходные минералы в областях, прилегающих к поверхности. Мощность кайм и общее количество гидроокислов железа увеличиваются по мере приближения к открытым полостям (кавернам и трещинам). Как установлено с помощью сканирующего микроскопа и микронзондового анализа, гидроокислы железа иногда содержат значительные примеси тяжелых металлов.

Англезит $PbSO_4$ формирует вторичные каймы замещения вокруг зерен галенита, предохраняя его от дальнейшего окислительного растворения, и проникает в него по трещинам (рис. 3.1). Нередко англезит ассоциирует со вторичными соединениями сложного состава (см. табл. 3.2).

Бассанит $2CaSO_4 \cdot H_2O$ обнаружен методом рентгеноструктурного анализа в слюдяном слое на глубине 20 см от поверхности насыпного отвала.

Ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ наблюдался в виде тонкозернистого агрегата, иногда сферолитов (до 1 мм в диаметре), состоящих из коричнево-желтых кристаллов с алмазным блеском. Ярозит развивается в межзерновом пространстве, в 10–15 см от поверхности.

Ковеллин CuS замещает галенит. Он ассоциирует с другими фазами сложного состава, содержащими Cu и Pb (см. табл. 3.2, точки № 85-21, 85-20).

Новообразованные соединения Cu и Ag наблюдаются в виде кайм замещения по халькопириту (см. табл. 3.2, точки № 88-40, 88-40а).

Борнит Cu_5FeS_4 обнаружен методом рентгеноструктурного анализа в числе вторичных фаз в глинистом слое, задерживающем мигрирующие сверху потоки инфильтрационных вод.

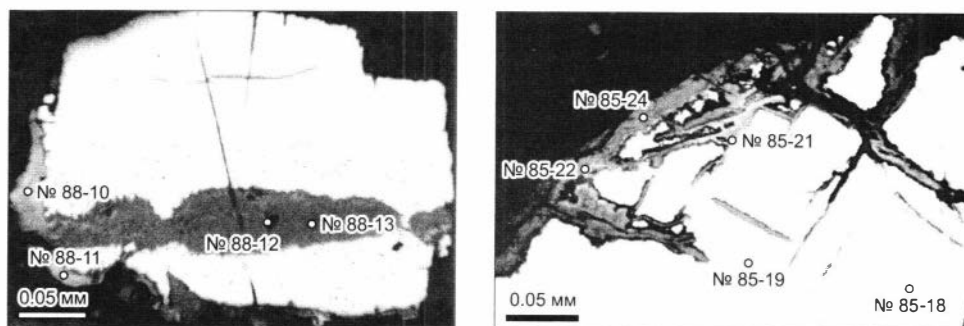


Рис. 3.1. Каймы вторичных соединений, развивающиеся по галениту.

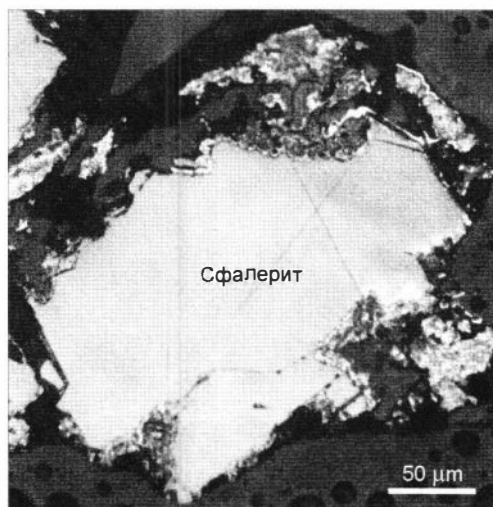


Рис. 3.2. Вторичный Fe-Cu-сульфид (халькопирит?), развивающийся по сфалериту.

Cu-Fe-сульфид установлен в виде каймы по сфалериту (предположительно халькопирит, рис. 3.2, см. табл. 3.2, точки № 3, 4а, 5, 6).

Фаза сложного состава (Ag-Fe-Pb-Te-Bi-S) развивается по гесситу (см. табл. 3.2).

Ассоциация выцветов

Ассоциации легкорастворимых сульфатов Fe, Cu и Zn, отнесенные ко второй группе, обычно наблюдаются в сухую погоду в виде выцветов и корочек на поверхности

Джидинского отвала (рис. 3.3). В сущности, эти фазы являются временной формой выносимых из техногенного тела элементов.

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлен прозрачными, удлинёнными, хорошо ограниченными кристаллами, развивающимися в первых сантиметрах от поверхности сульфидных куч; иногда встречаются зерна с “рваными” неровными краями, что, вероятно, характеризует нестабильность локальных условий растворения и роста.

Ярозит обычно в виде рыхлой мелкокристаллической пленки покрывает кристаллы гипса. Тесная повсеместная ассоциация гипса, ярозита и сульфатов Fe может быть объяснена протеканием реакции



Четиншанит $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наблюдался на поверхности в виде прозрачных метакристаллов зеленого цвета (до 0.7 мм в диаметре), имеющих стеклянный блеск и округлые “обсосанные” очертания (рис. 3.4).

Халькантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образует сферолитовые молочно-голубые выделения, нарастающие на четиншанит, диаметром до 0.5 мм (см. рис. 3.4).

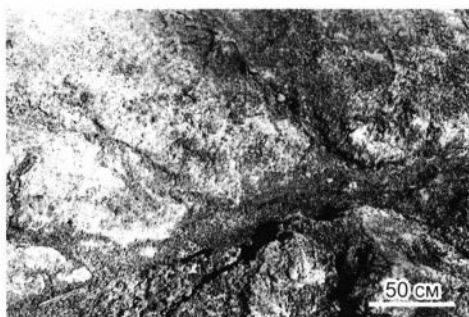


Рис. 3.3. Выцветы сульфатов меди и цинка на поверхности Джидинского отвала.

Рис. 3.4. Халькантит (светло-голубой), нарастающий на четиншанит (зеленый).

Бианкит $(\text{Zn, Fe})(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бойлеит $(\text{Zn, Mg})(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ганнингит $(\text{Zn, Mn})(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуют творожно-белые, трещиноватые корки (до 0.2 мм) и выцветы на поверхности Джидинских сульфидных куч. Местами наблюдается плавный переход от халькантита к Zn-сульфатам (см. рис. 3.3).

По данным Л.К. Яхонтовой и А.П. Грудева [1978], водные сульфаты могут формироваться за счет капиллярного подъема сульфатных рассолов ($\text{pH} < 3$), сгущающихся при испарении или вымораживании. Большие содержания халькопирита и сфалерита в Джидинских хвостах соответственно приводят к высоким концентрациям меди и цинка в поровых растворах, из которых позже формируются сульфаты этих металлов. В случае недосыщенных по этим металлам поровых растворов цинк и медь осаждаются в виде примеси в железистых сульфатах.

Последовательность осаждения солей ассоциации выцветов находится в соответствии с растворимостью минералов по справочным данным [Наумов и др., 1971], что позволяет в совокупности с минералогическими наблюдениями наметить ряд подвижности металлов в зоне аэрации: $\text{Pb} < \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Zn}$ или ярозит (произведение растворимости при нормальных условиях -14.8), четишанит (нет данных), халькантит (-2.64), бианкит (-1.76), бойлеит (нет данных), ганнингит (-0.57).

3.1.2. Геохимические особенности изменения вещества

В отвале ДВМК при изучении вертикальной зональности установлены важные закономерности миграции и переотложения металлов, связанные с особенностями его строения, в дальнейшем имеющие разные следствия. Распределение металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) по разрезу подобно. Их накопление происходит на контакте с глинистыми экранирующими слоями (Д-3), в то время как на контакте с легкопроницаемыми крупнозернистыми слоями (Д-14) их содержания резко падают (рис. 3.5). Максимальные вариации содержаний по вертикальному разрезу установлены для Те, Cu, Zn и Cd, минимальные отмечены для Pb. При этом наибольшие содержания всех металлов приурочены к тонко-, среднезернистым сульфидным слоям, наименьшие – к крупнозернистому пиритовому песку и породным линзам и слоям.

Коэффициенты корреляции распределения металлов имеют высокие значения (табл. 3.3), но при этом обращает на себя внимание отсутствие корреляции между такими близкими по свойствам элементами, как Zn и Cd, Zn и Pb, и низкие значения коэффициента в паре Pb-Ag. Сходное распределение металлов по вертикали в какой-то мере обусловлено первичной минеральной ассоциацией, но существенную роль начинают играть и вторичные процессы, т. е. одновременно с разрушением первичных связей между элементами (Zn-Cd, Pb-Ag) возникают новые гипергенные геохимические ассоциации (Zn-Fe, Pb-Au, Cd-Fe).

На фоне довольно высоких содержаний элементов в пробах разреза их гипергенное перераспределение не оказывает большого влияния на изменение общей картины. Для выявления особенностей вторичных процессов было использовано изменение по вертикали подвижных форм металлов, прежде всего, связанных в водорастворимых соединениях. Две пачки слоев разреза № 1, характеризующиеся морфологически сходной структурой, но различным подстилающим материалом,

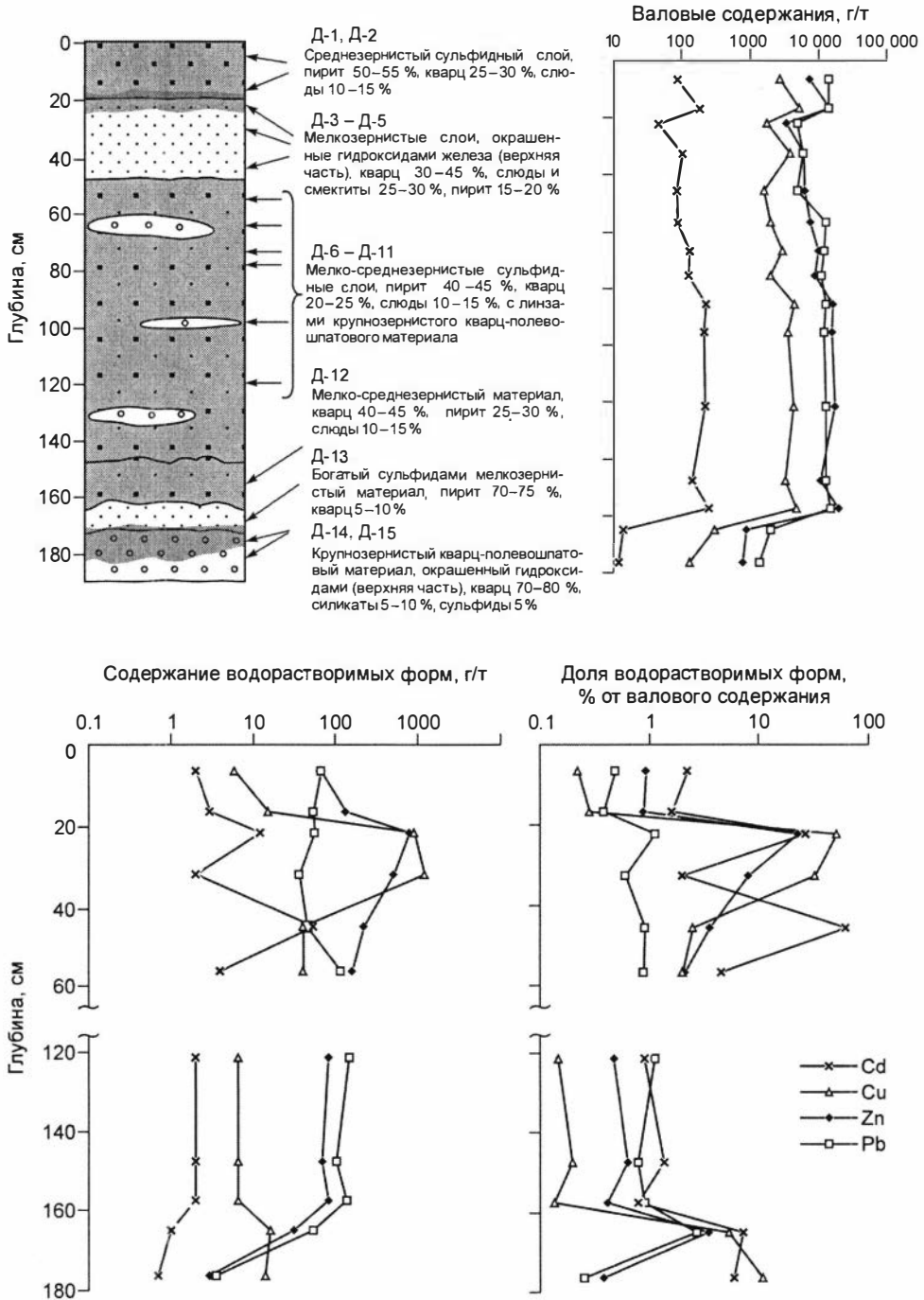


Рис. 3.5. Строение разреза № 1 Джидинского отвала и вертикальное распределение металлов.

Таблица 3.3

**Коэффициенты корреляции между металлами в вертикальных разрезах
Джидинского отвала**

Элемент	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe	Au	Ag
Разрез № 1 (n = 11)							
Pb	0.419						
Cu	0.822	0.493					
Cd	0.364	0.546	0.345				
Fe	0.875	0.651	0.784	0.390			
Au	0.771	0.357	0.855	0.018	0.735		
Ag	0.866	0.621	0.839	0.316	0.953	0.754	
Te	0.709	0.553	0.875	0.224	0.807	0.751	0.902
Разрез № 2 (n = 15)							
Pb	0.822						
Cu	0.886	0.775					
Cd	0.995	0.797	0.896				
Fe	0.678	0.859	0.650	0.660			
Au	0.785	0.566	0.681	0.772	0.486		
Ag	0.938	0.802	0.857	0.922	0.693	0.900	
Te	0.593	1.000	0.598	0.601	0.551	0.629	0.704

Примечание. Здесь и далее выделены полужирным коэффициенты с уровнем достоверности > **0.99**, курсивом – с уровнем достоверности >0.95.

представляют особый интерес: первая включает слои Д-1–Д-3, а вторая – Д-13–Д-15 (см. рис. 3.5, распределение по вертикали водорастворимых форм). Слои Д-1 и Д-13 – это линзы тонкозернистой пиритовой сыпучки, идентичной по минеральному составу. Верхняя пачка подстилается светлой глиной (Д-3). Растворяющийся и выносимый из вышележащих слоев материал концентрируется на контакте с подстилающей глиной. Растворы проникают в глинистый слой только по микротрещинкам, маркируемым рыжим цветом. В подошве сульфидного слоя (Д-2) и подстилающем глинистом материале (Д-3–Д-5) совместно с гидроксидами Fe формируются сульфаты Pb, Ca, Fe (англезит, гипс, бассанит, ярозит). Водорастворимые фазы Zn, Cu и Cd концентрируются внутри глинистого слоя, который является фильтрационным экраном для растворов. Несмотря на то что этот глинистый слой содержит минимальное количество металлов, в нем установлено максимальное содержание водорастворимых форм. Их доля здесь составляет 23, 26 и 50 % от валового содержания Zn, Cu и Cd соответственно (табл. 3.4, см. рис. 3.5).

Очевидно, низкая проницаемость глинистого слоя приводит к пересыщению растворов по отношению к сульфатам металлов и к формированию их вторичных соединений. Необходимо отметить, что Cu и Cd в растворе проникают ниже по разрезу, чем Zn. В слое Д-5 60 % Cd представлено растворимыми фазами, а максимум Cu[V] отмечен в слое Д-4. Содержания Pb[V] и Fe[V] относительно постоянны для всего разреза и составляют небольшую долю от их валовых содержаний. Это различие указывает на то, что элементы, первоначально находящиеся в единой минеральной ассоциации, начинают разделяться вследствие активного окисления веще-

Таблица 3.4

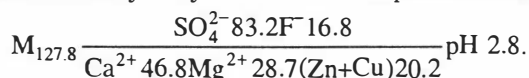
Валовые содержания (ВС) и концентрации водорастворимых форм металлов (В) по вертикальному разрезу № 2 Джидинского отвала, г/т

Проба	Глубина, см	Zn		Cd		Cu		Pb		Fe	
		ВС	В	ВС	В	ВС	В	ВС	В	ВС, %	В
Д-1	5	7300	67	89	2	2700	6	14000	67	27.62	<15
Д-2	18	14600	130	190	3	5300	15	14000	53	24.36	<15
Д-3	22	3400	770	45	12	1800	898	5000	56	9.59	<15
Д-4	30	6200	490	100	2	3800	1209	6000	36	10.43	<15
Д-5	45	6300	220	86	53	1600	40	5000	45	8.82	20
Д-6	55	7600	160	89	4	2000	40	13000	113	25.62	40
Д-7	65	10000	<1	130	<0.7	3000	<13	12000	<7	25.62	<15
Д-10	73	9000	<1	130	<0.7	2000	<13	11000	<7	15.40	<15
Д-8	78	16700	<1	230	<0.7	4500	<13	13000	<7	27.00	<15
Д-9	100	16000	<1	210	<0.7	3600	<13	12000	<7	27.00	<15
Д-11	120	17400	83	220	2	4400	<13	13000	146	34.65	<15
Д-12	160	10800	68	150	2	3300	<13	13000	103	36.05	<15
Д-13	170	20000	82	250	2	4800	<13	15000	136	16.24	<15
Д-14	175	900	31	14	1	300	16	2000	53	3.64	<15
Д-15	180	800	3	12	<0.7	130	14	1400	<7	1.61	17

ства и приобретают различную миграционную способность даже в течение такого небольшого (в геологическом масштабе) периода времени. В нижней пачке слоев растворы свободно проникают в рыхлый материал кварц-полевошпатового породного отвала, окрашивая его на значительном протяжении в ярко-рыжий цвет. Кроме гетита и лепидокрокита вторичных минералов здесь не образуется. В отсутствие барьера растворы мигрируют, не достигая насыщения, и металлы могут попадать за пределы отвала в окружающую среду.

3.1.3. Геохимия поровых растворов

Поровые растворы Джидинского отвала имеют очень высокую минерализацию (табл. 3.5), соответствующую рапе, и могут быть отнесены к сульфатно-фторидному кальций-магниевому типу с высоким содержанием металлов:



На этом примере (что найдет подтверждение и далее) видно, что классификация вод по составу существенно расширяется за счет появления типов вод, невозможных в природной, даже насыщенной солями, среде. Среди катионов заметную роль играют тяжелые металлы, достигая 20 % в основном составе. Очевидно, что процессы обмена катионами между твердым веществом и поровой водой будут определяться особенностями состава последней.

Итак, складирование насыпным способом богатых сульфидами отходов типа джидинских приводит к интенсивному окислению сульфидов, формированию высокоминерализованных растворов с pH 2.5–3.0 и Eh ~ 400 мВ и образованию многочисленных вторичных соединений.

Таблица 3.5

Состав поровых вод Джидинского отвала, г/л

Элементы	Сред. (n = 9)	Мин.	Макс.	Ст. откл.	Лужа под отвал
pH	2.8	2.5	3.3	0.3	3.0
Eh, мВ	0.400	0.375	0.439	0.025	0.524
Ca ²⁺	2.8	0.17	4.3	1.4	950
Mg ²⁺	1.7	0.11	2.6	0.85	580
F ⁻	5.9	3.1	10.1	3.8	0.27
SO ₄ ²⁻	73	22	140	47	3.4
Zn	13	0.4	27	9	0.4
Cu	8.2	0.46	15.3	4.5	0.5
Cd	0.26	0.003	0.74	0.25	0.003
Fe	4.9	1.7	15	4.0	0.2
Mn	0.53	0.14	1.2	0.44	0.03
Pb*	4.58	0.9	11.8	4.0	1.1
Ni*	97	7.5	380	150	0.5
Sb*	7.4	1	37	12	Н. о.

* В мг/л.

3.2. Берикольский отвал кеков цианирования сульфидного флотоконцентрата

3.2.1. Минеральный состав

3.2.1.1. Первичные минералы

Содержание пирита в Берикольском отвале варьирует от 75 до 90 % от общего количества сульфидов в тяжелом шликсе. Пирит встречается в виде отдельных зерен различной формы без признаков дробления и трещин. Каймы замещения по пириту наблюдаются очень редко. Пирротин не превышает 2 % от всей массы сульфидов, его зерна более издроблены, по трещинам спайности замещается вторичными соединениями. Количество арсенопирита составляет 8–19 % от общего числа сульфидов в тяжелом шликсе. Морфологически арсенопирит очень сходен с пиритом, изредка эти минералы встречаются в тесных сростках. Сфалерит обнаружен как в виде единичных зерен, так и в сростании с халькопиритом. В отличие от пирита и арсенопирита, сфалерит выглядит более издробленным и трещиноватым. Встречаются зерна сфалерита со следами растворения, но вторичные соединения на нем практически не образуются. Халькопирит (2–14 %) наблюдается как в виде отдельных зерен, так и в сростании со сфалеритом, реже с борнитом. Визуально степень дробления зерен халькопирита такая же, как у сфалерита. Каймы замещения по халькопириту встречаются очень редко. Единичные зерна галенита наблюдались только в аншлифах из нижних слоев слабоизмененных отходов. Граница зерен галенита неровная, кавернозная со следами растворения.

3.2.1.2. Вторичные минералы

Наиболее ранними вторичными продуктами являются соединения, слагающие гипергенные каймы вокруг разрушающихся зерен сульфидов [Сиденко, 2001].

Таблица 3.6

**Средние значения микрозондового анализа кайм замещения вокруг зерен
сульфидов в Бериккульских кеках цианирования**

<i>n</i>	Fe	Pb	Zn	Cu	As	S	Al	Si	Ca	K
Кайма по пирротину										
3	22.7	0.53	0.37	0.17	6.57	0.57	0.84	0.37	0.7	0.02
4	47.4	0.93	0.52	0.13	4.74	3.94	0.01	0.23	0.5	0.16
Кайма по арсенопириту										
3	13.8	0.15	0.68	0.06	1.77	0.34	2.65	7.12	0.5	0.16
Кайма по сфалериту										
2	17.8	0.29	0.90	0.18	4.47	1.23	2.19	4.94	1.3	0.45
Кайма по халькопириту										
4	27.0	0.17	0.26	0.72	8.02	0.78	1.70	0.92	1.06	0.03
Кайма по галениту										
6	1.74	65.53	0.00	0.66	8.27	2.73	0.01	0.03	н. о.	0.07
Кайма по пириту										
<i>Внутренняя</i>										
6	56.7	0.13	0.20	0.48	0.34	0.49	0.02	1.66	0.3	0.00
<i>Внешняя</i>										
9	38.0	0.71	0.51	0.41	6.63	1.70	1.78	4.10	1.1	0.23

Отличие кайм замещения в Бериккульском отвале от вторичных фаз Джидинского состоит в более бедном элементном составе формирующихся соединений. Основа всех проанализированных фаз – Fe и As (кроме кайм по галениту). В заметном количестве устанавливаются Al и Si, что может указывать на их высокие концентрации в поровых растворах, а следовательно, и на активный процесс растворения алюмосиликатов в Бериккульском отвале.

Иногда вторичные фазы составляют до 40 % объема зерна, а зачастую замещают зерно полностью. Наиболее широкие каймы (около 10 мкм) формируются только вокруг пирротина, часто его зерна замещены нацело. По составу выделяются две разновидности вторичных продуктов, замещающих пирротин (табл. 3.6). Первая из них характеризуется пониженными содержаниями Fe и S, а также повышенными концентрациями As относительно второй разновидности. Средние содержания металлов (Pb, Zn и Cu) не превышают 1 %.

Кайма, развивающаяся по арсенопириту, состоит из Fe, As, Al и Si. Содержание металлов в ней очень низкое по сравнению с каймами по другим сульфидам. В кайме, обрастающей сфалерит, в два раза выше содержание Zn (0.9 %) по сравнению с каймами на других сульфидах, в ней обнаружены Fe, Si, As, Al и S. Кайма, развивающаяся по халькопириту, сходна по составу со вторичными фазами по пирротину, ее отличительной особенностью является повышенное содержание Cu. Галенит замещается соединением, состоящим из Pb, As, S и небольшого количества Fe. Следует отметить, что в кайме по галениту возрастает содержание Cu и практически нет Si и Al.

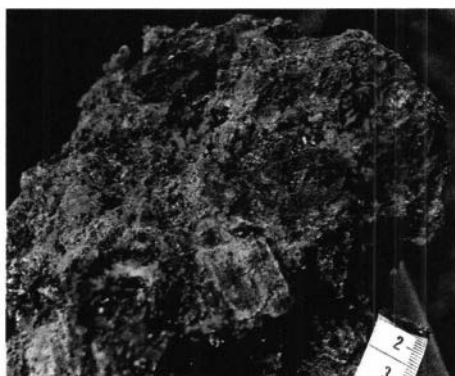


Рис. 3.6. Смесь рентгеноаморфных сульфоарсенатов железа (коричнево-оранжевый), выполняющих каверны выщелачивания в литифицированном горизонте.

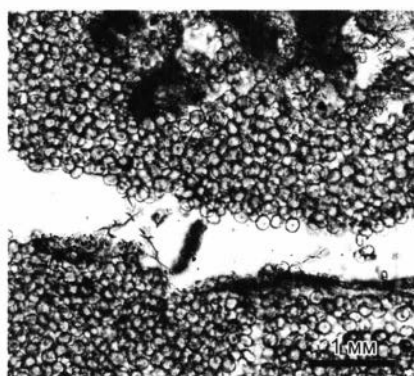


Рис. 3.7. Оолиты свинецсодержащего ярозита выполняют трещину в горизонте интенсивного окисления (шлиф без анализатора).

Ассоциация замещения и цементации

Далее рассмотрим вторичные минералы и соединения, связывающие значительные количества тяжелых металлов и мышьяка в виде твердых фаз. Описание вторичных минералов приводится от нижних, менее измененных горизонтов, к верхним, наиболее измененным.

Ковеллин CuS обнаружен в нижней подзоне выщелачивания в виде тонких прожилков (мощностью менее 0.01 мм). Минерал встречается очень редко и ассоциирует со слабо измененными сульфидами и метакристаллами гипса в трещинках его спайности.

Аморфные сульфоарсенаты и арсенаты железа обнаружены во всех горизонтах разреза за исключением самого верхнего (рис. 3.6). Они представляют собой скрытокристаллические натечные образования и пленки красно-коричневого цвета с раковистым изломом. В диссертационной работе Н.В. Сиденко [2001] выделено три группы аморфных соединений, различающихся по содержанию Fe и As. В них присутствуют в виде примесей Al, Si, Zn, Pb и Cu, но наиболее точно составу аморфных сульфоарсенатов отвечает буковскиит $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В аморфном веществе вероятно присутствие соединения, близкого по свойствам к скородиту $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Подробное описание аморфных сульфоарсенатов и арсенатов Fe дано в табл. 3.7.

Минералы группы ярозита – основные минералы зоны окисления Бериккульских отвалов. Они встречаются в виде скрытокристаллической массы желтого цвета. Наибольшее количество минералов этой группы установлено в верхнем слое отвалов. Вниз по разрезу содержание ярозита постепенно уменьшается. Чаще всего это гидроксониевый ярозит $(\text{H}_3\text{O}_{0.75}\text{K}_{0.13}\text{Na}_{0.11}\text{Pb}_{0.01})\text{Fe}_{2.65}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Содержания примесей в данной разновидности невысоки (табл. 3.8). Согласно пересчетам, основанным на валовых содержаниях элементов, ярозит составляет около 25 % верхнего наиболее окисленного горизонта. Примесь Pb в ярозите (рис. 3.7) полностью покрывает валовые содержания Pb в окисленном горизонте.

Таблица 3.7

**Средние содержания элементов в группах аморфного вещества
Берикульского отвала кеков цианирования, %**

Содержание	As	Al	Si	Fe	Cu	Zn	Pb	S	K
Группа I									
<i>Матрица (n = 12)</i>									
Среднее	11	0.3	0.24	34.3	0.04	0.08	0.07	5.4	0.07
Дисперсия	1.0	0.0	0.002	1.9	0.001	0.003	0.001	0.49	0.007
<i>Включения (n = 6)</i>									
Среднее	8.1	0.2	0.20	32.0	0.04	0.06	0.34	7.8	0.95
Дисперсия	5.3	0.01	0.002	1.2	0.001	0.002	0.069	2.1	0.279
Группа II									
<i>Матрица (n = 33)</i>									
Среднее	14	1.2	1.06	29	0.03	0.26	0.09	5.9	0.02
Дисперсия	1.6	0.11	0.19	1.1	0.001	0.010	0.003	0.16	0.001
<i>Включения (n = 16)</i>									
Среднее	8.4	2.9	0.94	25.2	0.03	0.24	1.73	8.0	1.79
Дисперсия	6.3	0.78	0.25	7.0	0.001	0.010	1.3	1.5	2.2
Группа III (n = 83)									
Среднее	22	1.9	0.10	21	0.09	0.29	0.89	5.5	0.03
Дисперсия	2.1	0.13	0.003	3.0	0.002	0.005	0.12	0.92	0.01

Вторая разновидность минерала группы ярозита – калиевый ярозит с высоким содержанием Pb (расчетная формула $K_{0.41}Na_{0.13}Pb_{0.1}H_3O_{0.26}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$). Он содержит больше As, Sb, Zn и Cu (см. табл. 3.8). Эта разновидность ярозита отлагается в трещинах выщелачивания совместно с сульфоарсенатом Fe, формируя сферолитовые выделения до 0.2 мм в диаметре или скопления таких сферолитовых образований.

Мелантерит $Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$ встречается в виде уплощенных моноклинных кристаллов, образующих друзы и неупорядоченные сростки в средней части разреза зоны окисления Берикульских кеков. Цвет кристаллов – зеленый с голубоватым оттенком, размер – до 2 см. На воздухе в течение недели замещается мелкокристаллическим роценитом. Из примесей в заметных количествах установлены Zn и Cu (табл. 3.9).

Ассоциация выцветов

Далее рассматриваются минералы выцветов, которые образуются на испарительном барьере. Подобно Берикулю, на отходах колчеданных месторождений Урала выцветы, как правило, сложены сульфатами Fe, содержащими значительное количество Zn, Cu и Cd [Емлин, 1991].

Роценит $Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$ образует псевдоморфозы по мелантериту, но наиболее часто встречается в сульфатных выцветах, формирующихся на поверхности Берикульских отходов и на вертикальных стенках шурфов. Роценит, как правило, слагает нижнюю часть корки выцветов и замещается копияпитом. Встречается он

Таблица 3.8

**Результаты микрозондового анализа минералов группы ярозита
в Бериккульском отвале, %**

Содержание	K	Na	Pb	Fe	S	As	Cu	Zn	Al
Гидроксониевый ярозит									
<i>Нижние слои зоны окисления (n = 7)</i>									
Среднее	0.97	0.4	0.31	29	12	0.73	0.01	0.01	0.11
Дисперсия	0.07	0.003	0.006	1.6	0.1	0.01	0.0002	0.0003	0.005
<i>Верхний желтый слой (n = 24)</i>									
Среднее	1.6	0.2	0.36	27	10.8	0.35	0.03	0.02	0.12
Дисперсия	0.075	0.01	0.06	5.5	0.51	0.016	0.0005	0.0003	0.006
Калиевый ярозит (n = 7)									
Среднее	3.1	0.5	4.3	30	12.5	1.7	0.24	0.17	0.06
Дисперсия	0.16	0.007	0.71	0.37	0.074	0.04	0.007	0.008	0.0004

Таблица 3.9

Содержания металлов и мышьяка в сульфатах Бериккульского отвала, %

Минерал	n	As	Zn	Cu	Pb
Мелантерит	3	<0.05	0.34	0.24	<0.01
Роценит (выцветы)	3	<0.05	1.0	0.16	0.05
Ромбоклаз	3	0.87	0.08	0.12	0.05
Копиапит	3	0.27	0.13	0.18	0.01
Дитрихит	3	0.64	3.25	0.08	<0.01

в виде радиально-лучистых агрегатов, состоящих из тонких (около 0.1 мм) голубоватых кристаллов. Из элементов-примесей в нем наиболее высоко содержание Zn – около 1 % (см. табл. 3.9).

Кокимбит $Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ встречается в выцветах в рыхлой массе копиапита. Он представляет собой агрегаты червеобразной формы, сложенные удлиненными кристаллами (рис. 3.8, а). Сечение образований около 0.5 мм. Прозрачен, не имеет цвета и ассоциирует с копиапитом. Его количество в выцветах не превышает 10 %.

Ромбоклаз $HFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ обнаружен в форме мелкозернистых агрегатов, состоящих из прозрачных изометричных кристаллов (см. рис. 3.8, б). Минерал тесно ассоциирует с копиапитом и местами составляет 20–30 % от общего объема выцветов. Копиапит нарастает на ромбоклаз. По сравнению с мелантеритом, формирующимся внутри отходов, ромбоклаз содержит меньше примеси Zn и Cu, но в нем присутствует значительное количество As (см. табл. 3.9).

Копиапит $Fe^2+Fe^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ установлен в сезонных выцветах на поверхности Бериккульских куч. Встречается в скрытокристаллических рыхлых образованиях желтого цвета и иногда полностью слагает их. Эти образования состоят из мелких (0.01 мм) моноклинных расщепленных кристаллов (см. рис. 3.8, в). Содержание примесей в копиапите почти такое же, как и в ассоциирующем с ним ромбоклазе, но As содержится меньше.

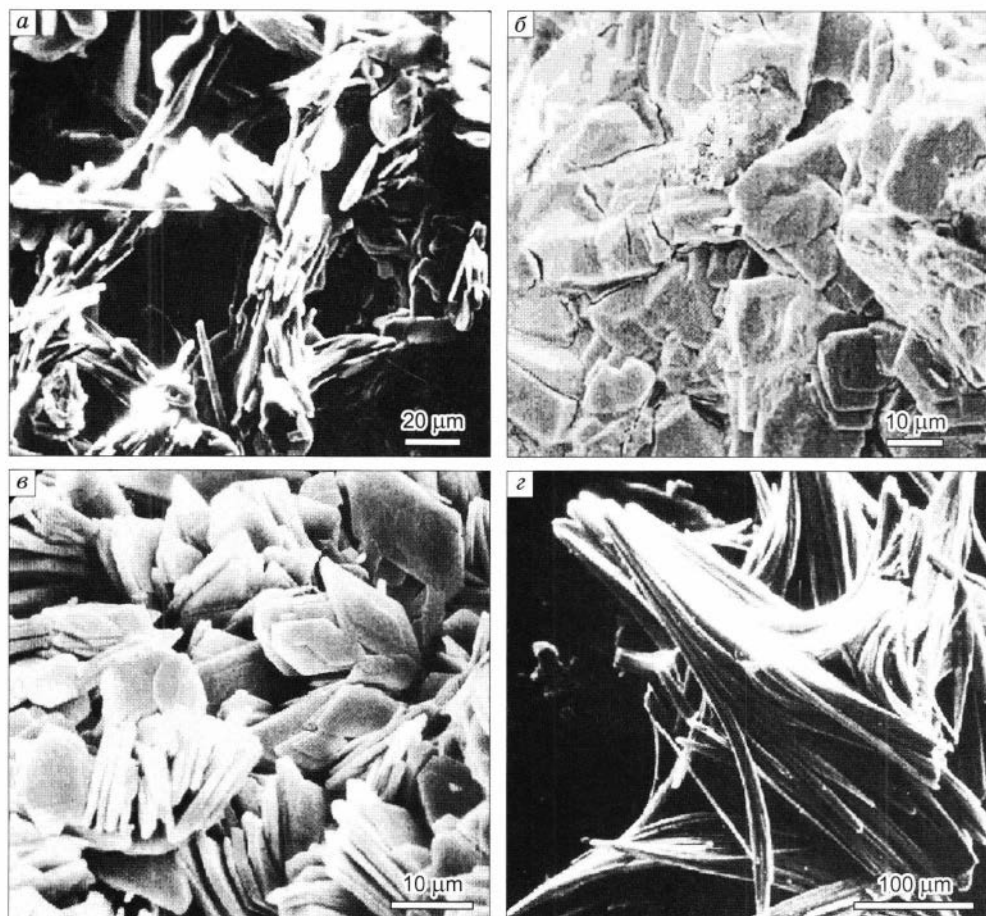


Рис. 3.8. Морфология сульфатов, слагающих корочки выцветов.

a – ряд удлиненных кристаллов кокимбита; *б* – агрегат кристаллов ромбоклаза; *в* – расщепленные пластинчатые кристаллы копаипита; *з* – игольчатые кристаллы дитрихита.

Дитрихит $(\text{Zn}, \text{Fe}^{2+})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ образует светлые оранжево-розовые корочки, которые состоят из тонких игольчатых кристаллов длиной до 0.5 мм (см. рис. 3.8, *з*). На игольчатых агрегатах видны следы разрушения и растворения, что может свидетельствовать об их сравнительно продолжительном существовании.

3.2.2. Геохимические особенности изменения вещества

Распределение металлов по вертикальным разрезам отвала довольно контрастно. Общей закономерностью является низкая их концентрация (за исключением Pb) в верхних слоях и ее повышение к нижним частям разреза (рис. 3.9).

В распределении валовых содержаний элементов по вертикали корреляции не установлено, лишь между Cd и As коэффициент корреляции имеет значимую величину, попадающую в 5 %-й доверительный интервал, а между Pb и Cu отмече-

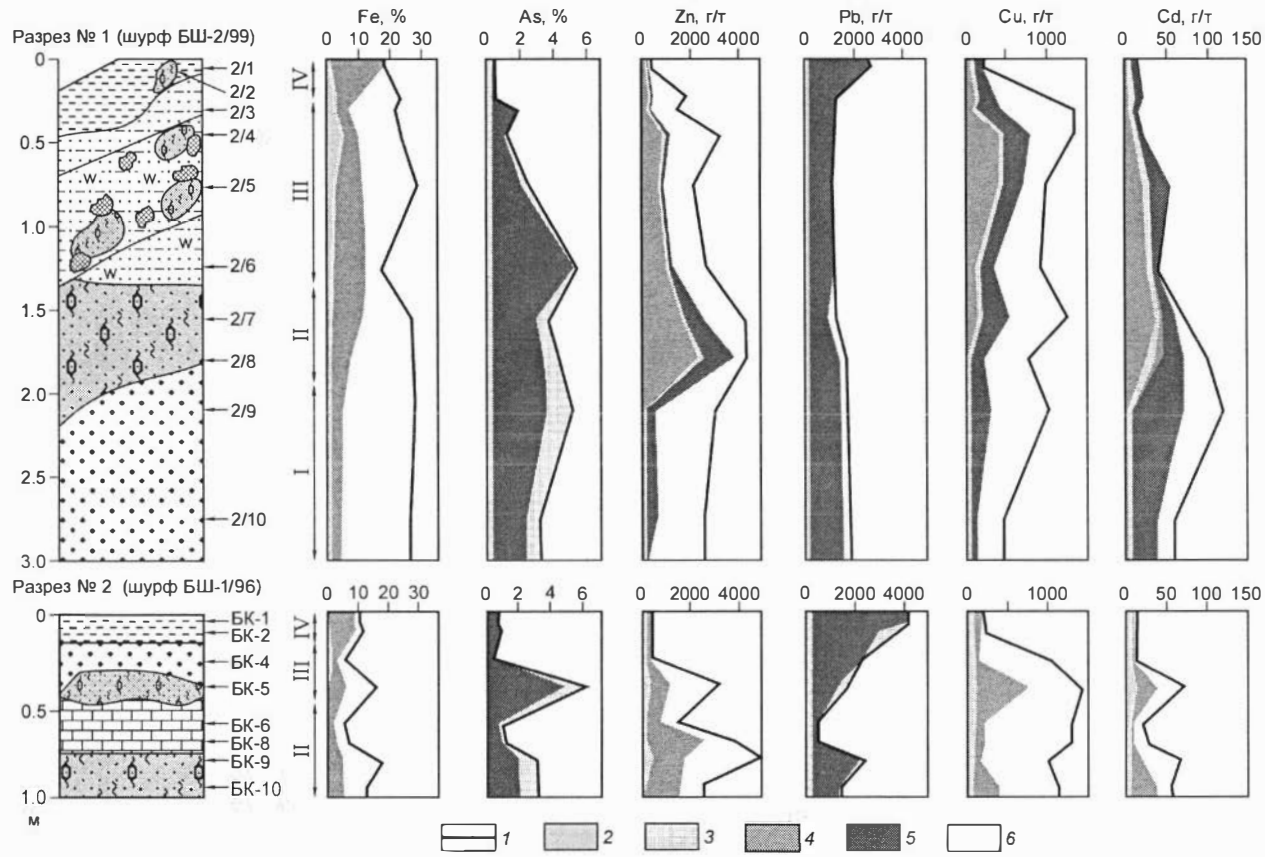


Рис. 3.9. Распределение форм элементов и валовых содержаний в Бериккульском отвале по вертикальным разрезам шурфов. 1 – валовые содержания; формы элементов: 2 – водорастворимая, 3 – обменная, 4 – карбонатная, 5 – связанная с гидроокислами, 6 – остаточная или сульфидная. Горизонты: I – зона слабоизмененных отходов, II – нижняя подзона выщелачивания, III – верхняя подзона выщелачивания, IV – окисленная зона.

Таблица 3.10

**Коэффициенты корреляции между элементами,
разрез № 1 Бериккульского отвала (n = 10)**

Элемент	Fe	As	Cd	Cu	Pb
Zn	0.337	0.417	0.427	-0.131	-0.043
Pb	-0.419	-0.337	-0.172	-0.840	
Cu	0.502	0.142	0.152		
Cd	0.545	0.649			
As	0.204				

Таблица 3.11

**Доля водорастворимых (В) и обменных форм (Об) элементов
в разрезе Бериккульского отвала, %**

Проба	Глубина, см	Zn		Pb		Cu		Cd		As		Fe	
		В	Об	В	Об	В	Об	В	Об	В	Об	В	Об
2/1	10	23	4.3	0.4	0.6	40	2.9	89	1.8	15	11	0.3	0.02
2/2	23	37	2.6	0.6	1.1	15	1.2	32	2.5	10	0.8	6	0.2
2/3	30	49	4.7	0.7	1.0	8	0.9	72	7.2	3	0.2	7	0.3
2/4	45	69	3.1	0.8	0.9	34	1.8	79	5.9	5	0.3	16	0.5
2/5	75	57	3.1	0.7	1.5	44	2.4	44	7.4	0.2	0.15	6	0.3
2/6	125	83	11	0.7	1.4	17	2.1	74	12	0.09	0.07	6	0.5
2/7	155	55	7.5	0.7	1.7	15	2.2	21	3.7	0.1	0.1	2	0.3
2/8	180	13	1.3	0.6	0.8	0.2	0.1	26	8.3	0.1	0.08	0.03	0.002
2/9	210	0.5	0.1	0.6	1.4	0.06	0.04	0.2	0.3	0.09	0.07	0.001	0.002
2/10	275	0.03	0.1	0.5	1.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.002	0.003

на отрицательная корреляция (табл. 3.10). В отличие от вещества Джидинского отвала, вторичные процессы здесь идут более интенсивно, начальные геохимические связи нарушены, но последующего упорядочения судьбы элементов в миграционном пути еще не выявлено.

Кривые распределения водорастворимых форм Zn, Cu, As в верхней части разреза практически повторяют кривые их валовых содержаний, т. е. после низких содержаний в верхних слоях идет резкое возрастание концентрации, очевидно, вследствие переотложения металлов, выносимых сверху (см. рис. 3.9, 2). При этом доля водорастворимой формы от валового содержания в верхних слоях довольно высока (табл. 3.11), она составляет почти четверть для Zn, половину – для Cu, 15 % – для As и 90 % – для Cd.

В нижних горизонтах разреза доля Zn[В] еще больше увеличивается, достигая 83 %. Высокая доля Cd[В] отмечается в тех же слоях. В отличие от соединений других элементов, вторичные формы Pb довольно устойчивы, содержания Pb[В] по всему разрезу стабильно составляют низкую долю от его валовых содержаний (≤ 0.8 %).

Обнаруженной особенностью геохимического состава Бериккульского отвала является низкое количество обменных форм металлов, за исключением Fe, кото-

рое легко переходит в слабокислую вытяжку. Наиболее высокая доля установлена для As в самом верхнем слое – 11 % (см. рис. 3.9, 3, табл. 3.11).

Эта особенность объясняется высокой кислотностью поровых, дренажных и поверхностных вод (см. ниже), которая препятствует сорбции тяжелых металлов и способствует захвату анионов типа арсената. Кроме того, в Бериккульских кеках вообще низкое содержание гидроксидов Fe, наиболее эффективных сорбентов для катионов. Из кислых, насыщенных растворов металлы отлагаются больше в виде водорастворимых соединений, чем в виде сорбированных форм.

3.2.3. Геохимия поровых растворов

Поровые растворы формируются при длительном взаимодействии сульфидных отходов, задержанных вод разных типов и кислорода атмосферы. Поровые воды имеют густонасыщенный коричнево-красный цвет и повышенную вязкость по сравнению с водой. Значения окислительного потенциала растворов (измерено сразу после отжима) колеблются в интервале 385–461 мВ и в среднем составляют +421 мВ (табл. 3.12). Величина рН варьирует от 1.6 до 1.9 и в среднем составляет 1.7. Поровые растворы Бериккуля, по классификации А.И. Перельмана [1982], относятся к классу сильнокислых вод. По минерализации (в среднем 270 г/л) растворы соответствуют рапе и относятся к виду сульфатно-железистых.

$$M_{271.6} \frac{SO_4^{2-} 80.2AsO_3^{3-} 19.1}{Fe^{2+} 93.6Mg^{2+} 4.0Zn^{2+} 1.8} \text{ рН } 1.69.$$

Тип растворов – сульфатно-арсенатный железомagneиный с заметным количеством цинка.

Таблица 3.12

Состав поровых вод Бериккульского насыпного отвала, мг/л

	Б-2/4	Б-2/3	Б-2/6	Б-1/4	Б-1/6	Б-1/7
рН	1.89	1.6	1.6	1.64	1.63	1.76
Eh, мВ	393	428	414	461	445	386
Ca ²⁺	360	370	270	340	340	270
Mg ^{2+*}	6.6	5.2	6.0	6.6	4.8	8.5
Na ⁺	39	35	38	39	55	210
K ⁺	11	15	7.5	11	27	22
SO ₄ ^{2-*}	160	200	200	190	160	180
Fe*	65	75	75	65	34	30
Cu	665	605	205	285	350	350
Zn	670	400	2250	2000	2250	4050
Cd	7.5	12	62	38	25	23
Pb	20	40	40	35	45	35
As*	12	50	26	14	19	14

* В г/л.

Согласно данным моделирования форм нахождения элементов в поровом растворе и твердых фазах, железо присутствует в основном в двухвалентной форме и связано в сульфатные и гидроарсенатные комплексы FeSO_4^0 и $\text{FeH}_2\text{AsO}_4^+$. Почти весь мышьяк находится в виде мышьяковистой кислоты. Кадмий формирует только гидроарсенатный комплекс, свинец находится в виде аква-иона, лишь небольшая его часть образует гидроарсенатный комплекс. Из порового раствора вероятно отложение мелантерита $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, арсенолита As_2O_3 , гипса $\text{Ca}(\text{SO}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}$ и эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Являясь следствием активного окисления сульфидов и миграции выщелоченных металлов, перераспределение элементов отражает формирование вертикальной зональности отвала (сверху вниз): окисленной зоны (0–30 см); зоны выщелачивания (0.3–1.4 м); зоны нейтрализации (1.4–2 м) и зоны слабоизмененного вещества (2–3 м, т. е. до подошвы отвала). Эта зональность установлена и подробно описана Н.В. Сиденко [2001]. В самой верхней, окисленной зоне вся сера находится в сульфатной форме и связана главным образом в ярозите и гипсе. В связи с полным разложением сульфидов в окисленной зоне завершаются окислительные процессы. Дальнейший вынос серы из этого горизонта приведет к замещению ярозита оксидами и гидрооксидами железа. Процесс образования данной зоны можно отнести к стадии конечного выщелачивания и гидролиза.

В нижней подзоне выщелачивания процессы окисления сульфидов, образования кислоты и отложения сульфатов происходят наиболее активно. Нейтрализация образующейся кислоты может происходить только за счет ее взаимодействия с силикатами, поскольку карбонаты в этой зоне уже полностью растворены. Именно в этой подзоне активно поглощается кислород, который расходуется на окисление сульфидов, что препятствует его проникновению в нижние горизонты. Процессы, происходящие в этой зоне, отвечают стадии активного выщелачивания и окисления.

Для зоны нейтрализации характерны процессы взаимодействия кислых растворов с карбонатами, в результате чего происходит активное отложение вторичных минералов, содержащих сульфатную серу (гипс, ярозит и др.). Наличие вторичного ковеллина в этой зоне свидетельствует о том, что здесь идут восстановительные реакции. Эта стадия длится до полного растворения карбонатов в веществе отходов и названа стадией нейтрализации и начала выщелачивания.

3.3. Комсомольское хвостохранилище

Комсомольское хвостохранилище по своему морфологическому типу относится к усыхающим техногенным озерам, поэтому его рассмотрение в данной главе при сравнении с Бериккульским отвалом авторы считают уместным. Со временем вследствие постоянного оттока воды через дренаж озеро превращается в осушенное хранилище, в котором также складированы мышьяксодержащие отходы цианирования золотосодержащих руд, но отличающиеся по концентрации элементов.

Опробование растворов этого хранилища проводилось на протяжении 9 лет, начиная с 1996 г. В этом году КЗЗ не работал, и пробы были взяты после полуго-

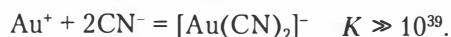
догового перерыва в сливе пульпы. В 1997 г. завод вновь начал функционировать, что позволило сделать анализ свежей пульпы, а также пронаблюдать за изменением состава как поверхностных, так и поровых вод в фазу активной деятельности предприятия. В 2005 г. опробование было проведено после значительного перерыва в работе завода, когда произошла некоторая визуальная стабилизация в состоянии и составе компонентов хвостохранилища. Поверхностный слой воды значительно уменьшился, и увеличилась площадь песков, не покрытых водой.

3.3.1. Пульпа

Отработанные растворы, поступающие с пульпой в гидроотвал Комсомольского хвостохранилища, более агрессивны по сравнению с таковыми в гидроотвалах хвостов флотации и гравитации (Салагаевский гидроотвал СГОКа), поскольку формируются в процессе цианирования руд (табл. 3.13). Это выражается в величине коэффициентов распределения элементов между твердой фазой и раствором, которые значительно ниже, чем в пульпе отходов флотации [Бортникова и др., 2003], что означает большую долю растворенных форм.

Процесс цианирования проводится в окислительных условиях и щелочных растворах NaOH с pH 10–11. На выходе компонентный состав фильтрата пульпы (см. табл. 3.13) является отражением схемы технологического процесса, значение pH фильтрата – 8.6. Основной анион – SO_4^{2-} (201.6 мг/л), катион – Na (91 мг/л). Они составляют до 60 и 70 % соответственно от определяемых анионов и катионов. Особо следует отметить присутствие цианида (0.53 мг/л), играющего немаловажную роль как в процессе загрязнения среды, так и при связывании металлов. Цинк и сурьма, растворенные содержания которых довольно высоки (вследствие осаждения золота на цинковую пыль в технологическом процессе), могут считаться макрокомпонентами в фильтрате пульпы. Из микрокомпонентов высоки содержания мышьяка, в больших концентрациях, чем в Салагаевской пульпе, присутствует в растворе свинец.

При извлечении золота цианидными растворами в щелочной среде образуются устойчивые цианидные комплексы:



Линейный комплексный ион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ следует считать самым устойчивым соединением Au(I) этого типа.

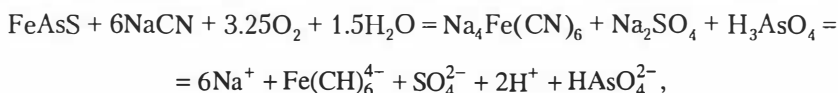
При цианидном выщелачивании в растворимые формы переходят, кроме благородных металлов, As, Sb и все сопутствующие тяжелые металлы (Fe, Cu, Zn, Cd,

Таблица 3.13

Содержание металлов в пульпе Комсомольского золотоизвлекательного завода

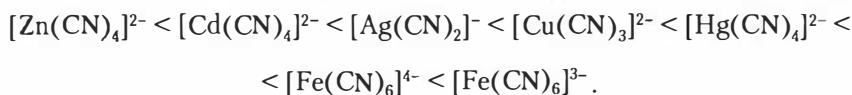
Параметр	As	Sb	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd
Фильтрат пульпы, мг/л	0.25	3.7	0.66	48	2.8	0.07	0.0004
Твердое вещество, г/т	2140	860	6.45 %	970	1460	400	2.34
$K_{\text{расп}} = K_{\text{тв}}/K_{\text{раствор}}$	8600	780	107500	206	520	56700	7800

Hg). Содержание их в продуктивных растворах по мере выщелачивания руды неуклонно возрастает. При значительной концентрации сурьмы и металлов (особенно меди) раствор стареет, т. е. утрачивает способность выщелачивать золото и требует обезвреживания и замены [Неудачин, 2003]. С учетом форм нахождения сурьмы и мышьяка протекающие реакции могут быть записаны следующим образом:



Сурьма в отличие от мышьяка склонна образовывать комплексы с цианид-ионом [Ubal dini et al., 2000]. Реакция растворения, например, кермезита может идти с образованием соответствующих соединений и большим поглощением цианида. Е.В. Лазаревой [2003] при одном из ежегодных опробований раствора пульпы обнаружены концентрации сурьмы, достигающие значений 1100 мкг/л. Интересно, что при переработке подобных концентратов на Equity Silver Mine [ЕК, 1993b] производился $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ даже как товарный продукт, что может служить дополнительной статьей дохода для обогатительного предприятия.

Устойчивость цианидных комплексов металлов возрастает в следующем ряду:



Комплексообразование металлов с CN^- -ионом, зависящее от концентрации лиганда в растворе, показано на рис. 3.10, составленном с использованием констант из Е. Hogfeldt [1982]. Для металлов, стоящих слева от ртути, технологическая стадия не вносит большого вклада в их растворимость.

Обезвреживание растворов проводится также в щелочной среде (рН 11.5) гипохлоритом кальция. На этой стадии формирование арсената кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($K_s = 10^{-18.9}$) может приводить к частичному выведению мышьяка из растворов.

Цианидные комплексы металлов окисляются по следующей схеме (на примере меди):

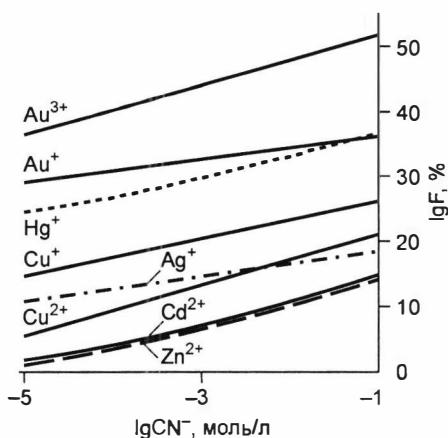
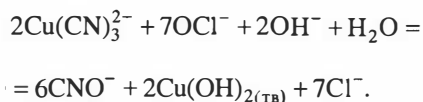


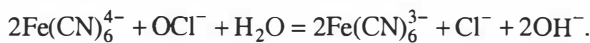
Рис. 3.10. Функция (Ледена) закомплексованности металлов от концентрации CN^- в растворе.

Таблица 3.14

Содержание элементов в твердом веществе Комсомольского хранилища, %

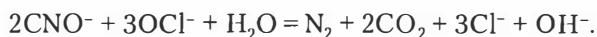
Статистические параметры	As	Sb	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd, г/т
Осушенная поверхность (n = 10)							
Средн.	0.21	0.086	6.45	0.097	0.15	0.040	2.34
Мин.	0.042	0.011	5.60	0.059	0.099	0.024	Н.о.
Макс.	0.32	0.18	8.57	0.30	0.28	0.067	6.95
Ст. откл.	0.077	0.054	0.88	0.073	0.050	0.014	2.38
Шурф (n = 9)							
Средн.	0.30	0.25	7.19	0.16	0.14	0.12	6.58
Мин.	0.091	0.03	5.12	0.07	0.11	0.046	0.10
Макс.	0.72	0.50	9.75	0.32	0.18	0.31	13.5
Ст. откл.	0.21	0.14	1.53	0.075	0.023	0.076	4.03
Донные осадки (n = 16)							
Средн.	0.040	0.17	1.32	0.051	0.022	0.025	4
Мин.	0.0070	0.0020	1.1	0.002	0.015	0.0060	0.81
Макс.	0.081	0.77	1.7	0.19	0.055	0.080	8.8
Ст. откл.	0.023	0.23	0.24	0.045	0.013	0.020	3

Более устойчивые к окислению гексацианоферриты переходят в гексацианоферраты:



Кроме того, ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ связываются с катионами тяжелых металлов в малорастворимые соединения ферроцианидного типа. Интересны их находки в линзах гравитационного обогащения осушенной части [Лазарева, 2003]. Коричневые облаковидные скопления, окруженные мелкими (1–3 мкм) выделениями ярко-синего цвета, наблюдались в ядре сульфидных линз относительно крупного размера. Скопления представляют агрегат вторичных антимонатов, сульфатов и сульфоарсенатов Fe и алюмосиликатных фаз. Синие выделения являются цианидным соединением $\text{Fe}_3^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]_2$ и представляют долговременную опасность.

В идеале образующиеся малотоксичные цианаты должны полностью окисляться гипохлоритом до азота и углекислого газа:



После отстаивания и разбавления эти растворы могут быть пригодны для сброса в гидрологическую сеть. Из записанных схематически реакций уже понятен набор компонентов, которые должны контролироваться при полевых исследованиях: pH, CN^- , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , As, Sb, тяжелые металлы, взвешенное вещество, разноокисленные формы азота (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+). При этом надо принимать во

внимание, что из приведенных выше данных следует ряд относительной подвижности элементов уже на начальной стадии:

цветные металлы < железо в цианидных комплексах < As < Sb.

В веществе отходов, складированных в Комсомольском хранилище, существенную долю составляют мышьяк и сурьма, содержания этих элементов довольно стабильны в площадном и вертикальном распределении (табл. 3.14).

3.3.2. Вода гидроотвала

В поверхностной воде Комсомольского хвостохранилища по сравнению с фильтратом пульпы резко снижается жесткость и содержания других основных катионов (K, Na, Fe), хотя и не так сильно, как Ca и Mg (табл. 3.15). В то же время содержание HCO_3^- повышается, а концентрации SO_4^{2-} и CN^- становятся меньше. Содержания металлов в растворе практически остаются на том же уровне, что и в пульпе, за исключением Zn, концентрации которого стали меньше на 3 порядка.

Таблица 3.15

**Основной ионный состав и содержания металлов
в растворах Комсомольского озера**

Компонент	Фон (n = 3)	Пульпа	Вода гидроотвала (1996 г., n = 8)	Иловые растворы донных осадков (1996 г., n = 2)
Содержания, мг/л				
pH	8.2	10.98	8.15	7.73
Ca ²⁺	45	1700	47	95
Mg ²⁺	26	1100	29	58.1
Na ⁺	6.4	120	80	160
K ⁺	1.0	35.6	16	16.2
SO ₄ ²⁻	30	318	290	440
HCO ₃ ⁻	156	18.3	34	170
Cl ⁻	8.7	38	7.6	31.9
NO ₃ ⁻	12	16	17	Н. о.
NO ₂ ⁻	0.12	1.5	Н. о.	»
CN ⁻	0.011	0.53	»	0.07
F ⁻	1.1	1.5	2.1	2.1
Si	3.7	4	Н. о.	Н. о.
Содержания, мкг/л				
Fe	380	660	100	150
Zn	43	47800	80	100
Pb	60	7	70	1.7
Cu	8,1	2800	20	38
Cd	0,11	0,4	0,20	0.18
As	2	250	200	1700
Sb	1	3700	3600	340

Это закономерно, так как в технологическом процессе используется цинковая пыль (осаждение из цианидных растворов золота), поэтому источник цинка в фильтрате пульпы не только руды, но и технологические добавки.

Значения pH воды снижаются, колеблясь в узких пределах 8.1 ± 0.1 . Данные наших определений SO_4^{2-} -иона во много раз превышают данные результатов обследования очистки вод, проведенного на заводе в сентябре 1972 г., когда были зафиксированы концентрации 68–59 мг/л. Такое повышение содержаний сульфат-иона может быть следствием усиления окислительного процесса сульфидов с течением времени. Известно, что накоплению многих анионов в различных типах вод способствует сдвиг в пользу Na по отношению к Ca. Если для фоновых проб и вод р. Воскресенка отношение $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{Na} \sim 10\text{--}4$, то в техногенном водоеме оно < 1 (вследствие особенностей технологического процесса – использования цианида натрия NaCN). Содержания тяжелых металлов в поверхностных водах не превышают их ПДК и близки к фоновым значениям, но, как видно из табл. 3.15, наибольшее превышение над фоновыми значениями отмечается именно для As и Sb (2 и 4 порядка соответственно). Их содержания практически одинаковы во всех пробах (около 200 мкг/л As и 3600 мкг/л Sb в 1996 г.), поэтому интересно проследить изменение содержаний именно этих элементов в разных компонентах системы с течением времени. В поверхностной воде содержания As довольно стабильны, как в пространстве (по площади озера), так и во времени (на протяжении 1996–2005 гг.). Содержания Sb, превышающие содержания As почти на порядок, в 2005 г. существенно снизились (табл. 3.16).

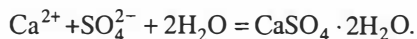
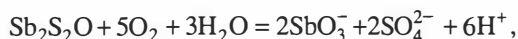
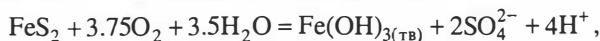
Процессы, происходящие в период хранения отходов цианирования (кеки Берикюля, пески пляжной зоны Комсомольского хвостохранилища), во многом сходны. Тем не менее существуют некоторые особенности, обусловленные как составом руд (присутствие Sb), так и составом растворов. Разрушение слабых циан-комплексов (за исключением комплексов Fe) в озере происходит только благодаря природным окисляющим агентам. К сожалению, полной трансформации в малотоксичные и нетоксичные компоненты (такие как CNO^- , CO_2) не происходит. Опробование и химический анализ растворов показали, что растворы содержали 132 мг/л циан-иона на выходе с завода; уровень содержаний в дренажном стоке хвостохранилища перед конечной обработкой железным купоросом составлял 2–0.1 мг/л (ПДК 0.1 мг/л). В то же время необходимо отметить, что цианиды в концентрации 60 мг/л были обнаружены в фильтрате дамбы. Это может быть объяснено только недостаточным окислением цианидов в растворе и, частично, твердых фазах. В принципе есть данные, что слабые циан-комплексы (например, медные и цинковые) разрушаются при озонации даже быстрее, чем CN^- , но отсутствует информация о соотношении этих процессов в природных условиях.

Таблица 3.16

Изменение содержаний мышьяка и сурьмы в поверхностной воде и иловых растворах гидротвала Комсомольского хвостохранилища, мкг/л

Год	Вода		Иловые растворы донных осадков	
	As	Sb	As	Sb
1996	200	3600	1400–2040	180–500
1997	120	4000	100–1400	1000–10 000
2005	300	830	960	2500

Окисление минералов и переотложение металлов при взаимодействии воды гидроотвала и хвостов может быть показано реакциями:



Попытки систематизировать многочисленные изучаемые компоненты с точки зрения их подвижности при конкретных условиях (окислительных, pH 8.1–8.2) приведены в табл. 3.15, данные которой показывают превышение над ПДК только для As и Sb. В то же время существенным фактором осаждения мышьяковых соединений является их сорбция на гидроксидах Fe [Belzile, 1995]. Поведение Sb подобно, но она интенсивно сорбируется в еще более кислых растворах (при pH < 5), поэтому большая часть As и Sb остается в слабощелочных растворах.

Результаты расчетов насыщенности воды Комсомольского гидроотвала по отношению к различным минеральным фазам показали, что они близки к равновесным с кальцитом, однако насыщение по отношению к кальциту и доломиту достигается только в одной пробе, расположенной на удалении от пульпопровода, где условия более стабильные во времени. Для гидрооксидов и оксидов Fe индексы насыщения гораздо выше 1. Среди химических форм нахождения тяжелых металлов преобладают аква-ионы Zn и Cd, гидроксокомплексы Cu²⁺ (90 %) и Fe³⁺ (до 100 %), PbCO₃⁰; доля сульфатных комплексов Zn и Cd не превышает 25 %, а карбонатных еще ниже. Мышьяк находится в виде AsO₄²⁻ [Гаськова и др., 2000].

3.3.3. Донный осадок

В донном осадке Комсомольского техногенного озера содержания изучаемых элементов довольно стабильны как по латерали, так и в вертикальных разрезах. Основная особенность этого хранилища – высокие содержания сурьмы в веществе отходов, что и определяет геохимический фон как самого озера, так и ореолов загрязнения вокруг него (см. табл. 3.14). В донных осадках содержания элементов отличаются от их концентраций в поверхностной части отходов: заметно меньше содержания As, Zn, Pb, Cu, а Sb становится почти в 2 раза больше. Следует отметить и гораздо более низкие содержания Fe. Видимо, основная причина этой разницы – гравитационная дифференциация более тяжелых зерен сульфидов и их миграция в глубокие горизонты. Напомним, что при переработке руд на КЗЗ флотореагенты не применяются, а следовательно, оседание минеральных частиц подчиняется иным закономерностям, чем в упоминавшемся выше Салагаевском хвостохранилище.

3.3.4. Иловые растворы

В иловых растворах Комсомольского озера возрастают по сравнению с поверхностной водой концентрации сульфат-иона и хлорид-иона, повышается и жест-

кость (см. табл. 3.15). Концентрация бикарбоната HCO_3^- достигает 170 мг/л. В целом ионный состав растворов может быть охарактеризован как гидрокарбонатно-сульфатный, магний-кальций-натриевый. Наиболее важные изменения касаются резкого увеличения концентраций As почти на порядок (до 1700 мкг/л) и уменьшения Sb (до 340 мкг/л). В результате изменяются отношения Sb/As от ~18 в поверхностных водах до ~0.19 в иловых. Причина указанных перемен связана с изменением окислительно-восстановительных условий при переходе от поверхностных вод к иловым растворам. Сорбируемые на гидроокислах железа частицы $\equiv\text{FeOAsO}_3\text{H}^-$ ($4 < \text{pH} < 7$) и $\equiv\text{FeOAsO}_3^{2-}$ ($\text{pH} > 7$) в условиях, благоприятных для восстановления и растворения (гидр)оксидов, переходят в иловые растворы. Нельзя отрицать и факт дальнейшего растворения арсенопирита, причем с образованием наиболее токсичных форм мышьяка в степени окисления 3^+ . Об интенсивном протекании процесса растворения сульфидов свидетельствует упоминавшееся выше увеличение содержания SO_4^{2-} в иловых растворах (до 576 мг/л). Сурьма не подвержена в такой мере сорбции на (гидр)оксидах железа, кроме того, она первично присутствовала в виде окисленных форм, а не сульфидов. По данным [Bowell, Bruce, 1995], например, в осадках рудничных вод при pH 6.8 охры и лимониты содержат 7.1 мкг/кг As и 0.21 мкг/кг Sb; при pH 7.9 уже 5.9 мкг/кг As и 0 мкг/кг Sb. Однако в последующие годы соотношение As/Sb заметно меняется (см. табл. 3.16), колеблясь в значительных пределах, что свидетельствует о нестабильности системы “донный осадок–иловые растворы”. Нужно отметить увеличение концентрации Cu в поровых водах до 410 мкг/л при довольно стабильных концентрациях Zn и Cd (табл. 3.17). Во-первых, медь более интенсивно переходила в цианосодержащие растворы в силу большей устойчивости соответствующих комплексов, во-вторых, более прочно удерживалась соединениями типа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поскольку $\log K$ поверхностного комплекса $\equiv\text{FeOCu}^+ = 0.6$, а подобных комплексов цинка только -1.99 [Stollenwerk, 1994]. В силу указанных причин она заметно ме-

Таблица 3.17

Содержания элементов в поровых водах Комсомольского хвостохранилища и иловых растворах донных осадков (1999 г.), мкг/л

Статистические параметры	pH	CN ⁻	As	Sb*	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Co
Поровые воды хвостохранилища										
Сред.	7.07	0.062	250	21	1.6	99	21	0.18	8.64	2.69
Мин.	6.62	0.006	57	4	0.2	6	3.2	0.05	3.6	0.7
Макс.	7.67	0.18	1150	71	7.2	460	170	0.48	22	5.7
Ст. откл.	0.33	0.052	270	17	1.7	120	39	0.12	4.5	1.6
Иловые растворы донных осадков										
Сред.	7.46	0.078	490	15	2.7	120	76	0.17	7.1	4.6
Мин.	7.08	0.01	80	0.55	0.2	20	6.5	0.05	5.2	1.3
Макс.	7.78	0.29	1700	45	11	250	410	0.44	11	10
Ст. откл.	0.24	0.12	610	14	4.1	95	140	0.13	2.2	3.4

* В мг/л.

няет свое поведение при изменении физико-химических параметров [Гаськова и др., 2000].

Термодинамические расчеты показали, что иловые растворы находятся в равновесии с карбонатами Ca и Mg, могут появиться также карбонат и оксиды Cu. Основными растворенными химическими формами Cu и Fe являются их гидроксо-комплексы (25 % меди в виде CuCO_3^0), Zn и Pb – карбонатные и гидрокарбонатные комплексы (только 30 % цинка в виде Zn^{2+}), Cd – 64 % в виде Cd^{2+} , 27 % – CdHCO_3^+ , 9 % – CdCO_3^0 . В рассматриваемых условиях мышьяк более чем на 90 % находится в виде диссоциированной по второй ступени мышьяковой кислоты (HAsO_4^{2-}) и не должен выпадать в виде самостоятельных твердых фаз, поскольку рассчитанные индексы насыщения фаз типа $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на много порядков ниже единицы. Следовательно, основным фактором, контролирующим поведение As, является сорбция его на (гидро)оксидах железа и глинистой фракции, что подтверждено и минералогическими исследованиями. Напомним, что для кислых сред Бериккульских кеков характерен полный вынос мышьяка (за исключением примеси в водных сульфатах железа) из верхнего ярозитового горизонта и переосаждение в виде сульфоарсенатов типа буковскиита в нижней подзоне выщелачивания, где наряду с ним главной фазой был мелантерит.

3.4. Отвал клинкеров Беловского цинкового завода

Вещество отвала кроме воздействия окислительного выветривания, обычно для всех складированных отходов, в значительной степени было подвержено самовозгоранию. В вертикальном разрезе одного из шурфов прослежена зональность, отражающая различную степень изменения вещества при горении. Переплавленное вещество отходов представляет собой массивную твердую породу черного и черно-вишневого цвета. На расстоянии 2–3 м от очага плавления вещество изменяется меньше: оно становится рыхлым и сыпучим, цвет меняется с черно-вишневого на вишневый, оранжево-красный и кирпично-красный, а затем на желто-коричневый и типичный для неизмененных отходов серо-коричневый. Не будучи переплавленным, все же значительная часть вещества подвержена высокотемпературному изменению.

3.4.1. Минеральный состав

3.4.1.1. Первичные минералы

Клинкеры Беловского цинкового завода представляют собой технологический продукт переделки сульфидного концентрата. Неизменный клинкер состоит главным образом из силикатного стекла с включениями фаз силикатов, оксидов, сплавов и небольшого количества сульфидов [Sidenko et al., 2001]. Силикатное стекло, составляющее основу клинкеров, неоднородно по составу и может содержать разное количество Zn-фаз, а соответственно, и элементов-примесей. Первый тип – это стекло основного состава (SiO_2 – 43.9 %) с высоким содержанием цинка (ZnO – 6.1 %) и включениями Zn-содержащих фаз. Второй тип – стекло более кислого состава (SiO_2 – 52.8 %), оно содержит на порядок меньше цинка, в нем не обнаружено цинковых фаз.

Основные Zn-содержащие фазы представлены округлыми серыми включениями Zn-S-Fe-сплава в основном стекле. Они содержат максимальное количество цинка, содержание серы в них близко к содержанию ее в сфалерите из Салаирских месторождений [Бортникова, 1989]. Эти фазы, видимо, представляют собой переплавленный сфалерит, а более высокое содержание железа может быть вызвано обогащением этих элементов в процессе плавки. Цинк также сконцентрирован в оксидах и силикатах клинкера, а именно, в шпинели (ганните) и оливине (фаялите). Состав ганнита соответствует формуле $(Zn_{0.7}Fe_{0.3})(Al_{1.9}Fe_{0.1})O_4$, а формула фаялита может быть представлена в таком виде: $(Fe_{1.3}Mg_{0.5}Zn_{0.2})SiO_4$. Эти две фазы встречаются в основном силикатном стекле в виде включений.

Наиболее распространенные первичные медные фазы в клинкерах – халькопирит и ковеллин – были встречены в больших кавернах в шлаке (газовые полосы). Ковеллин цементирует мелкие (-0.05 мм) зерна реликтового халькопирита. В клинкере также содержится элементарная медь в ассоциации с сульфидами и различными медными сплавами. Все медные фазы включены в силикатном стекле и обнаруживают большие колебания в составе [Sidenko et al., 2001, табл. 2]: элементарная медь содержит 3.5 % Fe, 0.6 % S и следы Zn, Ag, Sb, встречается в виде округлых включений и мелких прожилков. Фаза А – медно-железный сплав, содержащий значительное количество Ag и Sb, обнаружен в виде мелких включений на границе между фазами В и F. Фаза В – Cu-S-Fe-сплав со сравнительно высоким содержанием Ag и Sb, голубовато-лилового цвета, формирует мениски вокруг фазы F. Фаза F – медно-железный сплав, наблюдался в виде больших (до 0.5 мм) белых глобулярных включений в стекле. Фазы С, D, E представлены сплавами, содержащими Fe, S, Cu в различных пропорциях, но фаза С дополнительно обогащена цинком и свинцом. Фазы С, D, E представлены зернами кремового цвета приблизительно 10–20 мкм в диаметре; различаются оттенками кремового цвета.

Самостоятельных первичных фаз Pb и Cu в клинкерах встречено не было. Свинец определен как значимая примесь в медьсодержащих сплавах, а именно, в фазах А, В и Е и особенно в фазе С, которая содержит 1.8 % Pb. Кадмий не был обнаружен в сульфидах и сплавах (т. е. содержание Cd < 0.01 %), но его небольшое количество определено в ганните и в стеклах (основном и кислом).

3.4.1.2. Вторичные минералы

В очаге горения и в субгоризонтальных слоях горелое вещество состоит главным образом из силикатного стекла, гематита и магнетита, которые представляют собой агрегаты, заключенные в силикатное стекло. Иногда эти гематит-магнетитовые агрегаты покрыты корками виллемита (Zn_2SiO_4) и цинкита (ZnO). Обычно зеленые кристаллы цинкита нарастают на желтовато-белый виллемит. Самородная медь присутствует в виде мелких прожилков в силикатном стекле.

В метаморфизованном веществе виллемит – единственная вторичная фаза, проявленная в значительном количестве. Реже наблюдался цинкит, а в некоторых частях термально преобразованного вещества определен бойлеит $(Zn(SO_4) \cdot 4H_2O)$ в виде белого налета.

В слабоизмененных участках, расположенных на удалении от центров горения, наблюдаются различные вторичные фазы. Слои сцементированы гетитом, ге-

матитом, сульфатами Cu, Zn, Fe. Верхние слои окрашены в яркие цвета вследствие развития большого количества вторичных сульфатов: ярозита $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (желтый слой), антлерита $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ (отчетливо зеленый слой). Разнообразные вторичные фазы проявлены в глубоких коричневых слоях слабосцементированных клинкеров: антлерит, девилин $CaCu_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$, бойлеит и два неопределенных Zn-сульфата: $Cu_{1.5}Zn(SO_4)(OH)_3$ и $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Антлерит, бойлеит и ярозит наблюдались также в приповерхностных слоях в зоне с активной фумарольной деятельностью и найдены в поверхностной корке выцветов. Корки состоят из халькантита $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$, ганингита $Zn(SO_4) \cdot H_2O$ и фазы без названия с формулой $Zn_3Al_4(SO_4)_9 \cdot 36H_2O$.

3.4.2. Геохимические особенности изменения вещества

Валовые содержания металлов значительно различаются в вертикальном разрезе отвала. Колебания содержаний отдельных элементов составляют: 12–22 % для железа; 0.7–14 % для цинка; 0.3–8.5 % для меди; 0.03–0.7 % для свинца и 2–400 г/т для кадмия [Sidenko et al., 2001, табл. 3]. Максимально контрастны содержания металлов в верхних слоях отвала, т. е. в наименее измененной части. Минимальные содержания металлов определены в обогащенном ярозитом желтом слое. При этом концентрации всех металлов, за исключением кадмия, довольно стабильны в зонах горелых и термально преобразованных пород. В этих зонах концентрации металлов достигают наибольших значений, за исключением меди, максимальные концентрации которой определены в обогащенном антлеритом зеленом слое в слабоизмененных участках отвала. Средневзвешенное содержание металлов по разрезу составляет: Fe – 17 %; Zn – 8.3; Cu – 3.0; Pb – 0.4 %; Cd – 48 г/т. В слабоизменной части (зона фумарольной активности) содержания металлов в среднем составляют: Fe – 17 %; Zn – 0.7; Cu – 0.9; Pb – 0.08 %; Cd – 1 г/т. Эти валовые содержания металлов приблизительно на порядок ниже, чем в образцах из зоны горения, что отражает латеральную неоднородность складированных отвалов.

Содержания водорастворимых форм металлов значительно колеблются в образцах из вертикального разреза: Zn – 70–9500 г/т; Cu – 3–330 г/т; Pb – ниже предела обнаружения до 10 г/т; Cd – 1–24 г/т. Растворимых форм железа не обнаружено ($Fe < 0.5$ г/т). Максимальные содержания водорастворимых форм меди определены в верхних слоях, особенно в обогащенном антлеритом зеленом слое. В отличие от меди растворимыми формами цинка и свинца обогащена нижняя часть разреза, а их максимальные концентрации обнаружены в самом нижнем слое горелых разностей. Такая же закономерность характерна для растворимых форм кадмия, максимальные концентрации которого, тем не менее, приурочены к верхней части термально измененных слоев. Следует отметить, что повышение водорастворимых форм кадмия совпадает с повышением его валовых концентраций. Минимальные доли водорастворимых форм установлены для железа и свинца. Средневзвешенные содержания водорастворимых форм составляют: Zn – 4200 г/т; Cu – 76; Pb – 3.5; Cd – 7.4 г/т.

Максимальные содержания водорастворимых форм определены в сульфатных корках, собранных на поверхности отвала в непосредственной близости от активной фумаролы: Fe – 3 %; Zn – 4.1; Cu – 3.4 %; Cd – 110 г/т. Эти корки отлагались вследствие фумарольной деятельности.

Концентрации подвижных форм элементов значительно варьируют по вертикальному разрезу для разных элементов: Fe – 0.23–1.10 %; Zn – 0.05–7.60; Cu – 0.04–5.14 %; Pb – 40–1010 г/т; Cd – 0.4–290 г/т. Содержания подвижных форм меди и цинка возрастают от нижней к центральной части отвала. Максимальное содержание подвижных форм меди определено в зеленом слое с антлеритом. Наиболее высокие концентрации подвижных форм цинка приурочены к желтовато-коричневому слою в верхней части термально измененных участков. В этих же слоях установлены и максимальные концентрации подвижных форм кадмия. Подвижные формы кадмия, как и водорастворимые, приурочены к участкам с его максимальными валовыми концентрациями. Отношение подвижных форм к валовым содержаниям кадмия возрастает от термально измененных к слабоизмененным разностям. Подвижными формами железа обогащены верхние части разреза, в частности слабоизмененные разности на вершине отвала (коричневые слои). Средневзвешенное содержание подвижных форм элементов: Fe – 5800 г/т; Zn – 2.83 %; Cu – 0.88 %; Pb – 640 г/т; Cd – 30 г/т. Эти значения на 1–2 порядка выше, чем содержания водорастворимых форм этих же элементов.

Виллемит-цинкитовые корки содержат максимальные количества подвижно-цинка – 10.5 %, подтверждая, что кислые растворы способны выносить значительные количества растворенных форм этого элемента.

3.5. Хвостохранилище Талмовские Пески

Хранилище Талмовские Пески расположено в русле р. Мал. Талмовая. В настоящее время оно является отвалом, подобным Джидинскому и Берикульскому хвостохранилищам, поскольку большую часть года поверхность его остается осушенной, лишь в весенний паводок покрываясь водой. Эти условия способствуют интенсивному преобразованию вещества.

3.5.1. Минеральный состав

3.5.1.1. Первичные минералы

Среди сульфидных минералов (около 5 %) наиболее распространенным является пирит, его количество варьирует от 75 до 90 % от общего количества сульфидов. Реже встречаются сфалерит (8–19%), галенит (2–14 %) и, наконец, единичные зерна халькопирита. Микрослоистая текстура большинства проб и вторичные каймы, маскирующие характерные признаки минералов, не позволяют более точно оценить содержание того или иного сульфида, возможно указать лишь их общее количество.

3.5.1.2. Вторичные минералы

Аморфные гидроксиды железа присутствуют в виде корочек, примазок и гнезд различных размеров и вторичных кайм по пириту, сфалериту и халькопириту. Наиболее ярко они выражены у зерен пирита, иногда замещая до 80–90 % всего зерна. Часто встречаются даже псевдоморфозы гидроксидов по пириту, в виде черных кубических “кристаллов”, плохо поддающихся полировке. Как правило, количество гидроксидов повышается в микрослоях с высокой долей сульфидов, особенно име-

ющих средне- и крупнозернистую текстуру, что способствует проникновению кислорода.

Аморфный кремнезем обнаружен методом рентгеноструктурного анализа в веществе сезонных выцветов на поверхности.

Гипс – самый распространенный вторичный минерал, часто цементирует основную массу. Хорошо различаются две морфологические разновидности гипса: первая – хорошо ограненные кристаллы в виде “ласточкиного хвоста” размером до одного миллиметра, вторая – зернистые полупрозрачные сероватые агрегаты. Гипс второй разновидности диагностировался рентгеноструктурным анализом.

Ярозит встречен в ассоциации с гипсом в виде тонких рыхлых пленок и пористых рыхлых буроватых агрегатов на окисленных сульфидных зернах. Цвет объясняется тем, что пленки и агрегаты ярозита, как правило, бывают покрыты гидроксидами железа. Диагностировался рентгеноструктурным анализом.

Роценит в виде белых агрегатов выступает на осушенной поверхности хвостохранилища, как это было отмечено и на Берикульских кеках.

Таблица 3.18

Содержания металлов в твердом веществе хвостохранилища Талмовские Пески, г/т

Статистические параметры	Zn	Pb	Cu	Cd
Разрез № 7 (n = 14)				
Сред.	14000	3450	620	41
Мин.	3600	480	220	9,4
Макс.	24000	13500	1200	78
Ст. откл.	5500	3400	250	20
Макс./мин.	6.7	7.2	5.5	8.3
Разрез № 1 (n = 15)				
Сред.	11200	4600	900	51
Мин.	5400	2130	335	20
Макс.	17000	7881	1342	69
Ст. откл.	3500	2000	300	15
Макс./мин.	3.1	3.7	4	3.4
Разрез № 3 (n = 10)				
Сред.	11100	5600	1500	58
Мин.	6000	2700	470	22
Макс.	14000	8000	3040	240
Ст. откл.	3000	1700	730	64
Макс./мин.	2.3	3	6.5	11
Разрез № 5 (n = 18)				
Сред.	12000	2000	930	43
Мин.	580	65	42	1,3
Макс.	19600	4144	3420	238
Ст. откл.	5200	1200	730	30
Макс./мин.	34	64	81	183

Англезит образует каймы и налеты вокруг зерен галенита. С помощью сканирующего микроскопа в каймах замещения по галениту обнаружены фосфор и хлор, что позволяет предположить наличие в этих каймах пироморфита (хлорофосфат свинца $Pb_5Cl(PO_4)_3$).

Сульфаты цинка присутствуют в виде выцветов на поверхности хвостохранилища и стенках шурфов.

3.5.2. Геохимические особенности изменения вещества

Отличия в содержаниях металлов на всем протяжении складированных отходов невелики (табл. 3.18), однако отмечается существенная разница в разбросе содержаний по вертикали. Если в более молодой по возрасту части отходов (разрез № 7) отношение максимальных и минимальных концентраций составляет 6–8 раз (наибольший разброс у Cd), то в участках раннего складирования оно значительно выше – несколько десятков, а у Cd достигает 180 раз. Резкое увеличение разброса концентраций указывает на более

активные процессы перераспределения металлов, произошедшие в старых по возрасту частях хранилища.

Разрез № 7. Шурф расположен в наименее измененной части отходов. Металлы распределены довольно неравномерно, разброс содержаний составляет 5.5(Cu)–8.3(Cd) раз. Сходное распределение по разрезу Zn, Cu и Cd выразилось в корреляции между этими элементами (табл. 3.19). Обратная корреляция между Cu и Fe свидетельствует о разделении этих элементов во вторичных процессах, поскольку в рудной ассоциации Cu и Fe являются элементами-спутниками (в сфалерите, халькопирите). Совершенно отличное от других элементов распределение Pb, очевидно, имеет своей причиной геохимические особенности этого элемента в данных условиях: низкую миграционную способность в сульфатной среде.

Особенность геохимического строения разреза заключается в наличии концентрирующего горизонта на глубине 15–25 см (рис. 3.11). Представляя собой прослой глинистого материала, этот горизонт задерживает мигрирующие сверху потоки вод с растворенными металлами, в результате чего образуется геохимический барьер, состоящий из большого количества минералов и вторичных соединений, в том числе водорастворимых. Доля водорастворимых фаз (Zn, Cu, Cd) достигает четверти от всего содержания (табл. 3.20), однако доля водорастворимых форм Pb не превышает 0.1 %. При этом идет депротонизация глин. Этот эффект установлен при извлечении водной вытяжки из проб горизонта (см. рис. 3.11). В течение 15 мин pH водной вытяжки снизился до 2.59, что свидетельствует о существовании кислой среды во время вторичного минералоотложения.

Вторым концентрирующим горизонтом в данном разрезе, менее ярко выраженным, можно считать горизонт 180–210 см, расположенный на уровне зеркала грунтовых вод. Здесь содержания водорастворимых форм металлов заметно повышаются, а pH водной вытяжки становится ниже по сравнению с вышерасположенными пробами. При попадании воды в такие концентрирующие горизонты (сверху – сезонные дождевые осадки либо снизу – поднятие уровня грунтовых вод) катионный обмен приводит к быстрому установлению слабокислой и даже кислой среды, в результате чего в раствор идут как водорастворимые формы, так и слабо сорбированные, и получение только водорастворимых форм металлов из подобных проб затруднено.

В распределении обменных форм отмечаются те же закономерности – их концентрирование максимально на глубине 15–22 см и на уровне водного зеркала.

Таблица 3.19

Коэффициенты корреляции между элементами в вертикальных разрезах хвостохранилища Талмовские Пески

Элемент	Zn	Pb	Cu	Cd
Разрез № 7 (<i>n</i> = 14)				
Pb	0.429			
Cu	0.743	0.498		
Cd	0.932	0.466	0.647	
Fe	-0.544	0.039	-0.646	-0.409
Разрез № 1 (<i>n</i> = 15)				
Pb	0.818			
Cu	0.275	0.283		
Cd	0.858	0.7	-0.057	
Разрез № 3 (<i>n</i> = 10)				
Pb	-0.212			
Cu	0.039	-0.072		
Cd	-0.484	-0.028	0.778	

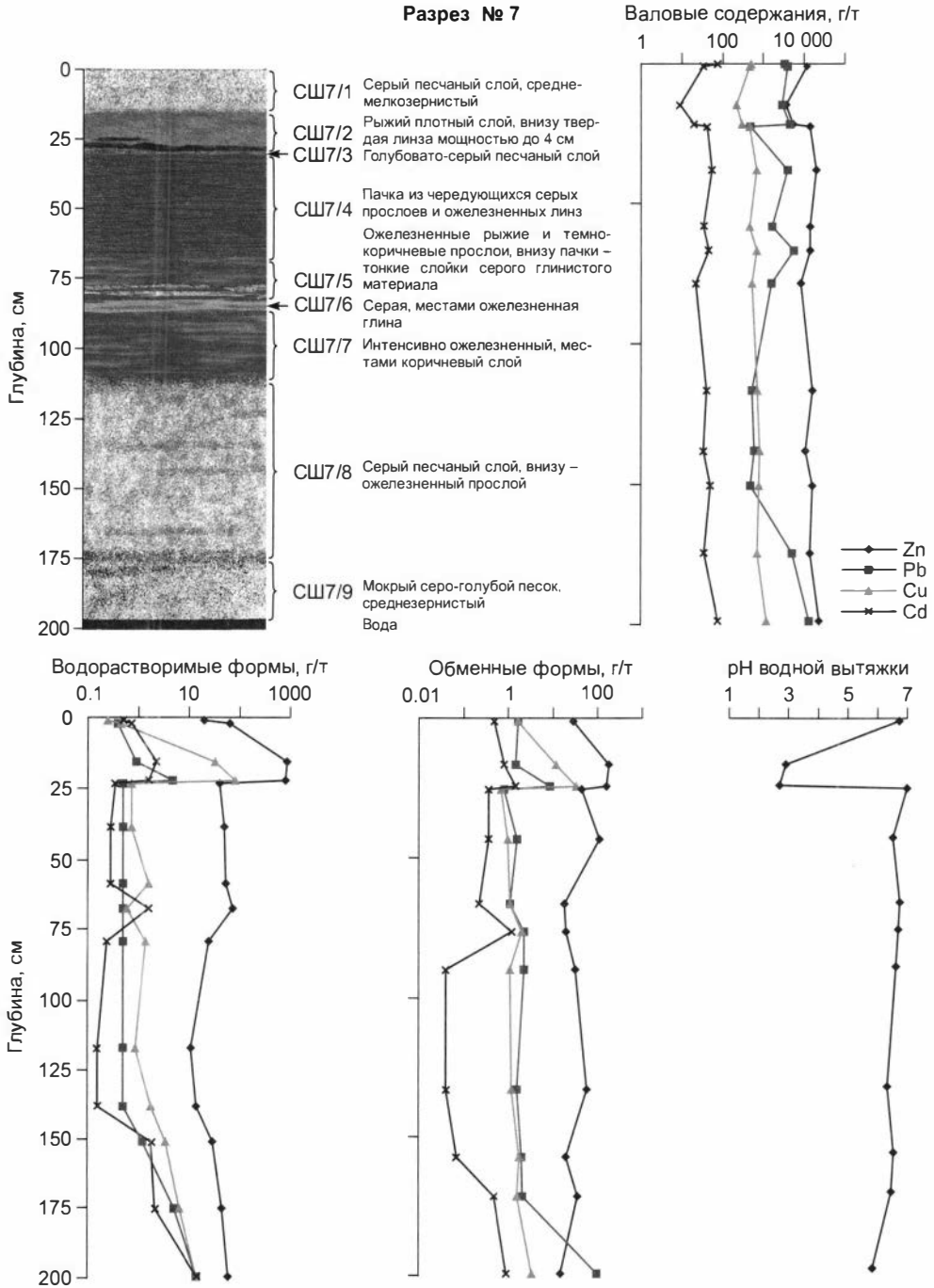
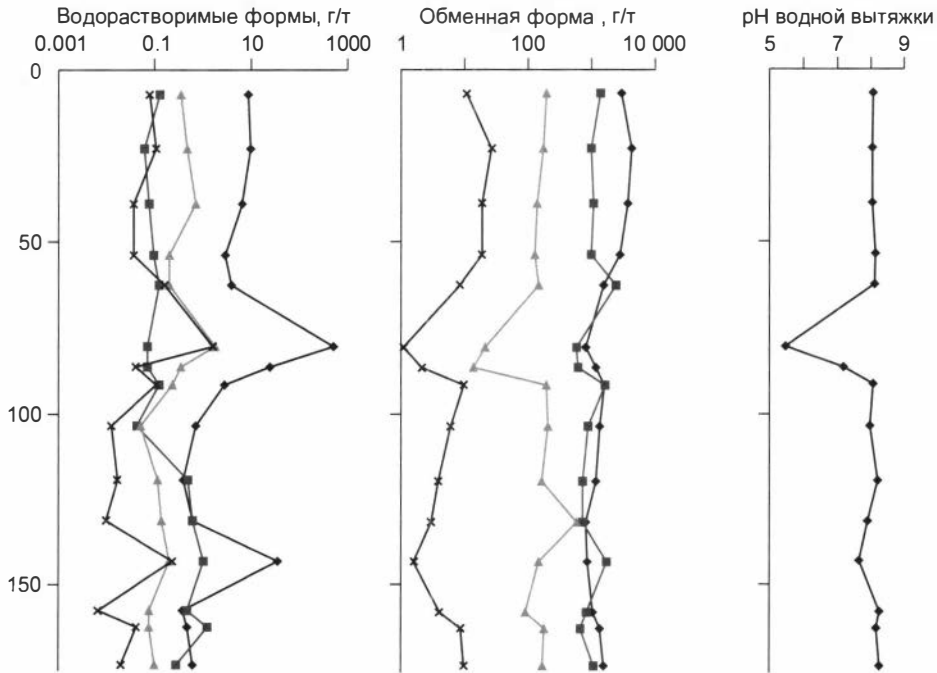
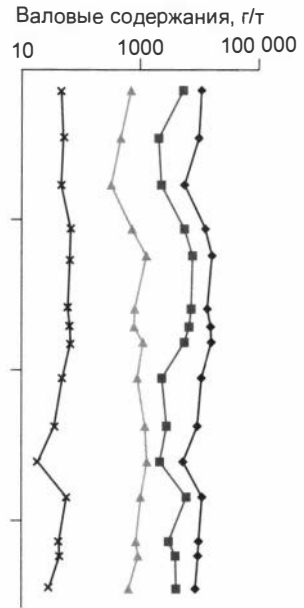
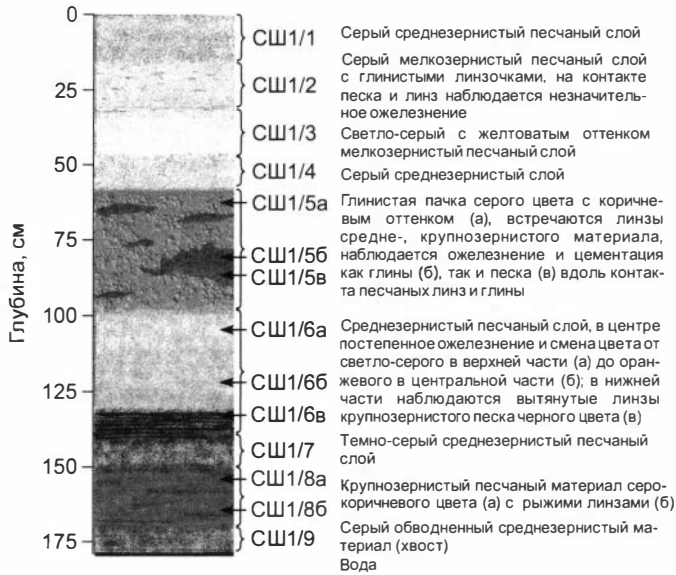


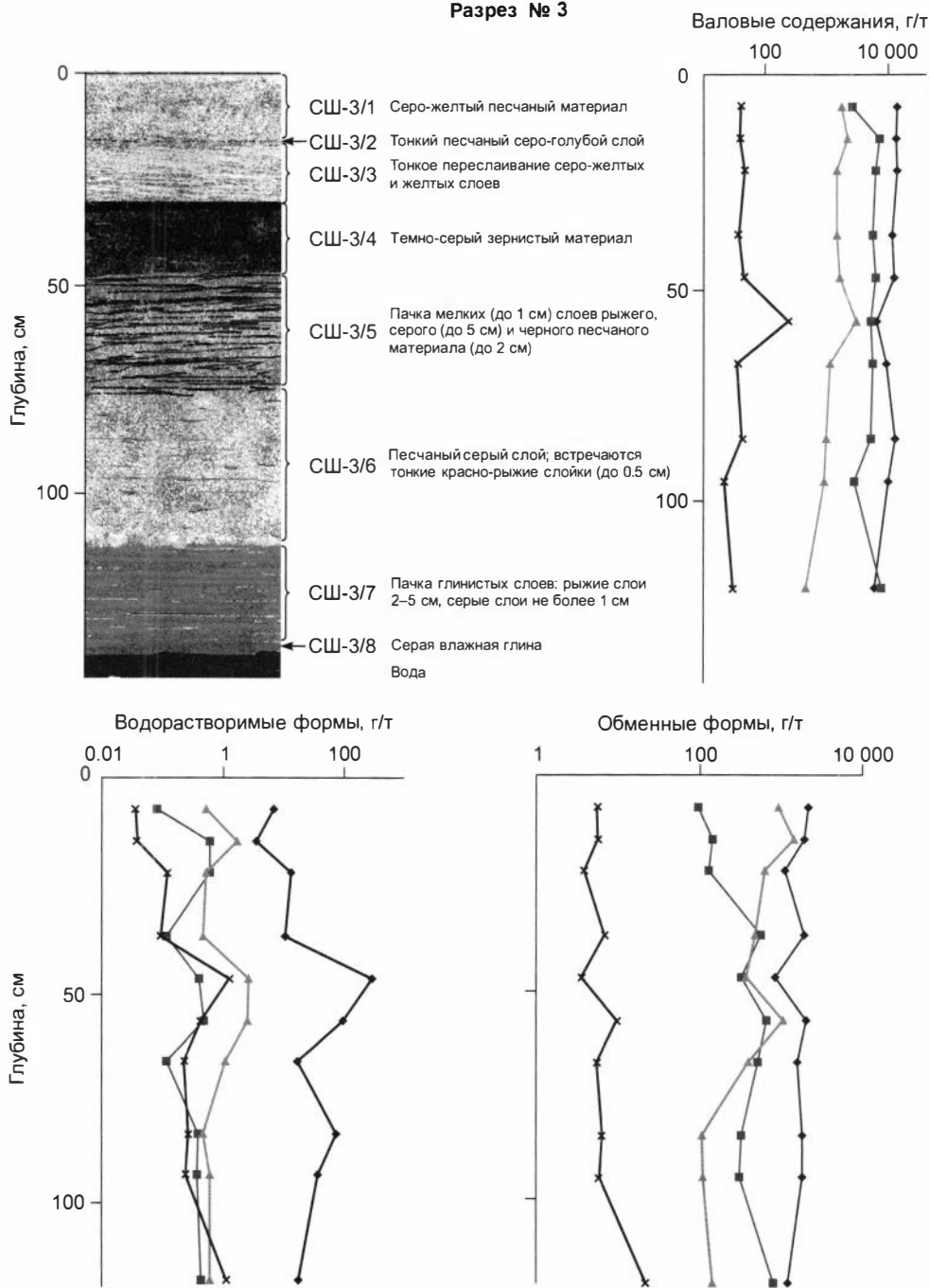
Рис. 3.11. Строение разрезов хранилища Талмовские Пески и вертикальное распределение металлов.

Разрез № 1



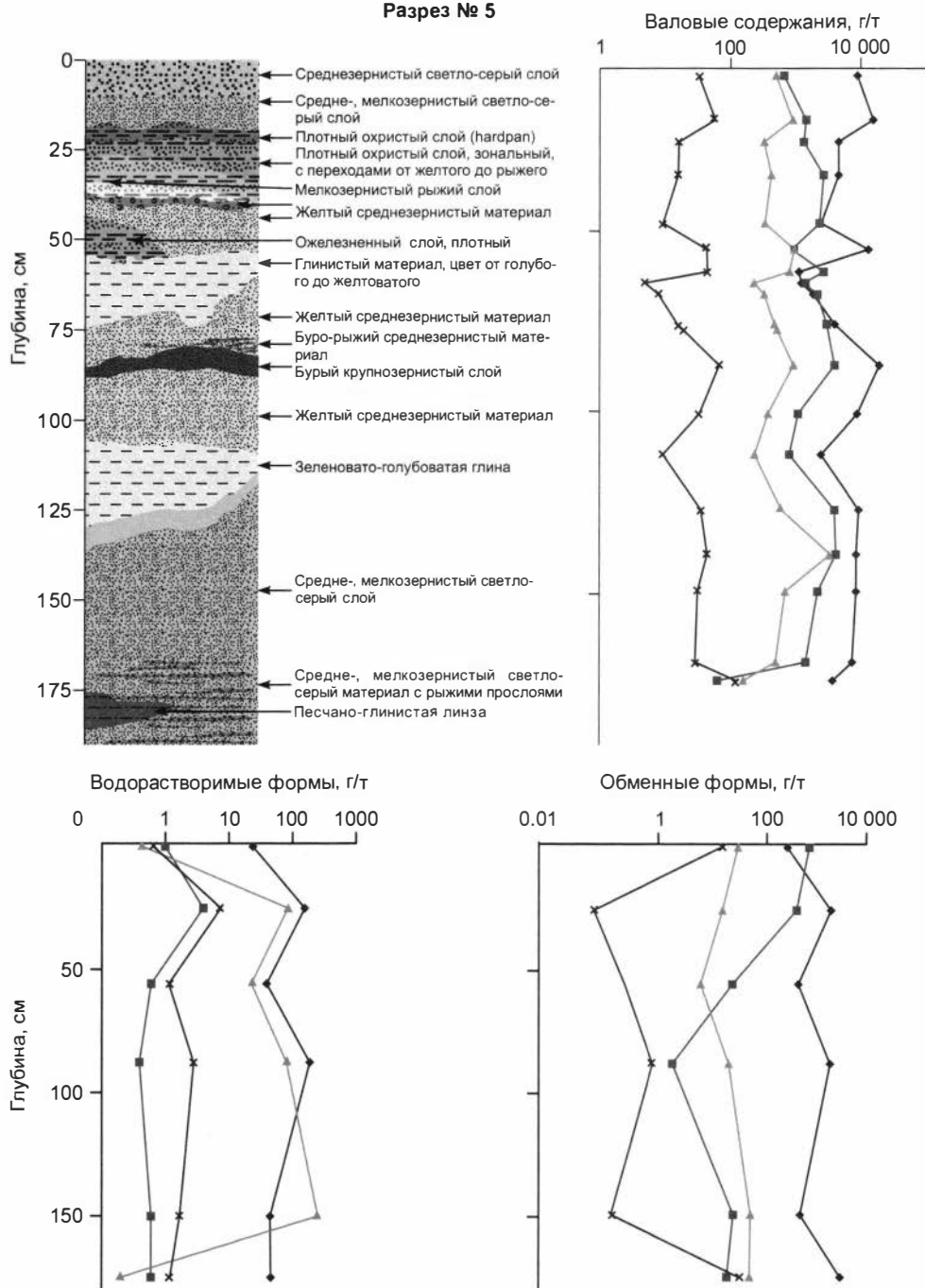
Продолжение рис. 3.11.

Разрез № 3



Продолжение рис. 3.11.

Разрез № 5



Окончание рис. 3.11.

Доля водорастворимых (В) и обменных (Об) форм металлов от их общего содержания в вертикальных разрезах хвостохранилища Талмовские Пески, %

Проба	Глубина, см	Zn		Pb		Cu		Cd	
		В	Об	В	Об	В	Об	В	Об
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Разрез № 7									
СШ-7/1	1	0.5	0.23	0.01	0.012	0.1	0.37	2.2	1.4
СШ-7/2	15	24	5	0.031	0.027	15	5.5	24	8.5
СШ-7/2а	22	15	3	0.11	0.033	27	11	8	7.5
СШ-7/3	23	0.3	0.31	0.1	0.075	0.16	0.15	0.86	0.86
СШ-7/4	39	0.3	0.55	0.013	0.0092	0.11	0.15	0.52	0.64
СШ-7/4а	60	0.4	0.13	0.03	0.014	0.35	0.24	0.85	0.68
СШ-7/5	69	0.5	0.14	0.009	0.021	0.09	0.29	3.5	2.6
СШ-7/5а	81	0.3	0.38	0.031	0.0025	0.26	0.2	1.1	0.18
СШ-7/6	120	0.1	0.37	0.093	0.0074	0.12	0.16	0.4	0.1
СШ-7/7	142	0.1	0.18	0.083	0.012	0.21	0.21	0.47	0.21
СШ-7/8	155	0.2	0.23	0.25	0.1	0.45	0.21	4	0.96
СШ-7/8а	180	0.3	0.11	0.1	0.018	0.88	0.46	5.8	2.5
Разрез № 1									
СШ-1/1	0	0.08	27.5	0.002	26.1	0.049	27.2	0.17	22.8
СШ-1/2	7	0.097	42.8	0.003	46.9	0.096	36.1	0.2	51.7
СШ-1/3	23	0.11	64.9	0.003	47.3	0.209	41.6	0.08	39.5
СШ-1/4	39	0.022	21.5	0.002	17.4	0.026	17.2	0.05	27.5
СШ-1/5а	54	0.023	9.3	0.002	31.3	0.015	11.2	0.24	12.3
СШ-1/5б	63	3.7	5.9	0.001	7.9	0.21	2.5	2.6	1.8
СШ-1/5в	81	0.15	7.3	0.001	9.1	0.042	1.7	0.06	3.2
СШ-1/5г	87	0.017	9.9	0.002	28.9	0.02	16.9	0.15	14.1
СШ-1/6а	92	0.006	12.3	0.002	36.7	0.005	22	0.02	11.9
СШ-1/6б	104	0.004	12.8	0.017	25.4	0.009	13.1	0.05	10.5
СШ-1/6в	120	0.011	15.2	0.027	33.2	0.01	44	0.05	15
СШ-1/7	132	0.31	7.6	0.016	28.3	0.019	14.1	0.4	2.7
СШ-1/8а	144	0.004	10.6	0.015	27.4	0.008	10.2	0.01	9.1
СШ-1/8б	159	0.005	14	0.03	16.4	0.008	18.6	0.09	18.8
СШ-1/9	164	0.007	18	0.007	26.6	0.015	25.6	0.07	32.6
Разрез № 3									
СШ-3/1	7.5	0.049	16	0.009	11	0.029	53	0.085	13
СШ-3/2	15	0.025	14	0.024	6	0.077	65	0.095	14
СШ-3/3	22.5	0.096	8.1	0.028	6	0.035	43	0.26	8.1
СШ-3/4	37.5	0.094	17	0.006	30	0.031	32	0.24	18
СШ-3/5а	47.5	2.4	6.9	0.02	16	0.16	23	2.8	7.9
СШ-3/5б	57.5	1.5	31	0.027	38	0.084	35	0.18	4
СШ-3/5в	67.5	0.18	17	0.006	27	0.096	35	0.63	15
СШ-3/6	85	0.058	1.4	0.021	19	0.047	11	0.63	15

Окончание табл. 3.20

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Разрез № 3									
СШ-3/6б	95	0.37	18	0.038	32	0.066	12	1.1	27
СШ-3/7а	120	0.3	20	0.016	30	0.13	31	3.75	73
Разрез № 5									
СШ-5/1	1	0.18	1.8	0.012	7.4	0.051	3.4	1.5	33
СШ-5/3	25	2.9	28	0.31	26	19	3.3	39	0.35
СШ-5/7	57	0.33	3.2	0.014	0.56	2.5	0.65	2.5	0.54
СШ-5/8	87	8.6	64	0.0014	0.0066	19	4.7	42	12
СШ-5/16	183	0.54	4.8	0.022	0.9	30	6	4.3	0.4
СШ-5/18	198	0.96	45	0.88	27	0.08	19	0.86	21

Процентная доля форм, извлекаемых слабокислым раствором, существенно меньше в силу того, что в предыдущую водную вытяжку из-за быстрого образования кислой среды попали в том числе и сорбированные формы металлов.

Разрез № 1. Кривые распределения металлов по разрезу очень похожи, их близкое поведение подтверждается высокими коэффициентами (см. табл. 3.19) корреляции в ассоциации Zn-Pb-Cd. Контрастность распределения меньше, чем в разрезе № 7.

В этом разрезе было обнаружено два геохимических барьера, концентрирующих вторичные фазы металлов, они маркируются резким повышением содержания водорастворимых форм: первый на глубине ~60–65 см, второй ~130–135 см (см. рис. 3.11, табл. 3.20). На верхнем барьере накапливается существенно большее количество вторичных соединений, чем на нижнем. В отличие от разреза № 7, доля водорастворимых форм здесь не превышает 3.7 % у Zn и 2.6 % у Cd. Свинец практически не образует вторичных водорастворимых форм. Не исключено, что в данном месте разреза большое значение имело вымывание подвижных форм, а зафиксированные количества – это остаточные содержания. Однако количество обменных форм, извлекаемое слабокислой вытяжкой, существенно выше, чем водорастворимых. У Zn доля обменных форм в веществе отходов из разных горизонтов колеблется от 6 до 65 %, у Pb – от 8 до 47 %, у Cu – от 1.7 до 44 %, у Cd – от 1.8 до 52 %. Полученные данные свидетельствуют о большом количестве металлов, сорбированных на поверхностях глинистых минералов и слюд, однако легко переходящих в раствор при небольшом подкислении среды.

Разрез № 3. Здесь Zn и Pb распределены равномерно, контрастность составляет 2.3 и 3 раза. Для Cd и Cu характерно более неравномерное распределение (см. рис. 3.11, валовые содержания). Для этих же элементов установлен значимый коэффициент корреляции (см. табл. 3.19), что, очевидно, указывает на связь Cu и Cd во вторичных процессах миграции.

Можно выделить сравнительно продолжительный интервал в середине разреза, где идет накопление подвижных форм: ~20–70 см и нижнюю часть – от 95 см (см. табл. 3.20), хотя количество водорастворимых форм в них невысокое относительно других разрезов. Видимо, если существует сорбционно-емкий горизонт,

способный задерживать большое количество мигрирующих металлов, там и происходит их основная аккумуляция, как это наблюдается в разрезе № 7. В противном случае переотложение вторичных соединений размазывается по всему разрезу и происходит в более или менее подходящих для этого горизонтах, но без значительного накопления вторичных фаз, как в разрезе № 3. Доля обменных форм всех обсуждаемых металлов существенно превышает долю водорастворимых.

Разрез № 5 расположен в той части хранилища, где начиналось складирование хвостов обогащения и в наибольшей степени проявлены процессы окисления вещества (это хорошо видно по обилию рыжих охр). В качестве возможных продуктов окисления пирита, основного сульфида в Талмовских Песках, наиболее термодинамически вероятными являются $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Работами Гаррелса и Крайста [1968] и Гаррелса [1960] доказано, что при осаждении Fe из растворов его солей в осадок выпадают метастабильные по отношению к Fe_2O_3 и Fe_3O_4 гидроксиды.

Наиболее неравномерно распределены примесные элементы – Cd и Cu (отношение макс. / мин. составляет 183 и 81 соответственно), затем идут Pb и Zn (см. рис. 3.11, валовое содержание). Получившийся ряд обратно пропорционален содержаниям этих элементов в веществе отходов: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Cd}$. В этом разрезе корреляция между металлами отсутствует, за исключением пары Pb-Cu.

На концентрирующих барьерах отлагается много вторичных форм металлов, особенно Cu и Cd (для последнего оно превышает 40 %, см. табл. 3.20), причем значительные количества водорастворимых форм установлены по всему разрезу. А в нижнем горизонте, где их концентрация снижается, очевидно, идет вынос легкоподвижных соединений грунтовыми водами. Количество обменных форм сильно варьирует в разных частях разреза – от исчезающе малых концентраций до очень высоких, в том числе и у Pb. Все это характеризует активные процессы окисления, перераспределения, вынос и отложение вторичных форм металлов.

3.5.3. Геохимия поровых растворов

Поровые воды, сосуществующие с твердым веществом, имеют весьма изменчивый состав (макро- и микрокомпонентный), что определяется локальными физико-химическими условиями в разных зонах и слоях (табл. 3.21). Просачивающиеся сверху потоки, формирующиеся из сезонных осадков, характеризуются близнеитральным pH и Eh-потенциалом, характерным для поверхностных вод (табл. 3.22).

Вариации Zn в растворе очень широки, в общем для поровых вод этого хранилища характерны его высокие концентрации (табл. 3.23). Необходимо учитывать специфику растворов поровых вод – низкие содержания гидрокарбонат-иона и высокий уровень накопления сульфат-ионов. Поэтому вместо образования смитсонита на поверхности сфалерита Zn остается в растворе. Pb практически никогда не достигает высоких концентраций в растворах в силу легкого связывания с сульфатом, однако в некоторых случаях его концентрации могут повышаться до 10–17 мг/л.

Таблица 3.21

Основной ионный состав поровых вод хвостохранилища Талмовские Пески, г/л

Шурфы	pH	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	5.98	0.57	0.053	0.036	Н. о.	0.36	0.078	0.135	1.64
2	5.09	1.53	0.028	0.008	Н. о.	0.010	0.029	Н. о.	4.51
3	6.44	1.0	0.052	0.011	0.13	0.024	0.027	Н. о.	3.36
4	5.54	0.54	0.055	0.018	Н.о.	0.006	0.028	Н. о.	2.83
6	6.36	0.57	0.026	0.020	0.12	0.006	0.033	0.058	1.78

Таблица 3.22

Изменение значений Eh и pH в поровых водах различных зон хвостохранилища Талмовские Пески

Место отбора проб	Eh, мВ	pH
Поверхность	371	7.25
Середина разреза	270	7.35
	111	6.59
	308	6.65
Уровень грунтовых вод	61	6.72
	88	6.32
	244	6.24

Таблица 3.23

Содержания металлов в поровых водах хвостохранилища Талмовские Пески, мг/л

Проба	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe
СШ-1	16	8.5	2.3	0.05	0.5
СШ-1/9	203	0.046	1	1	0.27
СШ-2	1000	5.7	0.35	3.5	140
СШ-2/13	128	0.022	0.7	0.35	0.11
СШ-2/14	142	0.085	0.8	0.81	0.25
СШ-3	177	4.4	1	4.1	1.1
СШ-4	750	17.6	1.2	1.6	100
СШ-6	0.02	1	0.02	0.01	1.3
СШ-6/10	29	0.007	0.21	0.52	0.08
СШ-6/15	0.54	0.13	0.36	0.0004	0.67
СШ-6/16	1.3	0.15	0.44	0.0014	0.44
СШ-6/18	0.8	0.24	0.5	0.0013	0.52

3.6. Хову-Аксинские хранилища

Хранилища отходов комбината “Тувакобальт” вмещают остатки гидрометаллургического передела арсенидных никель-кобальтовых руд. По составу они существенно отличаются от рассмотренных выше хранилищ, в исследование были вовлечены с целью более подробного рассмотрения поведения мышьяка (в этих отходах мышьяк может считаться макрокомпонентом).

3.6.1. Минеральный состав

Вторичные минералы Хову-Аксинских хранилищ представлены в основном арсенатами и в меньшей степени сульфатами. Следует заметить, что выделения арсенатов в техногенных рудах чаще всего плохо индивидуализированы. Нередко они образуются в смесях друг с другом и минералами других классов, для них обычны тонкодисперсные агрегаты, кроме того, имеет значение размер первичных минералов, попадающих в хвосты обогащения – выход фракции <100 мкм более 70 %. Все это затрудняет получение мономинеральных проб и, следовательно, их детальное исследование. Сложность диагностирования арсенатов в ряде случаев вызвана их внешним сходством друг с другом. Так, большинство медных арсенатов имеют зеленоватую окраску и близкие по форме удлиненные кристаллы и агрегаты.

В составе пород значительное место (обычно 30–60 %) занимают слабоокатанные или чаще угловатые зерна кварца, размером до 0.04 мм, зерна полевых шпатов находятся в подчиненном количестве. Обломки эффузивных пород вследствие их сильного разложения сливаются с пелитовой основной массой, в которой обычно находятся отдельные мелкие листочки хлорита и серицита. Акцессорные минералы представлены апатитом и магнетитом. Нередко встречаются сцементированные участки, цемент чаще всего глинистый или глинисто-карбонатный. Пироксен присутствует в небольшом количестве, образуя грязно-буроватые неправильной формы зерна со спайностью в двух направлениях. Карбонаты встречены в виде мелкокристаллических агрегатов буро-зеленоватого цвета с белыми зернами кальцита.

Среди арсенатов из зоны гипергенеза (в нашем случае – техногенного тела) по катионному принципу выделены четыре группы [Яхонтова, Грудев, 1978]: 1) арсенаты меди; 2) арсенаты свинца, цинка и висмута; 3) арсенаты кобальта, никеля и железа; 4) арсенаты кальция магния и алюминия. В веществе складированных отходов встречены все четыре группы, но не полностью. Из второй группы нами были обнаружены лишь арсенаты и гидроарсенаты цинка.

Минеральные агрегаты, найденные на поверхности карт захоронения, выглядят как выцветы, корочки и налеты серовато-зеленоватого и белого цвета. Белые представляют собой *gips*, зеленоватые корочки – *скородит*; под биноклем он выглядит как плотная зернистая серовато-зеленоватая масса, диагностировался рентгеноструктурными методами. В глинистом слое карты 4, окрашенном в розовый цвет, под микроскопом обнаружены агрегаты, сложенные призматическими кристаллами эритрина, при дальнейшем изучении на сканирующем микроскопе выяснено, что помимо *Со* и *Ni* отчетливо проявились пики *Fe* и *Mg*. Аннабергит встречен в виде почти белых порошковатых агрегатов в глинистых слоях. Кроме основных элементов, в нем обнаружены примеси *Ca*, *Mg*, *Fe*. Многие глинистые слои карты 2 имеют ярко-зеленый оттенок, но из-за тонкодисперсности выделить окрашивающий минерал оказалось невозможно. В агрегатах, содержащих эритрин, встречены темно-бурые неправильной формы кристаллы, элементный состав которых: *Ca*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *As*. По форме выделений, цвету и химическому составу, предположительно, это ховахсит. Арсенаты *Ca* и *Mg* часто встречаются во многих слоях в виде бесцветных полупрозрачных агрегатов и порошковатых налетов.

3.6.2. Геохимические особенности изменения вещества

Рассмотрим изменение геохимического состава и взаимосвязей элементов вещества отходов отдельно по каждой карте захоронения, тем более, что сравнивая их, можно составить картину процесса во времени, так как точно известна последовательность заполнения карт и время складирования отходов в каждую из них. Описание установленных закономерностей будем приводить в последовательности от наиболее поздних хранилищ к ранним, как и для Талмовских Песков, чтобы проследить увеличение признаков вторичного изменения вещества.

Карта 5, самая поздняя, заполнена не до конца. Вещественная неоднородность складированного материала выражается в том, что распределение элементов как по поверхности карты, так и в разрезе крайне неравномерно. Только для железа разброс концентраций составляет 2 раза, концентрации остальных элементов отличаются не меньше, чем в 3 раза, мышьяка – в 16 раз, серебра – на 2 порядка, свинца – в 50 раз (табл. 3.24). Коррелируют между собой – Zn-Cd, Zn-Ag, Cd-Ag, Fe-Zn (табл. 3.25). Следует отметить, что обсуждая корреляционные связи элементов, мы подразумеваем вновь образованные геохимические связи, возникающие в процессе гипергенеза хранилищ. Агрессивный гидрометаллургический передел руд Хову-Аксинских месторождений, без сомнения, не позволил сохраниться первичным минеральным и геохимическим ассоциациям, а за время хранения структура отходов неизбежно постепенно упорядочивается в соответствии с общими закономерностями.

Шурф К5ШЗ сделан до глубины 1 м. Вещество, его слагающее, в основном однородное – тонкозернистый глинистый материал с желтовато-зеленоватым или рыжим оттенком. Несмотря на визуальную однородность, установлены значительные колебания в содержаниях Pb и Ag (см. табл. 3.24). Средние содержания по разрезу практически соответствуют таковым на поверхности хранилища, а это показывает, что выщелачивание, вымывание металлов и прочие подобные процессы в карте 5 еще почти не проявились, хотя небольшой максимум As и Fe во втором от поверхности слое и повышение концентрации As, Ag, Mg в нижних частях шурфа (рис. 3.12) могут быть первыми признаками начинающейся вертикальной миграции металлов. Корреляционные связи проявлены только для пар Zn-Ag и Pb-As (см. табл. 3.25).

Накопление водорастворимых форм элементов происходит главным образом в тонкозернистых глинистых горизонтах. В разрезе карты 5 наибольшее количество подвижных соединений формирует цинк (табл. 3.26). Судя по распределению по вертикали, пары Fe-Mn, As-Ni при формировании водорастворимых соединений связаны между собой.

Карта 4 заполнялась в последние годы работы комбината. Основной фактор, определивший геохимический состав этого хранилища, – нестабильная работа предприятия, из-за чего в отходы уходили высокие содержания металлов. Содержания на поверхности карт 4 и 5 практически не отличаются. Судя по коэффициентам корреляции, в карте 4 тесно связаны между собой металлы (Zn, Cu, Cd) и Sb, а также Ag, As, Fe (см. табл. 3.25). Не исключено, что в это хранилище поступала какая-то доля переработанных руд, что и обусловило сохранение части геохимической ассоциации.

Таблица 3.24

Содержание металлов в веществе Хову-Аксинских хранилищ, г/т

Статистические параметры	Fe, %	As, %	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Pb
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Карта 5								
<i>Поверхность (n = 8)</i>								
Сред.	4.4	2.1	480	360	60	1.0	96	49
Макс.	6.2	4.8	950	840	370	1.7	170	106
Мин.	3.1	0.3	270	120	3	0.5	30	2
Макс./мин.	2.0	16.0	3.5	7	120	3.4	5.7	48
<i>Разрез (n = 8)</i>								
Сред.	5.1	2.2	500	230	17	1.9	89	43
Макс.	5.8	3.9	700	320	30	2.7	148	164
Мин.	4.3	0.4	280	200	8	1.2	46	8
Макс./мин.	1.4	10.4	2	2	4	2.2	3	21
Карта 4								
<i>Поверхность (n = 7)</i>								
Сред.	4.0	1.5	560	300	7	1.0	71	47
Макс.	5.3	2.6	1300	480	11	1.6	120	74
Мин.	2.9	0.4	320	150	5	0.5	30	37
Макс./мин.	1.8	6.5	4.0	3.2	2.3	3.2	4.0	2.0
<i>Разрез (n = 8)</i>								
Сред.	5.4	2.7	720	470	20	2.7	88	90
Макс.	6.9	3.8	1370	620	30	4.2	119	125
Мин.	3.1	1.9	410	330	14	0.3	64	37
Макс./мин.	2.2	2.0	3.3	1.9	2.0	14.0	1.9	3.4
Карта 3								
<i>Поверхность (n = 6)</i>								
Сред.	3.5	1.6	800	300	16	0.7	80	70
Макс.	4.6	3.6	1050	400	30	1.1	110	107
Мин.	2.3	0.4	540	210	4	0.5	60	21
Макс./мин.	2.0	9.0	1.9	1.9	7.1	2.2	1.8	5.0
<i>Разрез (n = 5)</i>								
Сред.	4.5	4.8	560	310	50	0.6	86	170
Макс.	5.0	7.2	650	370	70	1.5	90	290
Мин.	4.0	3.9	440	210	30	0.2	80	90
Макс./мин.	1.3	1.8	1	2	2	9.7	1	3
Карта 2								
<i>Поверхность (n=5)</i>								
Сред.	3.7	1.8	790	402	70	1.1	110	75
Макс.	4.3	2.6	940	430	80	1.3	130	130
Мин.	3.0	1.2	610	380	37	0.9	90	46
Макс./мин.	1.4	2.2	1.5	1.1	2.2	1.4	1.4	2.8
<i>Разрез (n = 7)</i>								
Сред.	3.9	1.0	1020	440	50	1.3	100	40
Макс.	4.9	2.1	1400	570	60	2.1	130	60
Мин.	3.2	0.4	720	330	30	0.6	80	20
Макс./мин.	1.5	5.7	2.1	1.7	1.9	3.3	1.8	2.9

Окончание табл. 3.24

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Карта 1								
<i>Поверхность (n = 5)</i>								
Сред.	3.9	2.0	1020	430	50	1.2	110	120
Макс.	5.7	3.2	1250	570	100	1.8	140	200
Мин.	2.4	0.7	800	230	7	0.9	90	45
Макс./мин.	2.4	4.6	1.6	2.5	15	2.0	1.6	4.4
<i>Разрез (n = 13)</i>								
Сред.	3.7	2.3	950	455.6	43	1.6	100	80
Макс.	4.4	3.5	1500	607	150	3.2	130	210
Мин.	2.0	0.5	480	213	3	0.8	55	25
Макс./мин.	2.2	7.0	3.1	2.8	46	4.1	2.4	8.4
Траншея								
<i>Разрез (n = 6)</i>								
Сред.	4.0	1.9	1200	490	60	2.3	100	36
Макс.	4.7	2.5	1700	550	80	2.9	150	85
Мин.	2.9	1.2	850	450	30	1.5	54	9
Макс./мин.	1.6	2.0	2.0	1.2	2.8	1.9	2.7	9.7

Шурф К4Ш2. Глубина разреза 125 см, преобладают серые или серо-желтые тонкозернистые слои. Концентрации почти всех элементов по разрезу выше, чем на поверхности. Разброс содержаний высокий: Cd – 14 раз, Co – 11, Ni – 6 раз, для остальных элементов – в пределах 2–3 раз (см. табл. 3.24, рис. 3.12). В твердом веществе абсолютно одинаково ведут себя Co, Ni, Cu, у всех ярко выраженный максимум во втором (черном) слое (Co – 10900 г/т, Ni – 6700, Cu – 1370 г/т), однако при близких концентрациях элементов на протяжении всего разреза максимум для Co в 2 раза больше, чем для Ni, и в 5 раз больше, чем для Cu. В этом же слое небольшой максимум наблюдается для Sb и Pb, для остальных элементов – выраженный минимум.

Поскольку второй слой представляет собой черный материал с обилием органических остатков, то накопление в нем металлов может быть связано только со вторичным переотложением путем сорбции органикой. В этом хранилище водорастворимых форм немного (см. табл. 3.26), и только мышьяк формирует подвижные соединения в заметном количестве, их доля колеблется около 1 %. Однако даже при небольшом содержании такие элементы, как Zn и Cu, Fe и Ni, Co и Ni переотлагаются совместно, о чем свидетельствует распределение их водорастворимых форм в вертикальном разрезе.

На поверхности **карты 3** элементы распределены довольно равномерно, за исключением As, Ag и Pb, разброс содержаний которых составляет 9, 7 и 5 раз соответственно.

Шурф К3Ш1. Глубина разреза 130 см, преобладают песчаные слои желто-серо-рыжего цвета. Распределение элементов по вертикали равномерное, разброс не превышает 2 раз, только у Ag разница концентраций составляет почти порядок (см. рис. 3.12). В этом хранилище значимая корреляция установлена для двух пар элементов: Pb-As и Fe-Sb (см. табл. 3.25).

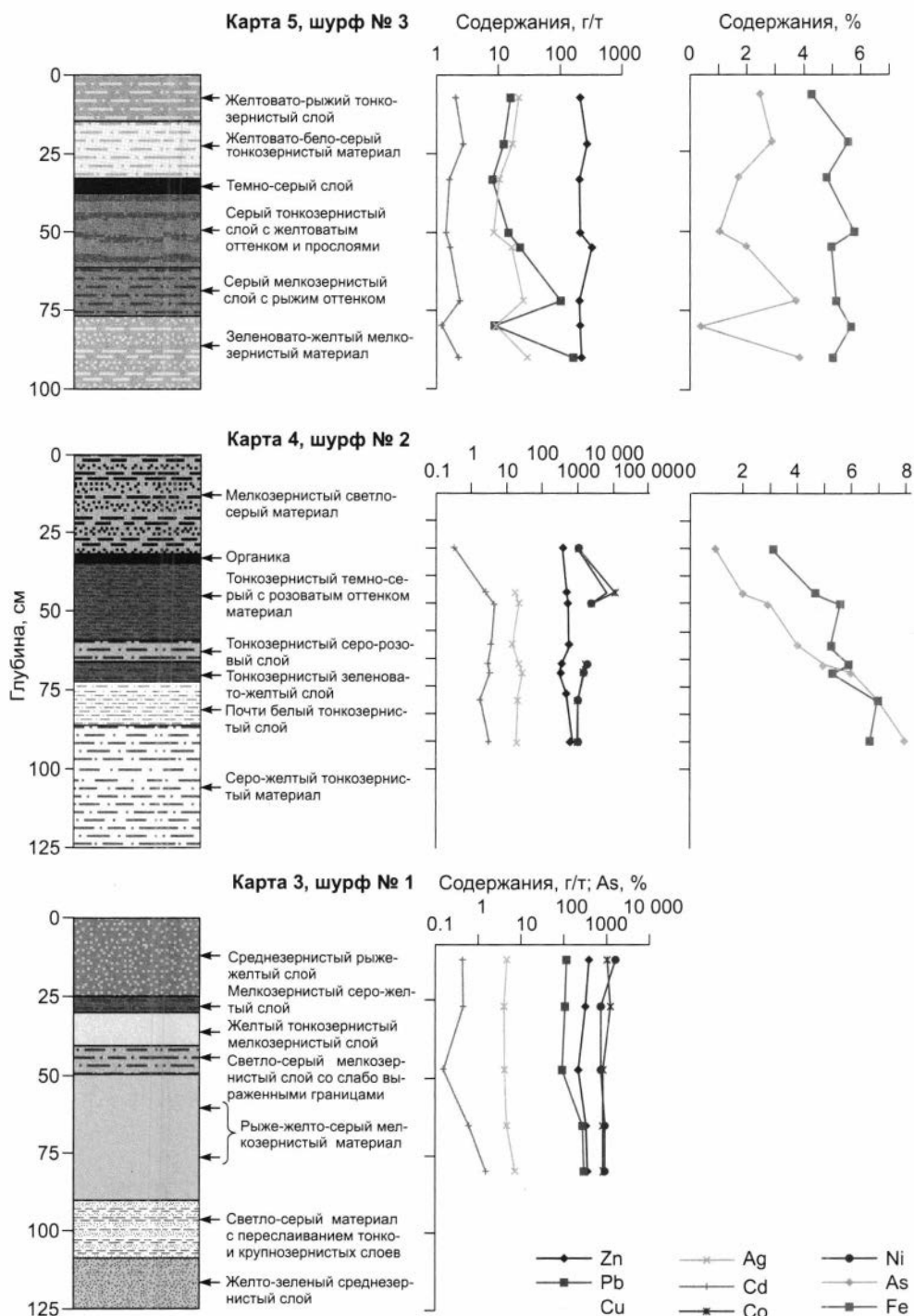
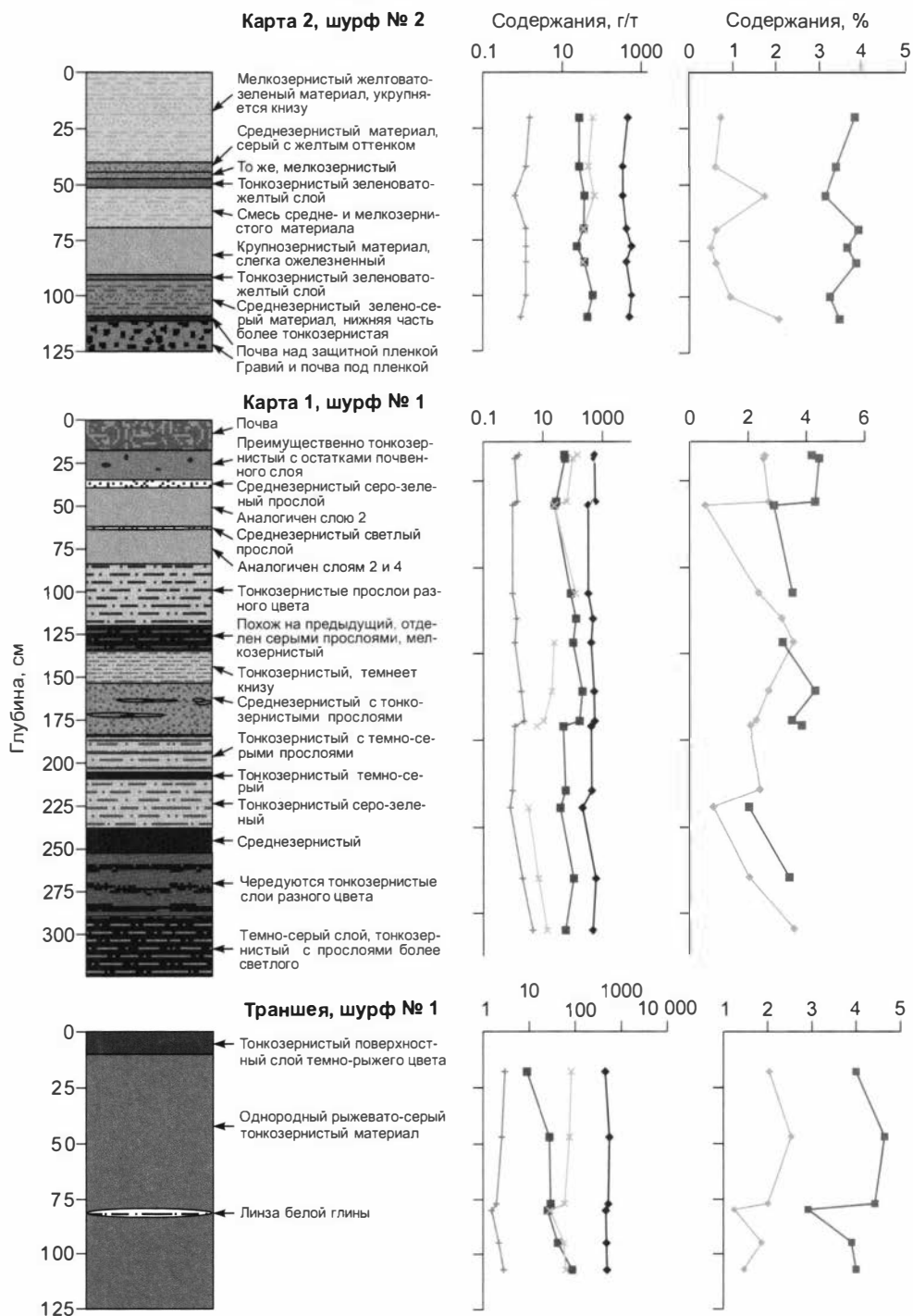


Рис. 3.12. Разрезы Хову-Аксинских карт захоронения отходов и вертикальные распределения металлов.



Окончание рис. 3.12.

Коэффициенты корреляции между элементами в пробах вещества
Хову-Аксинских хранилищ

Элемент	Zn	Pb	Cu	Cd	As	Fe	Sb
Карта 5 ($n = 16$)							
Pb	0.018						
Cu	0.036	0.020					
Cd	0.024	0.128	-0.117				
As	0.188	0.656	0.064	0.357			
Fe	0.425	0.095	0.136	0.432	0.360		
Sb	0.012	0.155	0.334	-0.010	0.570	-0.174	
Ag	0.864	-0.176	-0.217	0.173	0.090	0.387	0.021
Карта 4 ($n = 23$)							
Pb	-0.106						
Cu	0.977	-0.137					
Cd	0.799	-0.029	0.759				
As	-0.107	0.199	-0.132	0.276			
Fe	-0.001	0.595	-0.069	0.197	0.684		
Sb	0.977	-0.179	0.987	0.795	-0.066	-0.081	
Ag	0.308	0.030	0.316	0.715	0.691	0.386	0.372
Карта 3 ($n = 11$)							
Pb	0.374						
Cu	0.439	-0.415					
Cd	0.525	0.530	0.175				
As	0.325	0.819	-0.608	0.250			
Fe	0.186	-0.660	0.321	-0.442	-0.265		
Sb	0.057	-0.664	0.190	-0.584	-0.265	0.845	
Ag	-0.167	-0.304	-0.271	-0.537	0.129	0.660	0.606
Карта 2 ($n = 17$)							
Pb	-0.094						
Cu	0.519	-0.380					
Cd	0.424	-0.259	0.394				
As	0.092	0.451	-0.460	0.296			
Fe	0.660	-0.272	0.321	0.391	0.253		
Sb	-0.012	0.511	-0.021	0.117	0.425	-0.438	
Ag	0.343	0.190	0.162	0.687	0.605	0.073	0.486
Карта 1 ($n = 19$)							
Pb	0.367						
Cu	0.574	0.483					
Cd	0.337	0.169	0.089				
As	0.535	0.287	0.275	0.386			
Fe	0.749	0.329	0.289	0.270	0.660		
Sb	0.268	0.317	0.595	0.045	0.406	0.164	
Ag	0.108	-0.208	-0.367	-0.210	0.296	0.423	0.139

Таблица 3.26

**Доля водорастворимых форм металлов в разрезах карт захоронения отходов
Хову-Аксинских хранилищ, %**

Проба	Zn	Cu	As	Fe	Co	Ni
Карта 5						
К5Ш3-2	0.69	0.23	0.11	0.003	Н. д.	Н. д.
К5Ш3-3	1	0.35	0.03	0.003	»	»
К5Ш3-4	0.29	0.28	0.12	0.007	»	»
К5Ш3-5	1.75	0.73	0.20	0.01	»	»
К5Ш3-6	1.66	0.3	0.29	0.01	»	»
Карта 4						
К4Ш2-2	0.5	0.3	0.8	0.004	»	»
К4Ш2-3/1	0.2	0.3	2	0.04	»	»
К4Ш2-4	0.08	0.2	0.6	0.005	»	»
К4Ш2-5	0.05	0.2	1.3	0.01	»	»
К4Ш2-6	0.06	0.3	0.4	0.001	»	»
К4Ш2-7	0.2	0.4	1.7	0.005	»	»
Карта 3						
К3Ш1-1	0.84	0.32	0.05	0.006	0.01	0.02
К3Ш1-2	0.97	0.16	0.04	0.002	0.008	0.06
К3Ш1-4	0.88	28.4	0.2	0.009	9.25	1.6
К3Ш1-6	0.27	0.15	0.05	Н. о.	0.01	0.01
Карта 2						
К2Ш2-7	2.4	0.4	3.3	0.04	1.9	0.7
К2Ш2-10	0.6	0.2	1.8	0.07	0.5	0.4
Карта 1						
К1Ш1-8	0.05	0.17	0.06	0.003	0.09	0.01
К1Ш1-13	4.20	5.21	6.95	1.09	5.97	3.82
К1Ш1-16	0.10	0.41	0.38	0.002	0.07	0.01
Траншея						
Т4Ш1-4	0.19	0.051	0.067	0.0032	Н. д.	Н. д.
Т4Ш1-6	0.057	0.23	0.88	0.0040	»	»
Т4Ш1-7	0.84	0.047	0.060	0.0015	»	»
Т4Ш1-8	0.29	0.82	1.13	0.026	»	»
Т4Ш1-9	0.065	0.39	0.089	0.0031	»	»

Водорастворимые формы в значительных количествах образуют Cu, Co и Ni в глинисто-песчаном слое, расположенном в середине разреза (см. табл. 3.26). Необходимо отметить, что это наиболее высокие содержания водорастворимых форм (почти треть меди и десятая часть кобальта содержатся в подвижной форме).

Карта 2 рекультивирована, как это предусматривалось проектом: ее поверхность покрыта почвой и засеяна многолетними травами, которые хорошо разрастаются. Сразу же отметим очень равномерное распределение элементов по поверхности (разброс около 2 раз). Корреляционные связи элементов в этом хранилище установлены для пар Zn-Fe, Cd-Ag и As-Ag (см. табл. 3.25).

Шурф К2Ш2. Глубина разреза 125 см, материал песчано-глинистый, в основном серо-зеленого цвета. Разброс содержаний металлов в разрезе, как и на поверхности карты, небольшой, для мышьяка довольно высокий – 5.7 раз. Сильно отличается содержанием микрокомпонентов восьмой слой, расположенный над противифльтрационным. В нем наблюдаются повышенные концентрации Fe, Cd, Cu (4.9 %, 110 г/т, 520 г/т соответственно). Цинк в разрезе распределен равномерно, с небольшим понижением концентраций с глубиной (см. рис. 3.12). В разрезе карты 2 значительная доля водорастворимых форм определена для As – 3.3 %, Zn – 2.4 и Co – 1.9 % (см. табл. 3.26).

Карта 1 – самая ранняя по времени заполнения. Она рекультивирована раньше, чем карта 2. Растительность покрывает всю площадь хранилища, но при этом на поверхности содержания металлов самые высокие относительно других карт, а доля легкорастворимых форм самая низкая. Это должно объясняться предохраняющим действием растительно-почвенного слоя от воздействия метеорных вод. Распределение элементов по поверхности карты довольно ровное, самый большой разброс концентраций для Ag (максимум отличается от минимума в 15 раз), что скорее всего связано с вариациями его начального содержания в перерабатываемой руде, для остальных элементов разброс не превышает 5 раз.

Шурф К1Ш1. Глубина разреза 325 см, материал неоднородный по составу и цвету, встречаются как песчаные, так и глинистые слои, сверху преобладают песчаные слои с рыжим оттенком, на глубине около 1 м – серо-зеленые глинисто-песчаные, а глубже 2 м – темно-серые глинистые. Разброс концентраций металлов небольшой, распределение приблизительно равномерное для всех, кроме Pb и Ag (см. рис. 3.12). Для Fe максимумы приходятся на глинистые слои (К1Ш1-10 – 4.3 и К1Ш1-16 – 4.2 %), хотя на протяжении всего разреза вариации значений не очень велики. Для As разброс сравнительно высокий – максимум концентраций отличается от минимума в 7 раз, наибольшее количество As концентрируется в глинистых слоях (К1Ш1-9, К1Ш1-16), в то время как низкие содержания характерны для песчаных слоев (К1Ш1-5). Это может быть связано со вторичным перераспределением мышьяка в разрезе и сорбции его глинистыми минералами. Серебро в общем ведет себя ровно, с общей тенденцией понижения концентраций с глубиной, но имеет резкие максимумы в почвенном (145 г/т) и глинистом (126 г/т) слоях, что и обуславливает большой разброс. Концентрации меди заметно изменяются вдоль разреза (разброс – 3.1 раза). Цинк ведет себя очень схоже, но разброс у него меньше. В веществе этой карты определены значимые коэффициенты корреляции для более широкого круга элементов: Zn-Cu-As-Fe-Sb (см. табл. 3.25).

Доля водорастворимых форм в пробах этого разреза сравнительно высока (см. табл. 3.26), максимальное содержание приурочено к глинистому слою (К1Ш1-13), в котором концентрация водорастворимых форм мышьяка достигает почти 1700 г/т. В этом же слое идет переотложение вторичных соединений и остальных рассматриваемых металлов, хотя по валовым содержаниям этот слой не отличается высоким уровнем, видимо, здесь играет большую роль сорбционная способность материала.

Шурф Т4Ш1 траншеи сложен однородным тонкозернистым материалом рыжеватого цвета. В разрезе наиболее равномерно распределен Zn, а наибольшие вариации характерны для Pb и Ag (см. рис. 3.12). Максимальное содержание водорастворимых форм установлено для As, причем их количество варьирует: от 7.5 (в глинистом материале, середина разреза) до 210 г/т (хвостовой песок в нижней части разреза). Соответственно доля водорастворимых форм As достигает 1.13 % (см. табл. 3.26). В распределении водорастворимых форм металлов более отчетливо проявлена корреляция, чем в распределении их валовых содержаний, что свидетельствует о совместном отложении вторичных соединений, а следовательно, о начале упорядочения геохимического пути миграции.

Приведенные данные показывают, что материал отходов имеет весьма изменчивый состав. Это вызвано не только вариациями состава перерабатываемых руд, но и агрессивным технологическим процессом гидрометаллургического выщелачивания. Попадая в хранилища, отходы практически полностью утрачивают свой первоначальный геохимический облик, взаимосвязи между элементами очень трудно прослеживаются именно в силу многочисленных химических реакций в течение технологического цикла. В данном случае мы имеем дело с чисто техногенным веществом, в котором последующие процессы изменения идут на фоне полного разрушения первоначального состава. На основе корреляционного анализа и закономерностей распределения в твердом веществе Хову-Аксинских хранилищ (как поверхности, так и в вертикальных разрезах) можно выделить две группы элементов, в каждой из которых прослеживается тесная связь, а между группами существует связь несколько слабее: 1) Cd-Zn-Ag и примыкающие к этой группе As и Pb (рис. 3.13); 2) Cu-Ni-Co.

Процесс отложения вторичных соединений (впрочем, как и растворения вещества отходов) в настоящее время находится на начальном этапе в силу небольшого возраста хранилищ, что выражается в невысоких долях водорастворимых форм всех рассмотренных элементов и в отсутствии корреляционных связей между элементами в новообразованных фазах. Наибольшее количество взаимосвязанных пар наблюдается в пробах из траншеи (самого старого хранилища), где геохимический порядок уже начал появляться. Уста-

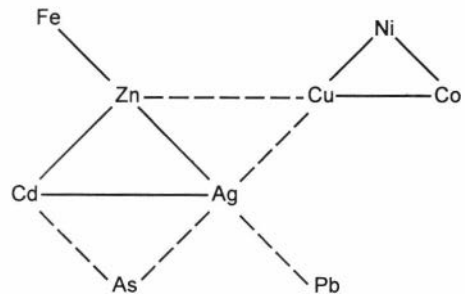


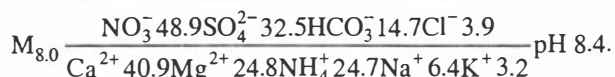
Рис. 3.13. Корреляционные связи элементов в твердом веществе Хову-Аксинских хранилищ.

новлены высокие коэффициенты корреляции между водорастворимыми соединениями Zn и Cu, что вполне понятно – отложение их соединений в данных условиях и должно происходить совместно. К устойчивой паре Fe-Mn присоединяется Ni, вероятно, в виде слабосорбированных ионов, легко вымываемых водой. Доля водорастворимых форм элементов повышается в картах 2 и 3 по сравнению с картами 4 и 5 и еще более высока в картах 1 и 2. Но в траншее количество водорастворимых форм заметно снижается, возможно, в результате вымывания легкоподвижных соединений из хранилища, не имеющего водоупорного слоя. Отметим еще раз, что карты 1 и 2 рекультивированы, т. е. закрыты почвенным покровом и засеяны травой, что снижает доступность вещества отходов сезонным потокам.

3.6.3. Геохимия поровых растворов

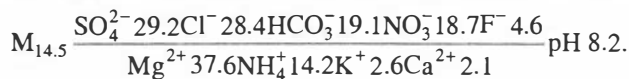
В отличие от поровых вод рассмотренных ранее хранилищ, для растворов Хову-Аксинских карт характерна слабощелочная-близнейтральная среда. В некоторых случаях велико содержание аммонийного азота, что определяется составом технологических растворов. Можно отметить и высокое содержание гидрокарбонат-иона (табл. 3.27). В целом состав поровых вод отличается большим разнообразием как в основном составе, так и в концентрациях микроэлементов.

По составу поровые воды **карты 5** солоноватые, слабощелочные, относятся к нитрат-сульфатному кальций-магниев-аммиачному типу:



Вместе с тем содержание сульфат-иона в них весьма значительно, и отнести их к какому-то определенному типу довольно сложно. Из микроэлементов наибольшие концентрации образует As, следом по содержанию идут Cu, Fe и Ni (табл. 3.28). По вертикали в содержаниях элементов отмечены значительные вариации (рис. 3.14, К5ШЗ). На глубине 50 см от поверхности фиксируется горизонт, в котором поровые растворы содержат наибольшее количество растворенных форм элементов, в то время как в предыдущем интервале их содержания в растворах низкие. Наблюдается стекание растворов в нижние горизонты до уровня водоупора, их застаивание там и постепенная концентрация элементов. Сходное распределение обнаруживают As и Ni, Cu и Co.

Анионный состав поровых вод **карты 4** сильно отличается от карты 5. Их минерализация в 2 раза выше и достигает 14.5 г/л. Тип вод следует отнести к сульфатно-хлоридному магний-аммониевому. Нитрат-ион содержится в сравнительно меньших количествах, но в заметном количестве присутствует фторид-ион:



Содержание металлов в растворах карты 4 существенно выше, чем в карте 5 (см. табл. 3.28). Содержание As достигает почти 20 мг/л, высокие концентрации установлены и для Co – почти до 30 мг/л. Верхние слои карты 4 в отличие от карты 5 были сухими, поэтому поровые растворы удалось получить только начиная с горизонта 40 см. В нем установлены максимальные содержания всех элементов, за

Таблица 3.27

**Основной ионный состав поровых вод в пробах из карт захоронения
Хову-Аксинского хранилища, мг/л**

Статисти- ческие показа- тели	pH	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na	K ⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Карта 5 (n = 6)											
Сред.	8.39	1110	683	252	123	103	895		137	3018	1552
Мин.	8.04	220	320	120	90	60	790		50	1120	860
Макс.	8.62	4100	1550	570	170	140	1100		170	5770	2070
Ст. откл.	0.2	1678	451	165	41,6	43,5	116		48,0	1661	463
Карта 4 (n = 16)											
Сред.	8.33	483	884	324		161	1098	84	949	1094	1323
Мин.	7.27	110	70	20		70	60	20	120	90	240
Макс.	9.1	770	2280	840		290	2070	250	4010	3290	2980
Ст. откл.	0.49	179	545	201	60	572	59		922	1080	772
Карта 3 (n = 3)											
Сред.	7.97		1173	430	160	70	507	50	113	4093	4160
Мин.	7.89		810	300	120	70	440	40	110	2670	3360
Макс.	8.04		1610	590	230	70	600	60	120	5950	5760
Ст. откл.	0.08		405	147	61		83	14	6	1682	1386
Карта 2 (n = 5)											
Сред.	8.27	110	2000	734	105		1920	50	470	1620	4304
Мин.	8.04	100	1380	510	50		500	10	50	240	2260
Макс.	8.47	120	2580	950	160		2440	80	820	3780	9130
Ст. откл.	0.2	14.1	570	210	78		815	32	308	1480	2740
Карта 1 (n = 2)											
Сред.	8.16	450	1835	675	170		2320	290	1510	4900	2400
Траншея (n = 6)											
Сред.	8.31	2260	1405	520	90		7980	160	1000	4022	1440
Мин.	7.79	880	700	260	70		1650	70	80	1430	580
Макс.	8.77	3130	2110	780	110		20380	320	2730	7940	2350
Ст. откл.	0.41	1210	640	234	28		7350	140	1000	2360	670

исключением Fe и Zn (см. рис. 3.14, К4Ш2). Очевидно, первый влажный слой вещества хранилища является концентратором растворенных форм металлов, поскольку идет постепенное испарение через вышележащие слои. Сходное распределение можно отметить для As, Cu и Ni. Концентрации Fe, минимальные на уровне 40–50 см, резко увеличиваются на горизонте 60 см и далее колеблются около 0.25 мг/л. Очень неравномерно в поровых водах распределен Zn, не имея корреляции ни с одним из обсуждаемых элементов, он закономерно изменяет содержания в поровых водах почти на порядок. В шурфе К4Ш1 поровые воды были получены из трех горизонтов: 37, 40, 70 см. Как и в шурфе К4Ш2, первый влажный слой от поверхности в наибольшей степени насыщен растворенными форма-

**Содержание металлов в поровых водах карт захоронения отходов
Хову-Аксинских хранилищ, мг/л**

Статисти- ческие пока- затели	pH	Zn	Cu	As	Fe	Co	Ni
Карты 5 (<i>n</i> = 6)							
Сред.	8.39	0.16	1.31	5.4	0.4	0.3	0.39
Мин.	8.04	0.09	0.53	1.6	0.02	0.09	0.11
Макс.	8.62	0.24	2.98	11	1.47	0.74	1.3
Ст. откл.	0.2	0.05	0.89	4.4	0.54	0.25	0.47
Карты 4 (<i>n</i> = 11)							
Сред.	8.39	0.26	6.13	10.26	0.12	5.51	0.56
Мин.	7.53	0.079	0.35	2.2	0.02	0.32	0.015
Макс.	9.1	1.4	51	19	0.3	28	5.4
Ст. откл.	0.41	0.38	14.36	6.1	0.11	7.64	1.53
Карта 3 (<i>n</i> = 5)							
Сред.	7.97	0.16	1.12	5.2	0.12	0.09	0.07
Мин.	7.89	0.11	0.67	2.1	0.05	0.07	0.03
Макс.	8.04	1.2	2.17	11	0.24	0.11	0.23
Ст. откл.	0.08	0.47	0.57	3.9	0.07	0.02	0.07
Карта 2 (<i>n</i> = 4)							
Сред.	8.32	1	0.57	14.7	0.22	0.27	0.14
Мин.	8.04	0.095	0.44	9.8	0.02	0.24	0.08
Макс.	8.47	3.6	0.69	23	0.4	0.3	0.21
Ст. откл.	0.19	1.73	0.1	6	0.16	0.02	0.06
Карта 1 (<i>n</i> = 3)							
Сред.	8.13	0.5	1.37	20.3	0.02	0.71	0.08
Мин.	7.9	0.1	0.4	9.8	0.02	0.15	0.06
Макс.	8.42	1.1	3	34	0.02	1.34	0.09
Ст. откл.	0.24	0.5	1.23	11	0	0.53	0.015
Траншея (<i>n</i> = 5)							
Сред.	8.3	1.9	45.1	19.6	0.31	20.9	4.8
Мин.	7.79	0.16	1.02	4.2	0.19	0.65	0.12
Макс.	8.77	5.6	177	56	0.51	61	18.5
Ст. откл.	0.42	2.29	76.7	21.6	0.1	24.8	8

ми металлов (см. рис. 3.14, К4Ш1). Их содержания в поровых водах этого слоя очень высоки (Cu – 50 мг/л, Co – 28, Ni – 5.4 мг/л) и резко падают в нижележащих горизонтах. Содержания As остаются высокими и в горизонте 40 см – 11 мг/л. В третьем шурфе карты 4 распределение элементов в поровых водах по вертикали более равномерное, и концентрация их ниже (см. рис. 3.14, К4Ш3). Медь, мышьяк, железо заметно повышают концентрацию к низу разреза; цинк, никель, кобальт остаются практически на одном уровне. Обсуждаемое распределение элементов в поровых водах карты 4 (высокая контрастность их содержаний в разных горизонтах по вертикали) свидетельствует об активных процессах растворения-осаждения вещества. В этих процессах наметилась устойчивая ассоциация металлов: Cu-Ni-Co, мигрирующих совместно, судя по высоким коэффициентам корреляции в поровых водах (табл. 3.29).

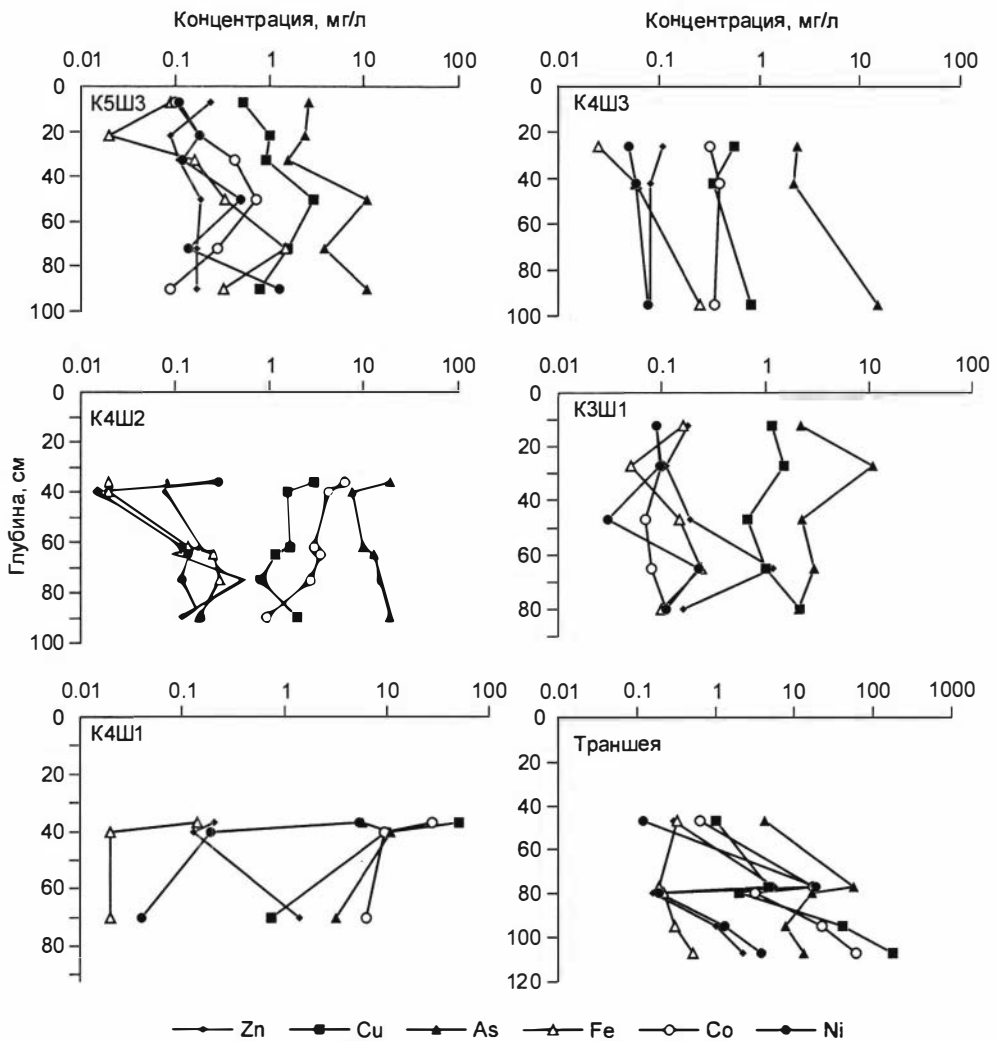
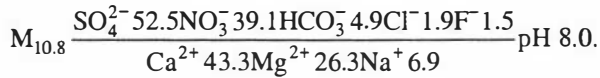


Рис. 3.14. Изменение концентраций элементов по глубине в поровых водах Хову-Аксинских карт захоронения.

В растворах **карты 3** аммоний не обнаружен, но более высока концентрация нитрата и сульфата, отмечается снижение гидрокарбонат-иона (см. табл. 3.27). Тип вод сульфатно-нитратный кальций-магниевый:



По составу растворы карт 3 и 2 весьма сходны. Минерализация немного ниже, чем в карте 4, но все же заметно больше, чем в карте 5. По концентрации микрокомпонентов растворы занимают промежуточное положение в сравнении с карта-

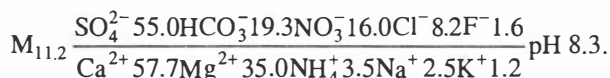
Таблица 3.29

Коэффициент корреляции между элементами в поровых водах карты 4 Хову-Аксинских хранилищ

<i>n</i> = 13	Zn	Cu	Co	Ni	As
Cu	-0.058				
Co	0.053	0.930			
Ni	-0.049	0.986	0.914		
As	-0.181	-0.134	0.120	-0.08	
Fe	-0.135	-0.042	-0.276	0.008	-0.261

ми 4 и 5 (см. табл. 3.28). Распределение элементов по вертикали неравномерно: As, Cu, Ni вымываются из верхнего горизонта и заметно повышают свои концентрации в нижележащем слое (см. рис. 3.14, КЗШ1), Zn и Fe ведут себя сходным образом – после некоторого снижения содержаний в поровых растворах второго слоя идет резкое увеличение концентраций книзу, а после глубины 80 см – опять снижение.

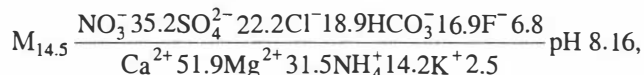
Растворы **карты 2** относятся к сульфатно-гидрокарбонатному кальций-магниевому типу со значительной долей аммоний-иона:



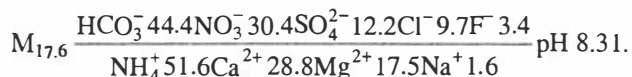
Следует отметить повышение содержаний всех элементов, кроме Cu, почти в 2 раза.

В растворах **карты 1** и **траншеи** минерализация заметно повышена, особенно заметны высокие содержания гидрокарбонат-иона, достигающие 2 г/л, а в траншее – и аммония (см. табл. 3.27).

Воды карты 1 относятся к нитратно-сульфатному кальций-магниевому типу с повышенными содержаниями аммония:

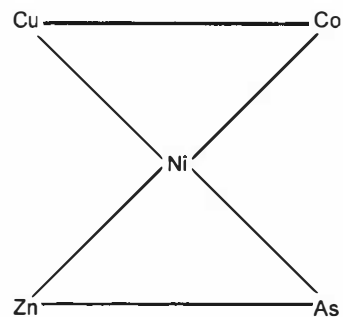


а воды траншеи – к гидрокарбонатно-нитратному аммоний-кальций-магниевому:



Наблюдается резкое повышение содержаний растворенных форм микроэлементов (см. табл. 3.28). Это явление касается всех рассматриваемых элементов, но наиболее заметно для As (до 56 мг/л), Cu (до 177 мг/л) и Co (до 60 мг/л). В распределении элементов в растворах по вертикали именно в этой траншее особо наглядно отражены процессы их вымывания из проницаемых слоев и концентрирования на геохимических барьерах. Медь, мышьяк, кобальт, никель более чем на порядок увеличивают свои содержания в поровых растворах горизонта на глубине

Рис. 3.15. Корреляционные связи элементов в поровых водах хранилищ.



-80 см по сравнению с вышележащим слоем. Еще более увеличивается их концентрация в нижних слоях хранилища (см. рис. 3.14). На примере вертикального строения траншеи как самого старого хранилища отходов комбината возможна оценка масштабов разрушения складированного вещества и образования высоконцентрированных в отношении токсичных элементов растворов.

В растворах траншеи устойчивая корреляция существует между As и Ni, As и Zn, Co и Cu, Ni и Zn, а также Cu и Fe (см. рис. 3.14). Появление более устойчивых связей между металлами в поровых водах в самом старом хранилище свидетельствует о единых закономерностях перехода металлов в раствор.

В соответствии с геохимической (но "техногенной") ассоциацией вещества прослеживаются закономерности поступления элементов в поровые воды. Здесь также видны две устойчивые группы, связанные между собой через никель (рис. 3.15): 1) Ni-As-Zn; 2) Ni-Co-Cu и не связанная с ними группа из трех металлов: Zn-Fe-Cu. Поведение As практически не зависит ни от одного из рассматриваемых металлов, возможно, в силу своих высоких содержаний в веществе отходов и высокой подвижности он начинает переходить в раствор одним из самых первых элементов. Даже такой подвижный металл, как Zn, не способен конкурировать с As в этом процессе. Не следует забывать, что среда в растворах поровых вод Хову-Аксинских хранилищ нейтральная-слабощелочная, что весьма сдерживает подвижность и Cu, и Zn.

На диаграммах изменения содержаний элементов в поровых водах устанавливается тренд повышения с возрастом (рис. 3.16), т. е. от карты 5 (наиболее молодой) к траншее (первой по времени складирования) идет увеличение концентраций Zn, Cu, As. Коэффициент распределения этих же элементов (логарифм относительных концентраций элемента в твердом веществе и сосуществующем растворе) снижается, что свидетельствует об увеличении доли металла в растворе в сравнении с твердым веществом. Из этого следует вывод об увеличении подвижности (а следовательно, и опасности) металлов с возрастом хранилищ.

По результатам моделирования, в поровых водах мышьяк находится в форме HAsO_4^{2-} , лишь небольшая его часть (2.2 %) может находиться в форме H_2AsO_4^- . Железо полностью находится в виде гидроксокомплексов, преобладает $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (80 %). Для меди преобладающими тоже являются гидроксокомплексы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 54 % и $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ – 7 %, но кроме них заметную долю составляют фторидные (36.2 %), карбонатные (2 %) комплексы и ионная форма (1 %). Для цинка основная форма – ZnF^+ (в некоторых пробах может достигать 96 %), доля ионной формы невелика (3 %). Преобладающая форма нахождения никеля – карбонатная (66 %), велика доля ионной формы (31 %), остальное приходится на сульфато- и хлорокомплексы (рис. 3.17). Минералы, по отношению к которым насыщены растворы поровых вод, – это карбонаты, оксиды и гидроксиды. Единственный

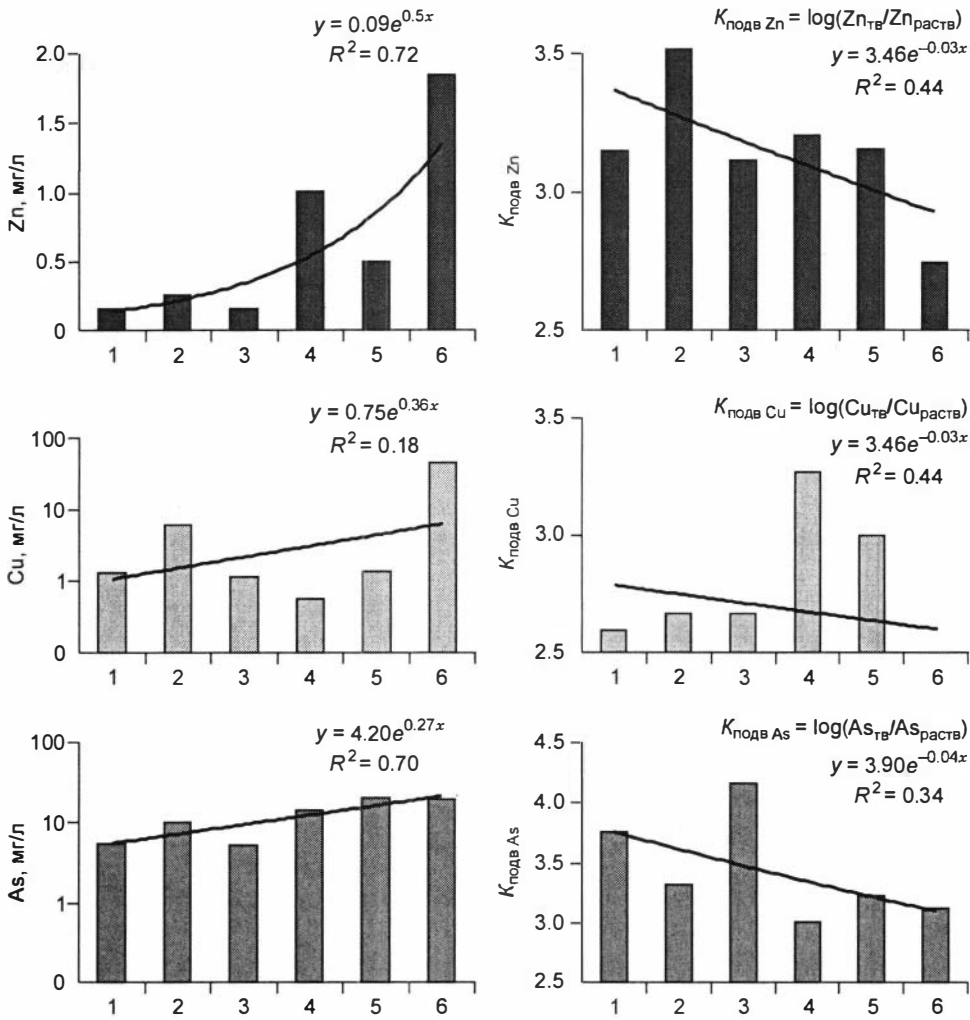


Рис. 3.16. Изменение концентраций элементов Zn, Cu, As в поровых водах и коэффициента подвижности ($K_{\text{подв}}$) в Хову-Аксинских картах захоронения отходов.

арсенат, по отношению к которому раствор достигает насыщения, – хлоритил ($Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$), растворы также насыщены по отношению к сульфатам и карбонатам меди. По отношению к четырехводному арсенату кальция растворы близки к насыщению ($\log \text{ИН} = -0.2$). В результате построения равновесной модели окислительного выщелачивания вещества отходов О.Л. Гаськовой и Е.П. Бессоновой [Gaskova, Bessonova, 2001] установлены основные закономерности растворения–переотложения соединений в системе “твердое вещество–поровые растворы” применительно к отходам обогащения арсенидных руд.

Арсениды Ni и Co, устойчивые в закрытой системе природных рудных тел, при доступе кислорода атмосферы или в технологическом процессе быстро окис-

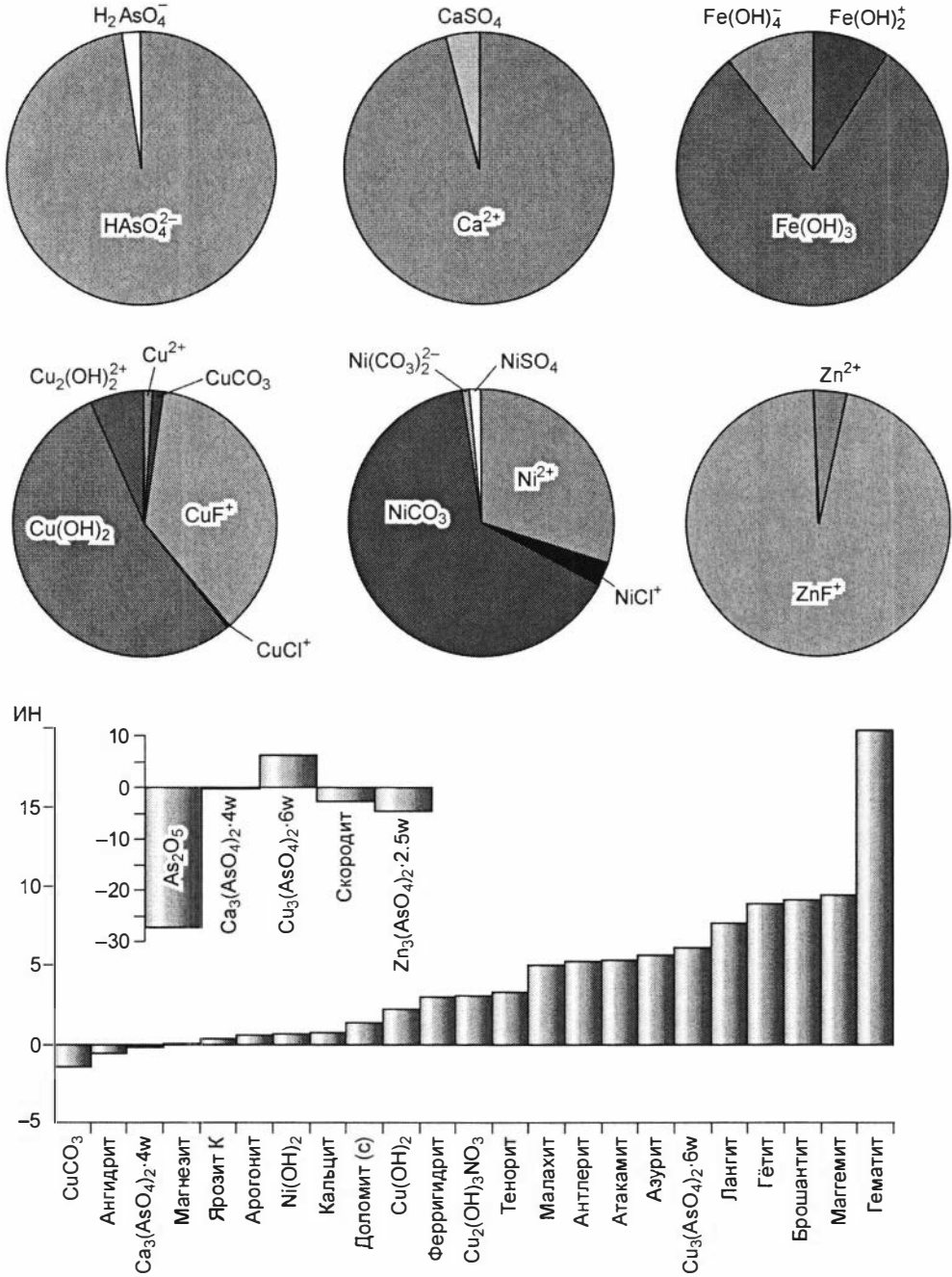


Рис. 3.17. Формы нахождения металлов и мышьяка в растворе и индексы насыщения для минералов, которые могут существовать в системе с поровыми водами.

На врезке показаны индексы насыщения для минералов мышьяка.

ляются с образованием вторичных минералов. Подтверждено образование восьми-водного арсената магния $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ при введении в систему MgO , который и предполагалось складировать в хвостохранилищах, где основной составляющей частью твердого вещества являются карбонаты рудных жил.

Диаграмма растворимости минералов (рис. 3.18) показывает недостаточную устойчивость $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ в условиях долгого складирования отходов. Повышенные концентрации мышьяка в водных вытяжках (относительно линии растворимости этого соединения) и пониженные в поровых водах (где его концентрации определяются, более вероятно, арсенатами металлов) характеризуют процессы перераспределения, протекающие в отходах комбината “Тувакобальт”. Дополнительным подтверждением этого служит то обстоятельство, что единственным минералом Mg при достижении системой равновесия является доломит (см. рис. 3.17).

Растворимость минералов, образование которых возможно в рассматриваемой системе (скородит, эритрин, аннабергит, вейлит, леграндит, водные арсенаты Ca и Mg), определяет устойчивый высокий уровень мышьяка в растворах, который будет возрастать во времени. За время хранения отходов элементы перераспределяются по разрезу и активно мигрируют, меняя формы нахождения. Можно выделить ряд закономерностей:

- чем старше хвостохранилище, тем лучше коррелируют содержания металлов в твердом веществе и в поровых водах, что свидетельствует о приближении системы к равновесию;
- содержание микроэлементов на поверхности тем ниже, чем старше хранилище, исключение составляют рекультивированные карты, где поверхностный растительно-почвенный слой предохраняет вещество от выветривания;
- в более старых хвостохранилищах доля водорастворимых форм элементов ниже, что скорее всего связано с вынесением легкоподвижных форм метеорными водами;
- в разрезах происходит перераспределение металлов с увеличением содержания в глинистых слоях и слоях с органикой, что связано как с сорбцией металлов, так и с образованием самостоятельных фаз в зонах с пониженной фильтрацией (изменение цвета слоев на характерные розоватый, зеленоватый обусловлено формированием вторичных рассеянных соединений).

Для всех Хову-Аксинских хранилищ характерны следующие особенности. Железо на поверхности карт и в разрезах распределено очень равномерно, разброс концентраций не превышает двух раз. Высокие содержания металлов и мышьяка в разрезе характерны для хвостохранилищ, которые заполнялись во время неустойчивой работы комбината (траншея – разработка технологической схемы, карта 4 – нехватка реактивов для соблюдения технологических норм процесса). На поверхности большинства карт отмечена хорошая корреляция As с Fe и Zn с Fe, однако в разрезах их содержания не коррелируют. Это позволяет сделать вывод об образовании совместных минералов при испарении растворов с поверхности либо же сорбции мышьяка и цинка на гидроксидах железа. Надо отметить, что ни в разрезах, ни на поверхности карт не коррелируют между собой As и Mg, хотя по технологической схеме они должны находиться только в совместных минеральных

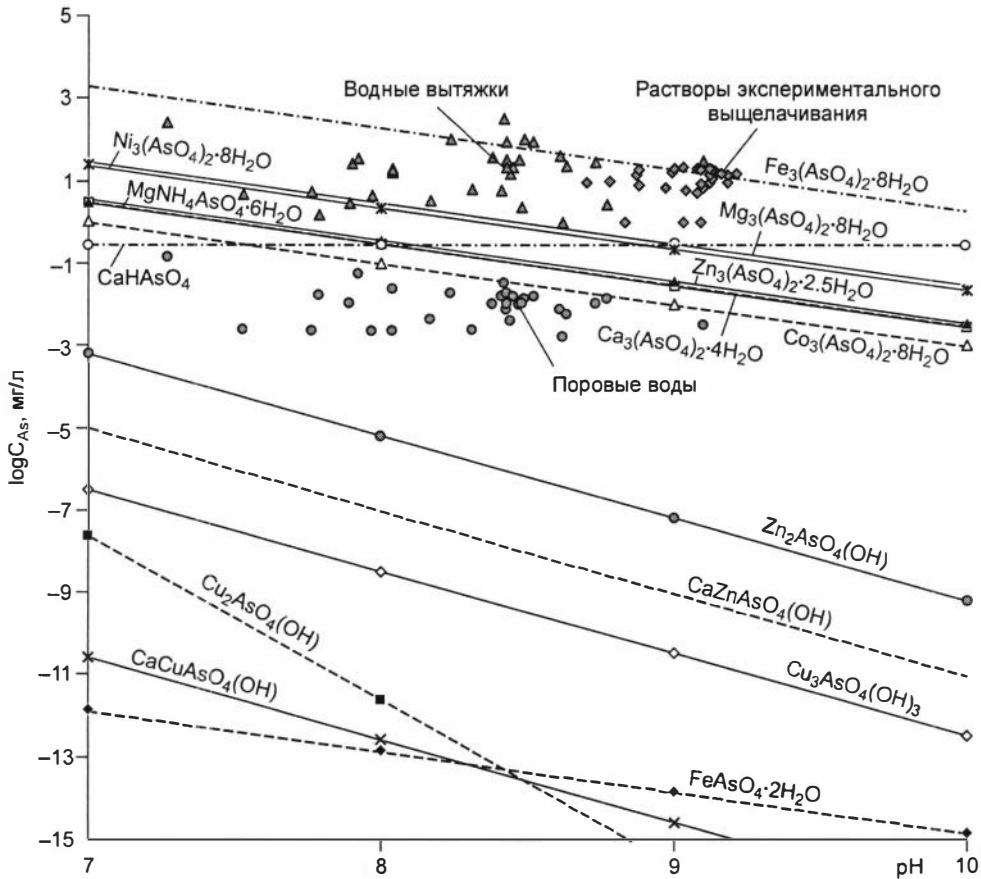


Рис. 3.18. Растворимость арсенатов в зависимости от кислотности при фиксированных содержаниях металлов, моль/л.

Ca, Mg – 10^{-2} ; Co, Ni, Cu – 10^{-5} ; Fe – 10^{-6} .

фазах. При минералогических исследования совместные минералы As и Mg также обнаружены не были.

Отходы обогащения арсенидных никель-кобальтовых руд за время хранения претерпели значительное изменение. Контрастность распределения в вертикальных разрезах, высокие содержания As и металлов (Co, Ni, Zn, Cu) в поровых водах отражают интенсивные процессы их миграции под воздействием окисляющих и растворяющих факторов. Переотложение вторичных соединений изучаемых элементов в пределах отходов происходит в виде легкорастворимых форм (арсенатов Co, Ni, Cu, Ca). Уже в настоящее время их доля составляет 5 % от валовых содержаний As в веществе отходов. В последующих геохимических циклах эти элементы могут свободно выноситься за пределы хранилищ водными потоками.

В поровых водах концентрации мышьяка лимитируются формированием водных арсенатов металлов, таких как эритрин, аннабергит, леграндит, четырех-

водный арсенат кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Образование этих соединений, установленное путем термодинамического моделирования, подтвердилось минералогическими исследованиями измененного вещества отходов. Кроме арсенатов, в поровых водах возможно формирование гидроксидов железа, меди, никеля, а также сульфатов и карбонатов меди.

Взаимодействие вещества отходов с различными типами вод (сезонными дождевыми потоками, кислыми растворами, щелочными технологическими водами) приводит к интенсивному выщелачиванию мышьяка. Основным механизмом, регулирующим его концентрацию в растворе, является растворение арсената магния и(или) переотложение арсенатов кальция, кобальта, никеля. Скорость поступления мышьяка в раствор наибольшая в кислой среде, но в щелочных условиях (при меньшей скорости) концентрации его растворенных форм достигают больших значений.

3.7. Основные закономерности гипергенного изменения насыпных отвалов

На основе изучения минеральных особенностей техногенных сульфидных тел, геохимических закономерностей перераспределения элементов и их различных форм в вертикальных разрезах отвалов, изменения состава поровых вод, сосуществующих с твердым веществом, выявлены принципиальные тенденции развития насыпных отвалов. Они выражаются в закономерной смене вторичных минеральных ассоциаций, изменении геохимического состава вещества в зависимости от изменения физико-химических условий, которые в свою очередь регулируются строением, первичным составом, особенностями технологического цикла переработки руд.

Выделенные минеральные ассоциации, формирующиеся за период существования отвалов, отражают последовательность отложения вторичных соединений, которое идет на различных геохимических барьерах, что и формирует зональность техногенного тела. Кроме продиагностированных фаз, происходит отложение соединений металлов в количествах, не поддающихся диагностике минералогическими методами, но обнаруживающихся при извлечении вытяжками – водными и слабокислыми, что дает дополнительную информацию о возможностях формирования твердых фаз. Таким образом были обнаружены геохимические барьеры в хранилище Талмовские Пески, а измеренные pH-Eh параметры позволили увязать переотложение металлов с изменением физико-химических условий в поровых водах. В условиях, особо благоприятных для отложения водорастворимых форм (Джидинский отвал, сложенный сравнительно крупнозернистым материалом), до 60 % металлов может находиться в подвижной форме. Как правило, в водорастворимой форме содержится меньшая доля металлов, чем в обменной. Но в Бериккульском отвале, где количество гидроксидов железа очень низко, а следовательно, возможности сорбции ограничены, доля водорастворимых форм существенно превышает долю обменных (табл. 3.30).

Процесс гипергенного изменения приводит к разрушению геохимических связей, корреляции между элементами утрачиваются. Но с течением времени начинают формироваться вторичные ассоциации, появляются и вторичные геохими-

Таблица 3.30

Вторичные минералы различных горизонтов, Eh–pH-параметры поровых вод

Горизонты	Берикульский насыпной отвал	Джидинский отвал сульфидного промпродукта	Талмовские Пески
Поверхность (выщелы)	Розенит, копиалит, ромбоклаз, диечит	Ярозит, гипс, халькантит, бианкит, четишанит	Гипс, розенит, $ZnSO_4 \cdot nH_2O$
Интенсивного окисления	Ярозит, гипс ~630 мВ, pH ~ 1	Ярозит, Fe-(гидр)оксиды, $ZnSO_4 \cdot nH_2O$, $CuSO_4 \cdot nH_2O$ ~520 мВ, pH ~ 3	Ярозит, Fe-(гидр)-оксиды, гипс, ~400 мВ, pH ~ 6
Промежуточный	Мелантерит, ярозит, гипс, сульфоарсенаты, Eh < 600 мВ, pH ~ 2	Fe-(гидр)оксиды, гипс, англезит, сульфаты Zn, Cu Eh ~ 500 мВ, pH > 3	Fe-(гидр)оксиды, гипс, англезит, $CuSO_4 \cdot nH_2O$
Литологический (hardpan)	Сульфиды, ярозит гипс, сульфоарсенаты	Сульфиды, гипс, Fe-(гидр)оксиды, англезит	Сульфиды, карбонаты, Fe-(гидр)оксиды
Изменные сульфидные отходы	Сульфиды, гипс, сульфоарсенаты, Eh ~ 350 мВ, pH ~ 6	Борнит, ковеллин, гипс, Fe-(гидр)оксиды, англезит, Eh ~ 300 мВ, pH ~ 7	Сульфиды, карбонаты, Fe-(гидр)-оксиды, Eh ~ 70 мВ, pH ~ 7.5

ческие связи. Это отражается в значениях коэффициентов корреляции, что отчетливо наблюдалось в хранилищах Хову-Аксинского комбината, имеющих разный возраст заполнения.

Состав поровых вод насыпных отвалов соответствует высокоминерализованной кислой рапе, в которой на первое место выходят металлы: цинк, медь. Являясь агрессивным растворяющим фактором по отношению к веществу отвалов, поровые воды к тому же могут нести угрозу загрязнения в паводковые периоды и сезон дождей, когда фильтрация через вещество отвала будет способствовать вымыванию большого количества металлов.

В целом, насыпные отвалы в настоящий момент являются прообразом ситуации, которая будет складываться и с техногенными озерами в будущем, после их осушения и активного окисления сульфидов.

Рассмотренные выше примеры наглядно демонстрируют, что при хранении сульфидосодержащих отходов происходит их окисление с образованием серной кислоты, сульфатов тяжелых металлов, токсичных анионных соединений. Интерпретируя протекающие процессы, многие авторы считают доминирующим электрохимический механизм окисления [Абрамов, 1978; Яхонтова, Грудев, 1978; Макаров, 2006].

В начале процесса окисления, когда в составе твердой фазы присутствуют карбонаты, растворяющиеся под действием кислых растворов, окисление пирита можно представить реакцией



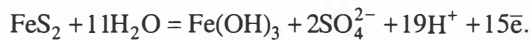
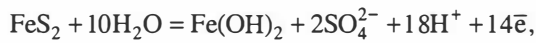
В случае кальцита образуется гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, а сидерит в свою очередь окисляется до гидроксида железа:



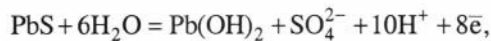
Рис. 3.19. Влияние pH и окислительно-восстановительных условий на формы нахождения металлов (по: [Абрамов, 1978], с дополнениями).

1 – поровые воды, Джидинский отвал; 2 – поверхностные и поровые воды, Берикольский отвал; 3 – р. Мал. Талмовая; 4 – поровые воды, хвостохранилище Талмовские Пески; Салаир [Бортникова и др., 2003]; 5 – дренажные ручьи, 6 – дренажные колодцы, 7 – донный осадок, иловые растворы.

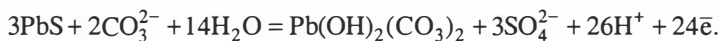
При полном исчерпании карбонатов окисление пирита может быть записано следующим образом (рис. 3.19, а):



Присутствие галенита, сфалерита, халькопирита в составе отвала значительно разнообразит процесс окисления и растворения вещества. При окислении галенита наиболее вероятны суммарные реакции с переходом серы в раствор в виде ионов SO_4^{2-} или HSO_4^- или ее захватом в англезит (см. рис. 3.19, б):



В присутствии углекислоты на поверхности галенита будут образовываться такие соединения, как PbCO_3 и $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$:

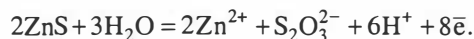


При принятых для построения рис. 3.19, б соотношениях активностей анионов значение pH перехода PbSO_4 в PbCO_3 равно 6.74, а в $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – 9.65. Это позволяет предсказать вероятность осаждения той или иной вторичной фазы, которая будет контролировать состав раствора по свинцу в начале процесса (кислые сульфатные растворы) или на завершающих стадиях (нейтральные бикарбонатные).

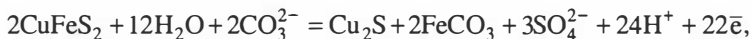
Преимущественным продуктом окисления сфалерита после pH 5.17 является карбонат цинка:



В кислой среде аква-ион Zn будет оставаться в растворе (см. рис. 3.19, в):



Халькопирит (и борнит) в условиях насыпных отвалов могут окисляться с образованием смеси минералов (сульфидов Cu, карбонатов, гидроксидов Fe и Cu):



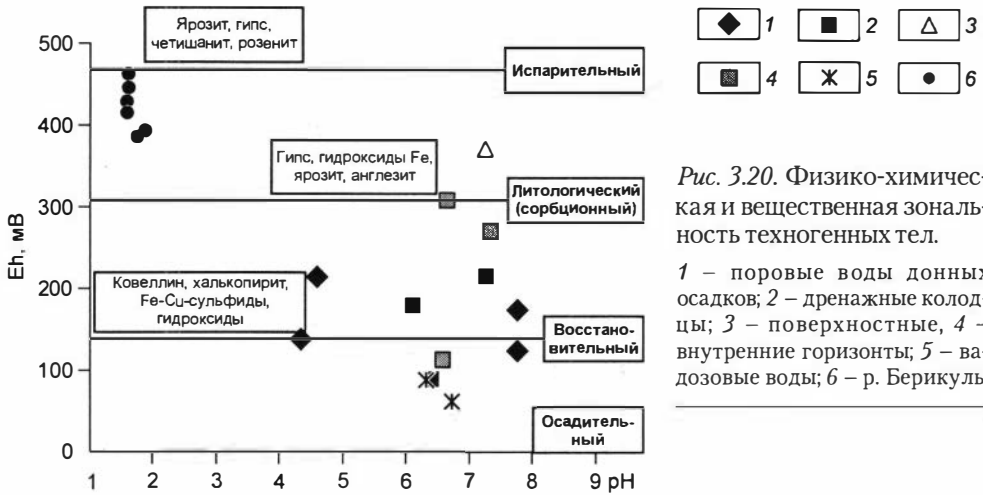


Рис. 3.20. Физико-химическая и вещественная зональность техногенных тел.

1 – поровые воды донных осадков; 2 – дренажные колодцы; 3 – поверхностные, 4 – внутренние горизонты; 5 – ва-дозовые воды; 6 – р. Берикуль.

Степень окисленности сульфидов меди будет возрастать с увеличением рН в силу особенностей взаимозависимости Eh–рН-параметров (см. рис. 3.19, з).

Взаимный контакт сульфидных минералов существенно влияет на кинетику окислительных процессов. По степени уменьшения интенсивности окисления сульфиды располагаются в следующий ряд: пирротин > пентландит > галенит > >(пирит, халькопирит) > ковеллин > борнит > халькозин [Абрамов, 1978]. Хорошо известно по экспериментальным исследованиям С.С. Смирнова [1951], что пирротин, сфалерит и галенит, интенсивно окисляясь, существенно понижают скорость окисления борнита, пирита, халькопирита и практически полностью исключают из этого процесса халькозин и ковеллин. Даже при сильном окислении полиметаллических руд можно встретить совершенно неизменные зерна пирита, что наблюдается и при изучении вторичных соединений сульфидных отвалов и хвостов обогащения.

Растворимость рудных минералов насыпных отвалов, взаимодействующих первоначально с пресными атмосферными осадками, приводит к резкому изменению химического состава последних, а в результате и к изменению их окисляющих и растворяющих способностей. Состав поровых растворов уже определяется составом “равновесных” с ним вторичных минералов, поэтому в процессе исследований была выявлена и вертикальная геохимическая зональность гипергенных растворов.

На верхних горизонтах проникающие воды насыщены кислородом. Окислительно-восстановительный потенциал Eh колеблется от 600 мВ в самых кислых растворах до 300 мВ в более нейтральных. В результате идет интенсивное окисление пирита, выщелачивание металлов из сульфидов и переотложение гидроксидов железа или сульфатов кальция, железа, цинка в обильном количестве. Минералы группы сульфатных солей, образующихся на поверхности куч при испарении, свидетельствуют о высокой концентрации металлов в растворах.

На более глубоких горизонтах идет снижение Eh-потенциала в поровых водах, причем чем больше неокисленных сульфидов, тем резче проявлен этот процесс. В некоторых случаях уменьшение проницаемости насыпи за счет обильного выпадения вторичных минералов приводит к образованию плотных слоев, в за-

Таблица 3.31

Парагенетическая схема последовательности отложения вторичных минералов

Минералы	Ассоциации		
	замещения	заполнения трещин и полостей	выцветов
Гидроксиды железа	—————		
Гипс	—————		
Англезит	—————		
Ковеллин	—————		
Бассанит		—————	
Борнит		—————	
Соединения меди и серебра		—————	
Ярозит	—————		
Мелантерит		—————	
Сульфоарсенаты и арсенаты железа		—————	
Роценит			—————
Копиапит			—————
Ромбоклаз			—————
Дитрихит			—————
Кокимбит			—————
Четишанит			—————
Халькантит			—————
Бианкит			—————
Бойлеит			—————
Ганингит			—————

рубежных работах называемых hardpan. Значения E_h снижаются до 250–110 мВ (см. табл. 3.21), рН повышается до 5–5.5, что создает условия для формирования вторичных сульфидов меди. Они отмечены во всех хвостохранилищах, особенно богат вторичными сульфидными соединениями Джидинский спецотвал. Данный горизонт вполне возможно рассматривать как восстановительный барьер, следующий за первым – литологическим барьером.

На уровне грунтовых вод E_h -потенциал падает до 60–80 мВ, что определяет границу вадозового горизонта (см. табл. 3.22). Содержания металлов в поровых водах достигают очень высоких значений. Колебания уровня водного зеркала приводят к формированию еще одного барьера, аналогично испарительному на поверхности. При снижении уровня грунтовых вод остающиеся в порах растворы достигают пересыщения, здесь-то и отлагаются водорастворимые фазы металлов. Этот уровень можно назвать нижним осадительным барьером. На диаграмме изменения E_h -рН условий в поровых водах хорошо прослеживается смена физико-химических обстановок и в соответствии с этим – смена ассоциаций вторичных соединений на геохимических барьерах (рис. 3.20). Вещественная и физико-химическая зональность насыпных отвалов представлена в табл. 3.30, где показаны формирующиеся ассоциации вторичных минералов при изменяющихся физико-химических параметрах поровых растворов. Последовательность минералообразования отражает стадийность отложения твердых фаз на разных геохимических барьерах (табл. 3.31).

ВОДНЫЙ ВЫНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Один из наиболее значимых путей распространения токсичных компонентов вокруг техногенных геологических тел – дренарующие и сезонные потоки из хвостохранилищ, выносящие большое количество металлов, сульфат-, цианид- и других анионов. Геохимическая ассоциация загрязнителей природных вод в первую очередь зависит от состава складированных отходов и используемых в технологическом процессе растворов, а уровень их концентрации определяется условиями хранения. Как правило, дренаж из насыпных отвалов формируется путем просачивания дождевых и снеговых талых вод через тело отвала, а также поверхностными стоками, частично фильтрующимися через материал отходов (рис. 4.1).

Ниже рассмотрены причины изменения содержаний металлов в воде и донных осадках дренажных ручьев, формы их миграции (истинно растворенная со спецификацией химических форм, взвешенная), а также формы их нахождения в донных осадках (водорастворимая, обменная и др.).

4.1. Бериккульский дренаж

Дренаж насыпных сульфидосодержащих отвалов существенно отличается от дренажа техногенных озер по уровню минерализации, кислотности и содержанию в растворах металлов. Высокая окисленность вещества, наличие легко растворимых форм металлов обуславливают появление ультракислой среды в водах, взаимодействующих с веществом отвалов. При этом содержания металлов и мышьяка на-

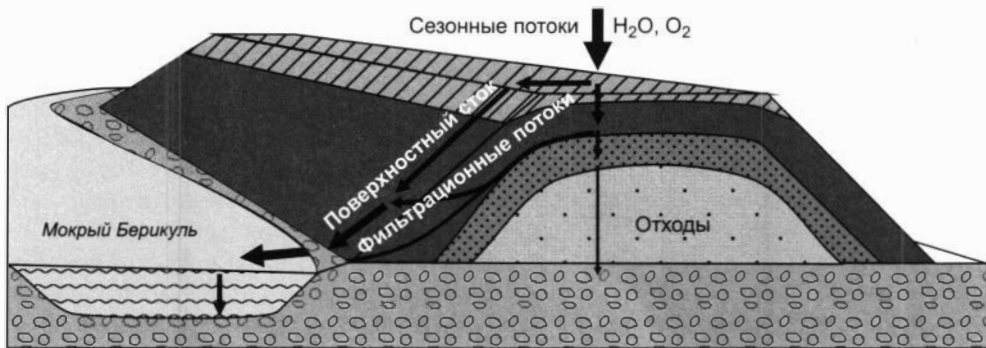


Рис. 4.1. Схема движения сезонных потоков через насыпной отвал Бериккульского хранилища.

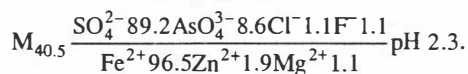
Таблица 4.1

Значения рН, Eh и содержания компонентов в основных группах дренажных растворов и речных водах, Бериккульский отвал кеков цианирования сульфидного концентрата, мг/л

Компонент	Дренажные растворы			Речные воды
	инфильтрационные	поверхностные	породных отвалов	
рН	2.3	1.1	5.7	6.9
Eh, мВ	449	435	148	168
Ca ²⁺	220	250	110	18
Mg ²⁺	520	250	13	2.9
Na ⁺	9	17	4.4	1.7
K ⁺	5.4	37	1.4	1.2
HCO ₃ ⁻	<0.05	<0.05	<0.05	83
SO ₄ ²⁻	19 800	30 200	320	9.2
Cl ⁻	180	88	3.0	0.27
F ⁻	93	65	<0.05	<0.05
NO ₃ ⁻	<0.1	<0.1	2.4	<0.1
CN ⁻	Н. д.	0.5	0.01	Н. д.
As	980	235	0.22	0.08
AsO ₂ ⁻	Н. д.	26	<0.05	0.08
Fe	18 100	17 800	4.3	1.4
Cu	74	39	0.02	0.007
Zn	616	118	2.1	0.27
Cd	11	1.6	0.013	0.004
Pb	17	1.7	0.004	0.009

столько высоки, что их возможно рассматривать в качестве макрокомпонентов (табл. 4.1).

Инфильтрационные растворы дренируют из-под отвала Бериккульских кеков и накапливаются в лужах. Они являются продуктом взаимодействия поровых вод, вытесняемых из внутренних частей отвалов, с атмосферой. Цвет этих растворов коричнево-красный. По сравнению с поровыми растворами они характеризуются более высокими значениями Eh 449 мВ и низкими рН 2.3. Согласно классификации А.И. Перельмана [1982], инфильтрационные растворы относятся к сильноокислым соленым (минерализация 40 г/л) сульфатно-арсенатным железистым водам:



В этих водах отмечаются высокие концентрации As (~1 г/л), Zn (0.6 г/л), Mg (0.5 г/л) и Ca (0.2 г/л). Средние содержания тяжелых металлов, таких как Cu (74 мг/л), Pb (17 мг/л) и Cd (11 мг/л), на порядок ниже, чем концентрации Zn. По расчетам, в инфильтрационных дренажных растворах Fe находится в двухвалентной форме, в виде аквавторованного катиона, незначительную долю (<1 %) состав-

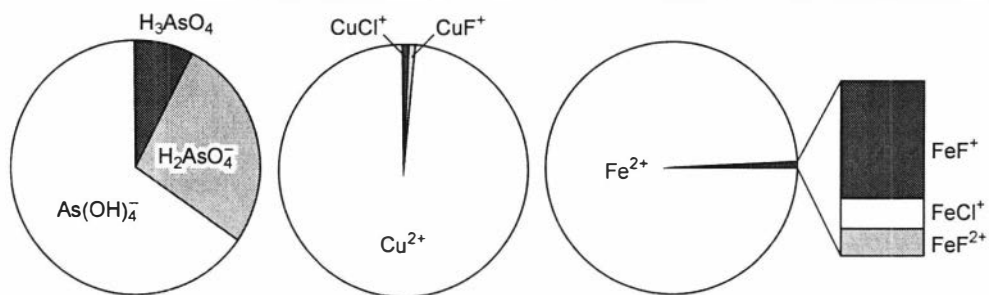


Рис. 4.2. Химические формы нахождения элементов в инфильтрационных растворах дренажа Бериккульского отвала.

ляют фторо- и хлорокомплексы. Такое же распределение форм характерно и для Cu. Для As преобладающей является трехвалентная форма $As(OH)_4^-$ (65 %), остальное составляют формы пятивалентного мышьяка – H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$ (рис. 4.2). Для Mg, K, Na, Ca в растворе преобладает сульфатная форма. Из инфильтрационных дренажных растворов в равновесных условиях будут образовываться следующие фазы (рис. 4.3): гематит, ангидрит, KAs_3O_8 , $NaAs_3O_8$, $Cu_2O(Fe_2O_3)$, $ZnSO_4(H_2O)_6$. В целом из литра раствора будет осаждаться не более 15 г твердых фаз.

Поверхностные растворы образуются при растворении сульфатной корки, покрывающей склоны отвалов. Цвет поверхностных растворов желтоватый. Значения Eh поверхностных вод (+435 мВ) близки к поровым и инфильтрационным растворам. Они характеризуются наиболее низкими значениями pH (~1.1) по отношению к остальным типам вод. Эта группа растворов относится к сильноокислым сульфатно(30 г/л)-железистым(18 г/л) рассолам (минерализация более 49 г/л):

$$M_{50.0} \frac{SO_4^{2-} 97.6 AsO_4^{3-} 1.5}{Fe^{2+} 98.5 (Ca^{2+} + Mg^{2+}) 0.8 (Zn^{2+} + Cu^{2+}) 0.8} pH 1.1.$$

Среднее содержание As в поверхностных растворах (0.2 г/л) на порядок ниже, чем в инфильтрационных. При этом практически весь As находится в пятивалентной форме. Заметную роль в основном составе играют металлы (Cu + Zn), составляя 0.8 экв. % от общего содержания катионов. Концентрации Ca, Mg, Cl и F незначительно ниже содержаний этих компонентов в инфильтрационных растворах, тогда как концентрации Pb и Cd ниже более чем на порядок. В этих растворах Fe присутствует также преимущественно в двухвалентной форме в виде аквагидратированного иона (84 %), однако по сравнению с предыдущими растворами также заметная доля (13 %) приходится на Fe^{3+} , возрастает доля фторо- и хлорокомплексов (до 3 %), появляется аквакомплекс. Мышьяк в поверхностных дренажных растворах целиком находится в пятивалентной форме. Набор минералов схож с предыдущим случаем, добавляется лишь ярозит.

Итак, в дренажных растворах как двух-, так и трехвалентная форма железа связаны в сульфатные комплексы. С уменьшением концентрации сульфат-иона и ростом pH ионная форма железа начинает преобладать над сульфатными и гидросульфатными комплексами. Мышьяк в поровых растворах присутствует главным

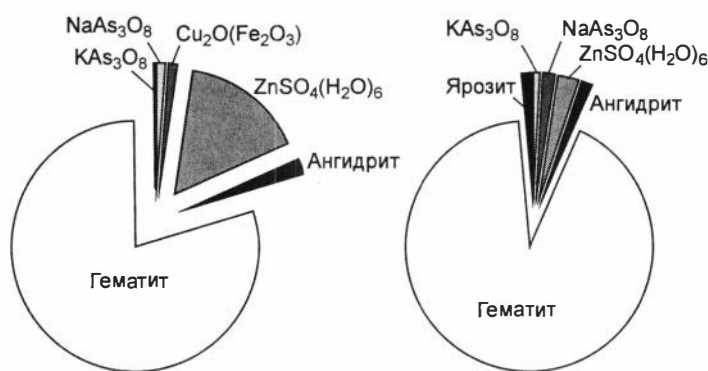


Рис. 4.3. Равновесные твердые фазы в растворах дренажа.

образом в трехвалентной форме. При обсуждении форм нахождения Fe и As следует упомянуть, что в базе данных программы WATEQ4F отсутствуют железо-гидроарсенатные комплексы, такие как FeHAsO_4^+ и $\text{FeH}_2\text{AsO}_4^{2+}$. Однако по данным О.Л. Гаськовой с соавт. [Gaskova et al., 1999], в эти комплексы может быть связана основная часть мышьяка и железа в сернокислых растворах с pH 1–2. При снижении pH растворов происходит диссоциация гидросульфатных и гидроарсенатных комплексов железа, что приводит к осаждению сульфатов, арсенатов и сульфоарсенатов железа.

Согласно расчетам Н.В. Сиденко [2001], за теплый сезон поверхностными растворами выносятся около двух тонн железа, первые десятки килограммов цинка и мышьяка, килограммы меди, сотни грамм свинца и кадмия. Соответственно за срок хранения (50 лет) этими растворами было удалено из отходов приблизительно в 50 раз больше металлов и мышьяка. Эти количества составляют десятые доли процента от изначального содержания каждого из рассматриваемых элементов в отходах. Исключением является свинец: его было вынесено на порядок меньше, чем других металлов.

Речные воды характеризуются близнеутральным значением pH (~6.9) и окислительным потенциалом +170 мВ. Воды реки относятся к гидрокарбонатно-кальциевому типу с повышенным содержанием сульфат-иона. Концентрации сульфат-иона в пробах, отобранных выше и ниже по течению относительно отходов, различаются в пределах ошибки анализа. Из этого можно заключить, что повышенная сульфатность вод связана не только с влиянием техногенного объекта, но и с выходами окисляющихся сульфидных тел в пределах рудного поля. По-иному дело обстоит с металлами и мышьяком. В фоновых пробах, отобранных выше по течению, содержания Fe ниже 0.03 мг/л, тогда как напротив отвалов и ниже них его концентрации составляют ~1 мг/л. Концентрация As в среднем 80 мкг/л. Содержания мышьяка и тяжелых металлов в нижнем течении р. Мокрый Берикюль на порядок выше, чем в фоновых пробах (табл. 4.2). Отношение концентраций элементов в фоновых пробах к таковым в пробах из нижнего течения указывает на сте-

Таблица 4.2

**Концентрации мышьяка и тяжелых металлов в различных участках р. Мокрый
Берикуль в окрестностях сульфидных отвалов, мг/л**

Элемент	Фоновые пробы		Напротив отвалов		Ниже по течению		ПДК
	Б-4	В-15/97	Б-10	В-16/97	Б-11	В-14/97	
Fe	<0.03	Н. о.	850	Н. о.	1750	Н. о.	500
As	Н. о.	3	30	23	50	44	50
Zn	38	2	560	148	813	76	1000
Cd	0.1	0.6	4.4	1.0	11.9	1.0	10
Cu	1	3	5	15	10	14	100
Pb	4	5	4	28	9	35	100

Таблица 4.3

Изменение концентрации металлов при смешении дренажных и речных вод, мг/л

Элемент	Лужа под отвалом	Дренирующий ручей	Смешение дренажных и речных вод	Река в 1 м от точки смешения
	В-11/97	В-13/97	В-12/97	В-14/97
pH	2.5	2.3	3.4	5.9
Fe	30 000	21 600	Н. о.	Н. о.
Cu	184	75	0.5	0.014
Zn	2341	907	5.0	0.08
Cd	43	13.5	0.07	0.001
Pb	75	12	0.40	0.15
As	Н. о.	569	0.05	0.044

пень привноса каждого элемента в речные воды. По этому показателю металлы и мышьяк выстраиваются по убыванию:

$$\text{Fe} (>100) > \text{Zn} (22) > \text{Cd} (16) > \text{As} (15) > \text{Cu} (6) > \text{Pb} (5.5).$$

Смешение дренажных и речных вод ведет к нейтрализации растворов и осаждению в первую очередь гидроксидов Fe, и его содержание в растворе практически сходит на нет (табл. 4.3). Совместно с гидроксидами, очевидно, в сорбированном виде, удаляются из раствора Zn, Cd и As, вследствие чего их содержания снижаются более чем на 4 порядка.

Содержание в воде Pb становится меньше только в 80 раз и остается также выше ПДК, как и содержания Cd и Cu. Вниз по течению реки концентрации металлов быстро снижаются до уровня ПДК (табл. 4.4). Основную роль здесь, вероятно, играет быстрое течение, вызывающее снос поступающих элементов.

В речных водах все главные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) присутствуют в ионной форме. Ионная форма тяжелых металлов доминирует над их карбонатными и гидрокарбонатными комплексами. В минеральном составе возможных осадков речных вод могут наблюдаться ферригидрит и ярозит в зоне смешения.

Доля водорастворимых форм в пробах этого разреза сравнительно высока (см. табл. 3.26), максимальное содержание приурочено к глинистому слою (К1Ш1-13), в котором концентрация водорастворимых форм мышьяка достигает почти 1700 г/т. В этом же слое идет переотложение вторичных соединений и остальных рассматриваемых металлов, хотя по валовым содержаниям этот слой не отличается высоким уровнем, видимо, здесь играет большую роль сорбционная способность материала.

Шурф Т4Ш1 траншеи сложен однородным тонкозернистым материалом рыжеватого цвета. В разрезе наиболее равномерно распределен Zn, а наибольшие вариации характерны для Pb и Ag (см. рис. 3.12). Максимальное содержание водорастворимых форм установлено для As, причем их количество варьирует: от 7.5 (в глинистом материале, середина разреза) до 210 г/т (хвостовой песок в нижней части разреза). Соответственно доля водорастворимых форм As достигает 1.13 % (см. табл. 3.26). В распределении водорастворимых форм металлов более отчетливо проявлена корреляция, чем в распределении их валовых содержаний, что свидетельствует о совместном отложении вторичных соединений, а следовательно, о начале упорядочения геохимического пути миграции.

Приведенные данные показывают, что материал отходов имеет весьма изменчивый состав. Это вызвано не только вариациями состава перерабатываемых руд, но и агрессивным технологическим процессом гидрометаллургического выщелачивания. Попадая в хранилища, отходы практически полностью утрачивают свой первоначальный геохимический облик, взаимосвязи между элементами очень трудно прослеживаются именно в силу многочисленных химических реакций в течение технологического цикла. В данном случае мы имеем дело с чисто техногенным веществом, в котором последующие процессы изменения идут на фоне полного разрушения первоначального состава. На основе корреляционного анализа и закономерностей распределения в твердом веществе Хову-Аксинских хранилищ (как поверхности, так и в вертикальных разрезах) можно выделить две группы элементов, в каждой из которых прослеживается тесная связь, а между группами существует связь несколько слабее: 1) Cd-Zn-Ag и примыкающие к этой группе As и Pb (рис. 3.13); 2) Cu-Ni-Co.

Процесс отложения вторичных соединений (впрочем, как и растворения вещества отходов) в настоящее время находится на начальном этапе в силу небольшого возраста хранилищ, что выражается в невысоких долях водорастворимых форм всех рассмотренных элементов и в отсутствии корреляционных связей между элементами в новообразованных фазах. Наибольшее количество взаимосвязанных пар наблюдается в пробах из траншеи (самого старого хранилища), где геохимический порядок уже начал появляться. Уста-

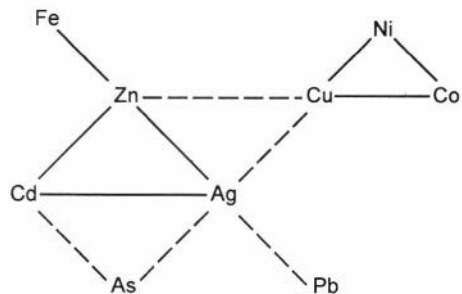


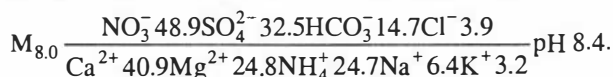
Рис. 3.13. Корреляционные связи элементов в твердом веществе Хову-Аксинских хранилищ.

новлены высокие коэффициенты корреляции между водорастворимыми соединениями Zn и Cu, что вполне понятно – отложение их соединений в данных условиях и должно происходить совместно. К устойчивой паре Fe-Mn присоединяется Ni, вероятно, в виде слабосорбированных ионов, легко вымываемых водой. Доля водорастворимых форм элементов повышается в картах 2 и 3 по сравнению с картами 4 и 5 и еще более высока в картах 1 и 2. Но в траншее количество водорастворимых форм заметно снижается, возможно, в результате вымывания легкоподвижных соединений из хранилища, не имеющего водоупорного слоя. Отметим еще раз, что карты 1 и 2 рекультивированы, т. е. закрыты почвенным покровом и засеяны травой, что снижает доступность вещества отходов сезонным потокам.

3.6.3. Геохимия поровых растворов

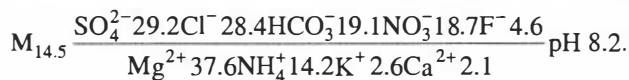
В отличие от поровых вод рассмотренных ранее хранилищ, для растворов Хову-Аксинских карт характерна слабощелочная-близнейтральная среда. В некоторых случаях велико содержание аммонийного азота, что определяется составом технологических растворов. Можно отметить и высокое содержание гидрокарбонат-иона (табл. 3.27). В целом состав поровых вод отличается большим разнообразием как в основном составе, так и в концентрациях микроэлементов.

По составу поровые воды **карты 5** солоноватые, слабощелочные, относятся к нитрат-сульфатному кальций-магниев-аммиачному типу:



Вместе с тем содержание сульфат-иона в них весьма значительно, и отнести их к какому-то определенному типу довольно сложно. Из микроэлементов наибольшие концентрации образует As, следом по содержанию идут Cu, Fe и Ni (табл. 3.28). По вертикали в содержаниях элементов отмечены значительные вариации (рис. 3.14, К5Ш3). На глубине 50 см от поверхности фиксируется горизонт, в котором поровые растворы содержат наибольшее количество растворенных форм элементов, в то время как в предыдущем интервале их содержания в растворах низкие. Наблюдается стекание растворов в нижние горизонты до уровня водоупора, их застаивание там и постепенная концентрация элементов. Сходное распределение обнаруживают As и Ni, Cu и Co.

Анионный состав поровых вод **карты 4** сильно отличается от карты 5. Их минерализация в 2 раза выше и достигает 14.5 г/л. Тип вод следует отнести к сульфатно-хлоридному магний-аммониевому. Нитрат-ион содержится в сравнительно меньших количествах, но в заметном количестве присутствует фторид-ион:



Содержание металлов в растворах карты 4 существенно выше, чем в карте 5 (см. табл. 3.28). Содержание As достигает почти 20 мг/л, высокие концентрации установлены и для Co – почти до 30 мг/л. Верхние слои карты 4 в отличие от карты 5 были сухими, поэтому поровые растворы удалось получить только начиная с горизонта 40 см. В нем установлены максимальные содержания всех элементов, за

Таблица 3.27

**Основной ионный состав поровых вод в пробах из карт захоронения
Хову-Аксинского хранилища, мг/л**

Статисти- ческие показа- тели	pH	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na	K ⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Карта 5 (n = 6)											
Сред.	8.39	1110	683	252	123	103	895		137	3018	1552
Мин.	8.04	220	320	120	90	60	790		50	1120	860
Макс.	8.62	4100	1550	570	170	140	1100		170	5770	2070
Ст. откл.	0.2	1678	451	165	41,6	43,5	116		48,0	1661	463
Карта 4 (n = 16)											
Сред.	8.33	483	884	324		161	1098	84	949	1094	1323
Мин.	7.27	110	70	20		70	60	20	120	90	240
Макс.	9.1	770	2280	840		290	2070	250	4010	3290	2980
Ст. откл.	0.49	179	545	201	60	572	59		922	1080	772
Карта 3 (n = 3)											
Сред.	7.97		1173	430	160	70	507	50	113	4093	4160
Мин.	7.89		810	300	120	70	440	40	110	2670	3360
Макс.	8.04		1610	590	230	70	600	60	120	5950	5760
Ст. откл.	0.08		405	147	61		83	14	6	1682	1386
Карта 2 (n = 5)											
Сред.	8.27	110	2000	734	105		1920	50	470	1620	4304
Мин.	8.04	100	1380	510	50		500	10	50	240	2260
Макс.	8.47	120	2580	950	160		2440	80	820	3780	9130
Ст. откл.	0.2	14.1	570	210	78		815	32	308	1480	2740
Карта 1 (n = 2)											
Сред.	8.16	450	1835	675	170		2320	290	1510	4900	2400
Траншея (n = 6)											
Сред.	8.31	2260	1405	520	90		7980	160	1000	4022	1440
Мин.	7.79	880	700	260	70		1650	70	80	1430	580
Макс.	8.77	3130	2110	780	110		20380	320	2730	7940	2350
Ст. откл.	0.41	1210	640	234	28		7350	140	1000	2360	670

исключением Fe и Zn (см. рис. 3.14, К4Ш2). Очевидно, первый влажный слой вещества хранилища является концентратором растворенных форм металлов, поскольку идет постепенное испарение через вышележащие слои. Сходное распределение можно отметить для As, Cu и Ni. Концентрации Fe, минимальные на уровне 40–50 см, резко увеличиваются на горизонте 60 см и далее колеблются около 0.25 мг/л. Очень неравномерно в поровых водах распределен Zn, не имея корреляции ни с одним из обсуждаемых элементов, он закономерно изменяет содержания в поровых водах почти на порядок. В шурфе К4Ш1 поровые воды были получены из трех горизонтов: 37, 40, 70 см. Как и в шурфе К4Ш2, первый влажный слой от поверхности в наибольшей степени насыщен растворенными форма-

**Содержание металлов в поровых водах карт захоронения отходов
Хову-Аксинских хранилищ, мг/л**

Статисти- ческие пока- затели	pH	Zn	Cu	As	Fe	Co	Ni
Карты 5 (<i>n</i> = 6)							
Сред.	8.39	0.16	1.31	5.4	0.4	0.3	0.39
Мин.	8.04	0.09	0.53	1.6	0.02	0.09	0.11
Макс.	8.62	0.24	2.98	11	1.47	0.74	1.3
Ст. откл.	0.2	0.05	0.89	4.4	0.54	0.25	0.47
Карты 4 (<i>n</i> = 11)							
Сред.	8.39	0.26	6.13	10.26	0.12	5.51	0.56
Мин.	7.53	0.079	0.35	2.2	0.02	0.32	0.015
Макс.	9.1	1.4	51	19	0.3	28	5.4
Ст. откл.	0.41	0.38	14.36	6.1	0.11	7.64	1.53
Карта 3 (<i>n</i> = 5)							
Сред.	7.97	0.16	1.12	5.2	0.12	0.09	0.07
Мин.	7.89	0.11	0.67	2.1	0.05	0.07	0.03
Макс.	8.04	1.2	2.17	11	0.24	0.11	0.23
Ст. откл.	0.08	0.47	0.57	3.9	0.07	0.02	0.07
Карта 2 (<i>n</i> = 4)							
Сред.	8.32	1	0.57	14.7	0.22	0.27	0.14
Мин.	8.04	0.095	0.44	9.8	0.02	0.24	0.08
Макс.	8.47	3.6	0.69	23	0.4	0.3	0.21
Ст. откл.	0.19	1.73	0.1	6	0.16	0.02	0.06
Карта 1 (<i>n</i> = 3)							
Сред.	8.13	0.5	1.37	20.3	0.02	0.71	0.08
Мин.	7.9	0.1	0.4	9.8	0.02	0.15	0.06
Макс.	8.42	1.1	3	34	0.02	1.34	0.09
Ст. откл.	0.24	0.5	1.23	11	0	0.53	0.015
Траншея (<i>n</i> = 5)							
Сред.	8.3	1.9	45.1	19.6	0.31	20.9	4.8
Мин.	7.79	0.16	1.02	4.2	0.19	0.65	0.12
Макс.	8.77	5.6	177	56	0.51	61	18.5
Ст. откл.	0.42	2.29	76.7	21.6	0.1	24.8	8

ми металлов (см. рис. 3.14, К4Ш1). Их содержания в поровых водах этого слоя очень высоки (Cu – 50 мг/л, Co – 28, Ni – 5.4 мг/л) и резко падают в нижележащих горизонтах. Содержания As остаются высокими и в горизонте 40 см – 11 мг/л. В третьем шурфе карты 4 распределение элементов в поровых водах по вертикали более равномерное, и концентрация их ниже (см. рис. 3.14, К4Ш3). Медь, мышьяк, железо заметно повышают концентрацию к низу разреза; цинк, никель, кобальт остаются практически на одном уровне. Обсуждаемое распределение элементов в поровых водах карты 4 (высокая контрастность их содержаний в разных горизонтах по вертикали) свидетельствует об активных процессах растворения-осаждения вещества. В этих процессах наметилась устойчивая ассоциация металлов: Cu-Ni-Co, мигрирующих совместно, судя по высоким коэффициентам корреляции в поровых водах (табл. 3.29).

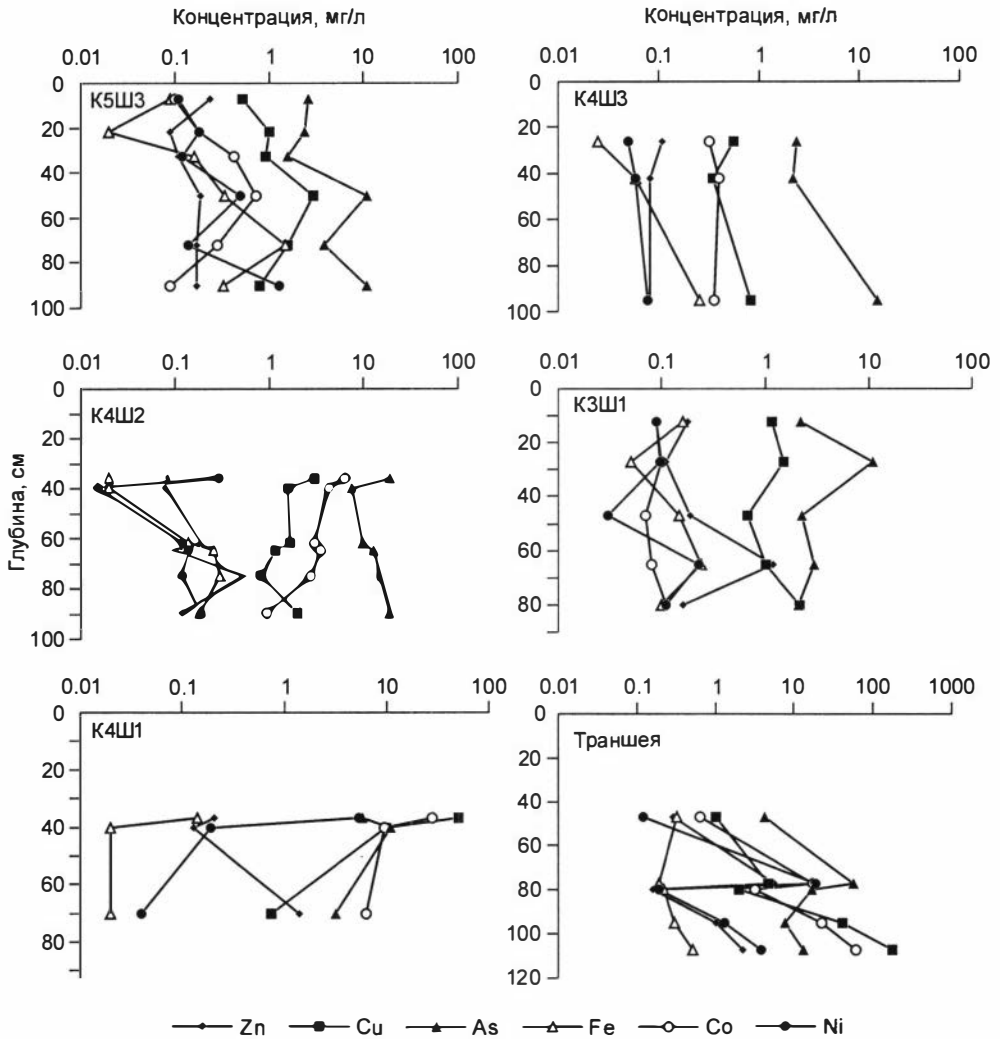
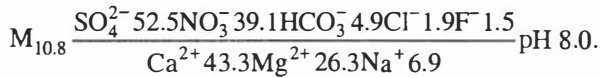


Рис. 3.14. Изменение концентраций элементов по глубине в поровых водах Хову-Аксинских карт захоронения.

В растворах карты 3 аммоний не обнаружен, но более высока концентрация нитрата и сульфата, отмечается снижение гидрокарбонат-иона (см. табл. 3.27). Тип вод сульфатно-нитратный кальций-магниевый:



По составу растворы карт 3 и 2 весьма сходны. Минерализация немного ниже, чем в карте 4, но все же заметно больше, чем в карте 5. По концентрации микрокомпонентов растворы занимают промежуточное положение в сравнении с карта-

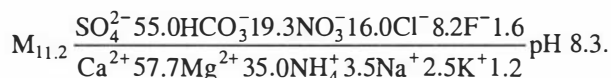
Таблица 3.29

**Коэффициент корреляции между элементами в поровых водах карты 4
Хову-Аксинских хранилищ**

<i>n</i> = 13	Zn	Cu	Co	Ni	As
Cu	-0.058				
Co	0.053	0.930			
Ni	-0.049	0.986	0.914		
As	-0.181	-0.134	0.120	-0.08	
Fe	-0.135	-0.042	-0.276	0.008	-0.261

ми 4 и 5 (см. табл. 3.28). Распределение элементов по вертикали неравномерно: As, Cu, Ni вымываются из верхнего горизонта и заметно повышают свои концентрации в нижележащем слое (см. рис. 3.14, КЗШ1), Zn и Fe ведут себя сходным образом – после некоторого снижения содержаний в поровых растворах второго слоя идет резкое увеличение концентраций книзу, а после глубины 80 см – опять снижение.

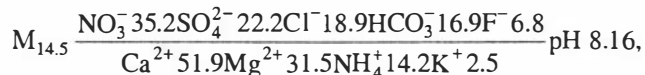
Растворы **карты 2** относятся к сульфатно-гидрокарбонатному кальций-магниевому типу со значительной долей аммоний-иона:



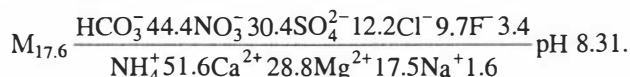
Следует отметить повышение содержаний всех элементов, кроме Cu, почти в 2 раза.

В растворах **карты 1** и **траншеи** минерализация заметно повышена, особенно заметны высокие содержания гидрокарбонат-иона, достигающие 2 г/л, а в траншее – и аммония (см. табл. 3.27).

Воды карты 1 относятся к нитратно-сульфатному кальций-магниевому типу с повышенными содержаниями аммония:

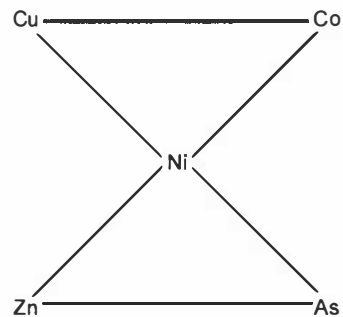


а воды траншеи – к гидрокарбонатно-нитратному аммоний-кальций-магниевому:



Наблюдается резкое повышение содержаний растворенных форм микроэлементов (см. табл. 3.28). Это явление касается всех рассматриваемых элементов, но наиболее заметно для As (до 56 мг/л), Cu (до 177 мг/л) и Co (до 60 мг/л). В распределении элементов в растворах по вертикали именно в этой траншее особо наглядно отражены процессы их вымывания из проницаемых слоев и концентрирования на геохимических барьерах. Медь, мышьяк, кобальт, никель более чем на порядок увеличивают свои содержания в поровых растворах горизонта на глубине

Рис. 3.15. Корреляционные связи элементов в поровых водах хранилищ.



-80 см по сравнению с вышележащим слоем. Еще более увеличивается их концентрация в нижних слоях хранилища (см. рис. 3.14). На примере вертикального строения траншеи как самого старого хранилища отходов комбината возможна оценка масштабов разрушения складированного вещества и образования высоконцентрированных в отношении токсичных элементов растворов.

В растворах траншеи устойчивая корреляция существует между As и Ni, As и Zn, Co и Cu, Ni и Zn, а также Cu и Fe (см. рис. 3.14). Появление более устойчивых связей между металлами в поровых водах в самом старом хранилище свидетельствует о единых закономерностях перехода металлов в раствор.

В соответствии с геохимической (но “техногенной”) ассоциацией вещества прослеживаются закономерности поступления элементов в поровые воды. Здесь также видны две устойчивые группы, связанные между собой через никель (рис. 3.15): 1) Ni-As-Zn; 2) Ni-Co-Cu и не связанная с ними группа из трех металлов: Zn-Fe-Cu. Поведение As практически не зависит ни от одного из рассматриваемых металлов, возможно, в силу своих высоких содержаний в веществе отходов и высокой подвижности он начинает переходить в раствор одним из самых первых элементов. Даже такой подвижный металл, как Zn, не способен конкурировать с As в этом процессе. Не следует забывать, что среда в растворах поровых вод Хову-Аксинских хранилищ нейтральная-слабощелочная, что весьма сдерживает подвижность и Cu, и Zn.

На диаграммах изменения содержаний элементов в поровых водах устанавливается тренд повышения с возрастом (рис. 3.16), т. е. от карты 5 (наиболее молодой) к траншее (первой по времени складирования) идет увеличение концентраций Zn, Cu, As. Коэффициент распределения этих же элементов (логарифм относительных концентраций элемента в твердом веществе и сосуществующем растворе) снижается, что свидетельствует об увеличении доли металла в растворе в сравнении с твердым веществом. Из этого следует вывод об увеличении подвижности (а следовательно, и опасности) металлов с возрастом хранилищ.

По результатам моделирования, в поровых водах мышьяк находится в форме HAsO_4^{2-} , лишь небольшая его часть (2.2 %) может находиться в форме H_2AsO_4^- . Железо полностью находится в виде гидроксокомплексов, преобладает $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (80 %). Для меди преобладающими тоже являются гидроксокомплексы $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ – 54 % и $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ – 7 %, но кроме них заметную долю составляют фторидные (36.2 %), карбонатные (2 %) комплексы и ионная форма (1 %). Для цинка основная форма – ZnF^+ (в некоторых пробах может достигать 96 %), доля ионной формы невелика (3 %). Преобладающая форма нахождения никеля – карбонатная (66 %), велика доля ионной формы (31 %), остальное приходится на сульфато- и хлорокомплексы (рис. 3.17). Минералы, по отношению к которым насыщены растворы поровых вод, – это карбонаты, оксиды и гидроксиды. Единственный

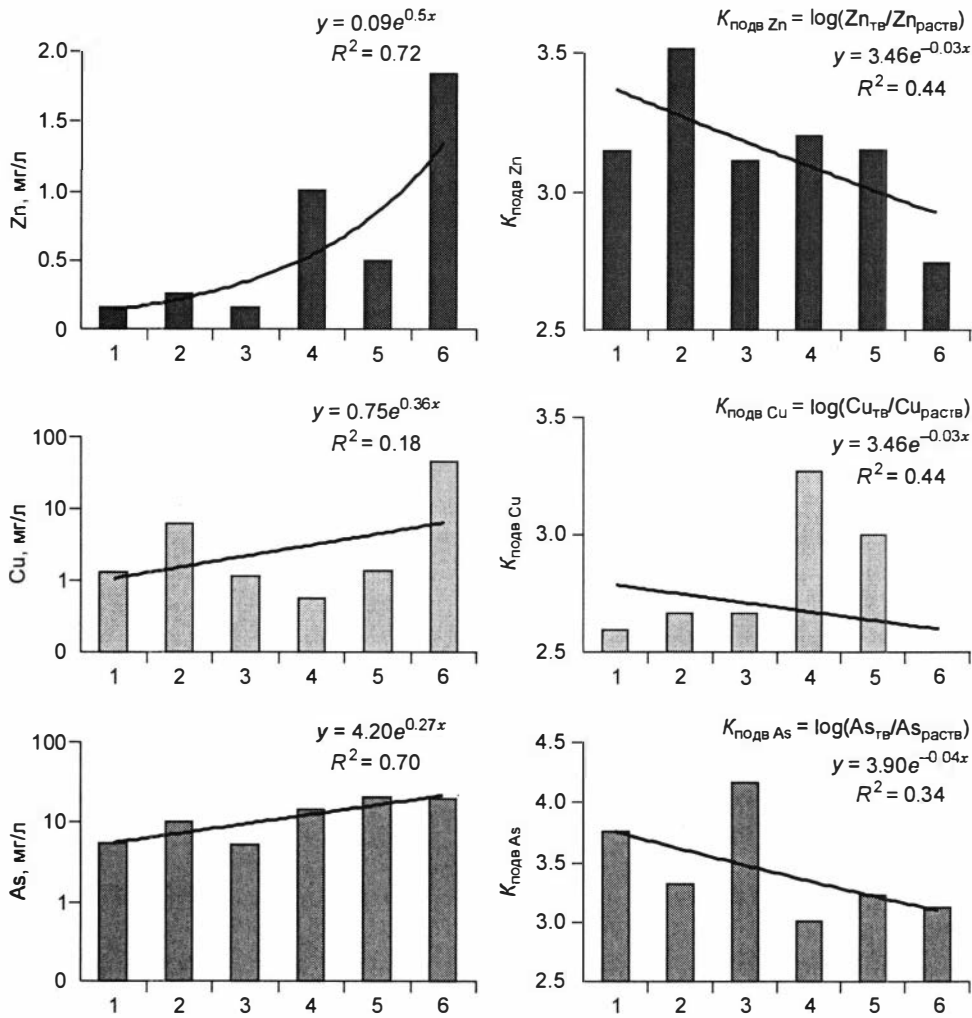


Рис. 3.16. Изменение концентраций элементов Zn, Cu, As в поровых водах и коэффициента подвижности ($K_{\text{подв}}$) в Хову-Аксинских картах захоронения отходов.

арсенат, по отношению к которому раствор достигает насыщения, – хлоритил ($Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$), растворы также насыщены по отношению к сульфатам и карбонатам меди. По отношению к четырехводному арсенату кальция растворы близки к насыщению ($\log \text{ИН} = -0.2$). В результате построения равновесной модели окислительного выщелачивания вещества отходов О.Л. Гаськовой и Е.П. Бессоновой [Gaskova, Bessonova, 2001] установлены основные закономерности растворения–переотложения соединений в системе “твёрдое вещество–поровые растворы” применительно к отходам обогащения арсенидных руд.

Арсениды Ni и Co, устойчивые в закрытой системе природных рудных тел, при доступе кислорода атмосферы или в технологическом процессе быстро окис-

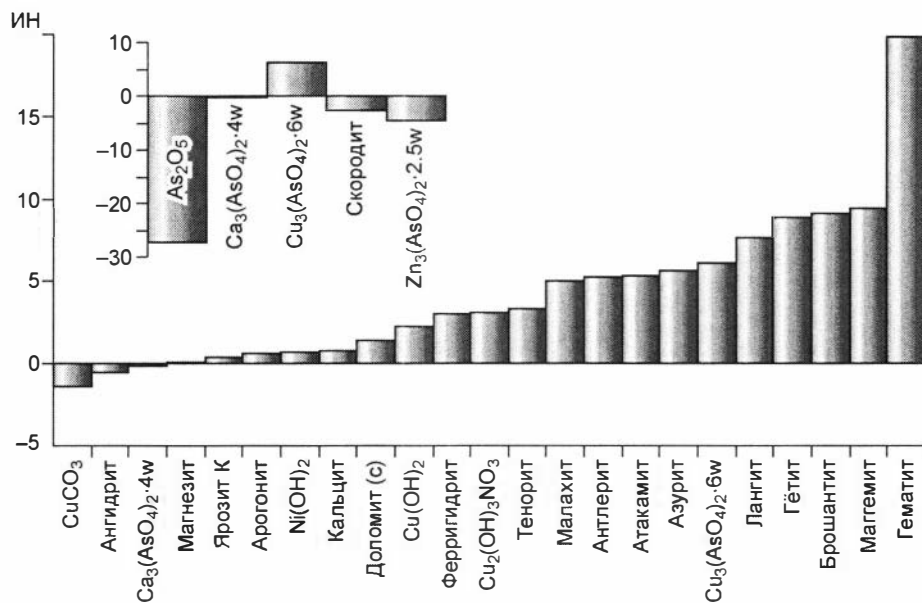
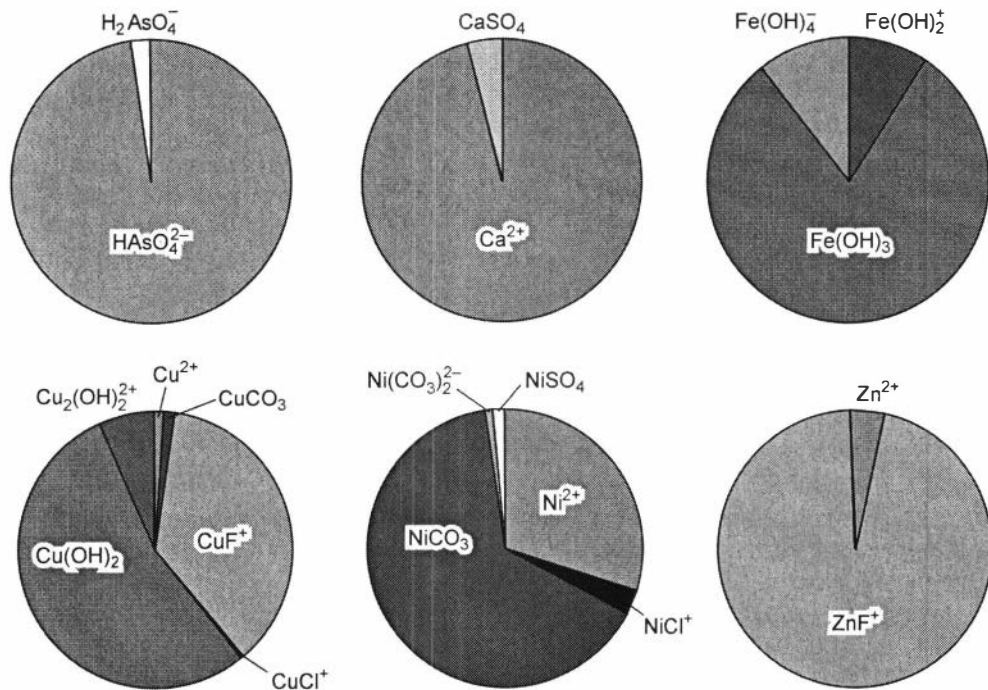


Рис. 3.17. Формы нахождения металлов и мышьяка в растворе и индексы насыщения для минералов, которые могут существовать в системе с поровыми водами.

На врезке показаны индексы насыщения для минералов мышьяка.

ляются с образованием вторичных минералов. Подтверждено образование восьми-водного арсената магния $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ при введении в систему MgO , который и предполагалось складировать в хвостохранилищах, где основной составляющей частью твердого вещества являются карбонаты рудных жил.

Диаграмма растворимости минералов (рис. 3.18) показывает недостаточную устойчивость $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ в условиях долгого складирования отходов. Повышенные концентрации мышьяка в водных вытяжках (относительно линии растворимости этого соединения) и пониженные в поровых водах (где его концентрации определяются, более вероятно, арсенатами металлов) характеризуют процессы перераспределения, протекающие в отходах комбината “Тувакобальт”. Дополнительным подтверждением этого служит то обстоятельство, что единственным минералом Mg при достижении системой равновесия является доломит (см. рис. 3.17).

Растворимость минералов, образование которых возможно в рассматриваемой системе (скородит, эритрин, аннабергит, вейлит, леграндит, водные арсенаты Ca и Mg), определяет устойчивый высокий уровень мышьяка в растворах, который будет возрастать во времени. За время хранения отходов элементы перераспределяются по разрезу и активно мигрируют, меняя формы нахождения. Можно выделить ряд закономерностей:

- чем старше хвостохранилище, тем лучше коррелируют содержания металлов в твердом веществе и в поровых водах, что свидетельствует о приближении системы к равновесию;
- содержание микроэлементов на поверхности тем ниже, чем старше хранилище, исключение составляют рекультивированные карты, где поверхностный растительно-почвенный слой предохраняет вещество от выветривания;
- в более старых хвостохранилищах доля водорастворимых форм элементов ниже, что скорее всего связано с вынесением легкоподвижных форм метеорными водами;
- в разрезах происходит перераспределение металлов с увеличением содержаний в глинистых слоях и слоях с органикой, что связано как с сорбцией металлов, так и с образованием самостоятельных фаз в зонах с пониженной фильтрацией (изменение цвета слоев на характерные розоватый, зеленоватый обусловлено формированием вторичных рассеянных соединений).

Для всех Хову-Аксинских хранилищ характерны следующие особенности. Железо на поверхности карт и в разрезах распределено очень равномерно, разброс концентраций не превышает двух раз. Высокие содержания металлов и мышьяка в разрезе характерны для хвостохранилищ, которые заполнялись во время неустойчивой работы комбината (траншея – разработка технологической схемы, карта 4 – нехватка реактивов для соблюдения технологических норм процесса). На поверхности большинства карт отмечена хорошая корреляция As с Fe и Zn с Fe, однако в разрезах их содержания не коррелируют. Это позволяет сделать вывод об образовании совместных минералов при испарении растворов с поверхности либо же сорбции мышьяка и цинка на гидроксидах железа. Надо отметить, что ни в разрезах, ни на поверхности карт не коррелируют между собой As и Mg, хотя по технологической схеме они должны находиться только в совместных минеральных

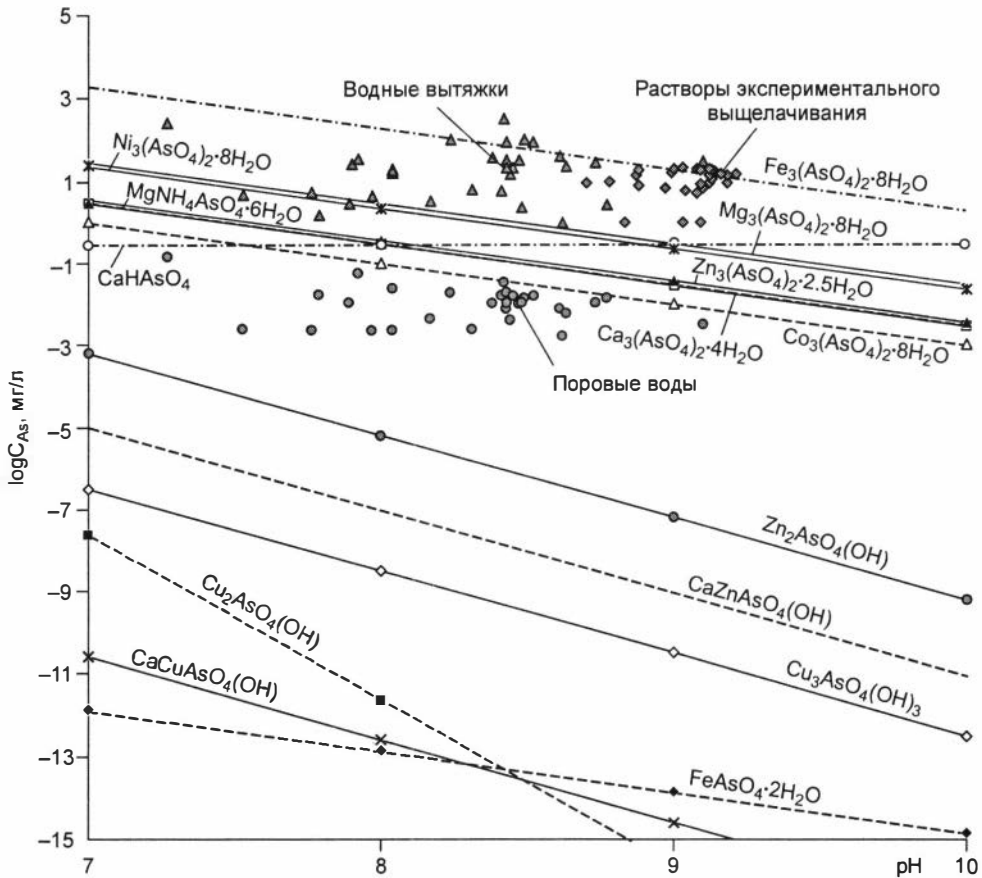


Рис. 3.18. Растворимость арсенатов в зависимости от кислотности при фиксированных содержаниях металлов, моль/л.

Ca, Mg – 10^{-2} ; Co, Ni, Cu – 10^{-5} ; Fe – 10^{-6} .

фазах. При минералогических исследования совместные минералы As и Mg также обнаружены не были.

Отходы обогащения арсенидных никель-кобальтовых руд за время хранения претерпели значительное изменение. Контрастность распределения в вертикальных разрезах, высокие содержания As и металлов (Co, Ni, Zn, Cu) в поровых водах отражают интенсивные процессы их миграции под воздействием окисляющих и растворяющих факторов. Переотложение вторичных соединений изучаемых элементов в пределах отходов происходит в виде легкорастворимых форм (арсенатов Co, Ni, Cu, Ca). Уже в настоящее время их доля составляет 5% от валовых содержаний As в веществе отходов. В последующих геохимических циклах эти элементы могут свободно выноситься за пределы хранилищ водными потоками.

В поровых водах концентрации мышьяка лимитируются формированием водных арсенатов металлов, таких как эритрин, аннабергит, леграндит, четырех-

водный арсенат кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Образование этих соединений, установленное путем термодинамического моделирования, подтвердилось минералогическими исследованиями измененного вещества отходов. Кроме арсенатов, в поровых водах возможно формирование гидроксидов железа, меди, никеля, а также сульфатов и карбонатов меди.

Взаимодействие вещества отходов с различными типами вод (сезонными дождевыми потоками, кислыми растворами, щелочными технологическими водами) приводит к интенсивному выщелачиванию мышьяка. Основным механизмом, регулирующим его концентрацию в растворе, является растворение арсената магния и (или) переотложение арсенатов кальция, кобальта, никеля. Скорость поступления мышьяка в раствор наибольшая в кислой среде, но в щелочных условиях (при меньшей скорости) концентрации его растворенных форм достигают больших значений.

3.7. Основные закономерности гипергенного изменения насыпных отвалов

На основе изучения минеральных особенностей техногенных сульфидных тел, геохимических закономерностей перераспределения элементов и их различных форм в вертикальных разрезах отвалов, изменения состава поровых вод, сосуществующих с твердым веществом, выявлены принципиальные тенденции развития насыпных отвалов. Они выражаются в закономерной смене вторичных минеральных ассоциаций, изменении геохимического состава вещества в зависимости от изменения физико-химических условий, которые в свою очередь регулируются строением, первичным составом, особенностями технологического цикла переработки руд.

Выделенные минеральные ассоциации, формирующиеся за период существования отвалов, отражают последовательность отложения вторичных соединений, которое идет на различных геохимических барьерах, что и формирует зональность техногенного тела. Кроме продиагностированных фаз, происходит отложение соединений металлов в количествах, не поддающихся диагностике минералогическими методами, но обнаруживающихся при извлечении вытяжками – водными и слабокислыми, что дает дополнительную информацию о возможностях формирования твердых фаз. Таким образом были обнаружены геохимические барьеры в хранилище Талмовские Пески, а измеренные рН–Еh параметры позволили увязать переотложение металлов с изменением физико-химических условий в поровых водах. В условиях, особо благоприятных для отложения водорастворимых форм (Джидинский отвал, сложенный сравнительно крупнозернистым материалом), до 60 % металлов может находиться в подвижной форме. Как правило, в водорастворимой форме содержится меньшая доля металлов, чем в обменной. Но в Бериккульском отвале, где количество гидроксидов железа очень низко, а следовательно, возможности сорбции ограничены, доля водорастворимых форм существенно превышает долю обменных (табл. 3.30).

Процесс гипергенного изменения приводит к разрушению геохимических связей, корреляции между элементами утрачиваются. Но с течением времени начинают формироваться вторичные ассоциации, появляются и вторичные геохими-

Таблица 3.30

Вторичные минералы различных горизонтов, Eh–pH-параметры поровых вод

Горизонты	Берикульский насыпной отвал	Джидинский отвал сульфидного промпродукта	Талмовские Пески
Поверхность (выщелы)	Розенит, копиапит, ромбоклаз, диечит	Ярозит, гипс, халькантит, бианкит, четишанит	Гипс, розенит, $ZnSO_4 \cdot nH_2O$
Интенсивного окисления	Ярозит, гипс ~630 мВ, pH ~ 1	Ярозит, Fe-(гидр)оксиды, $ZnSO_4 \cdot nH_2O$, $CuSO_4 \cdot nH_2O$ ~520 мВ, pH ~ 3	Ярозит, Fe-(гидр)-оксиды, гипс, ~400 мВ, pH ~ 6
Промежуточный	Мелантерит, ярозит, гипс, сульфоарсенаты, Eh < 600 мВ, pH ~ 2	Fe-(гидр)оксиды, гипс, англезит, сульфаты Zn, Cu Eh ~ 500 мВ, pH > 3	Fe-(гидр)оксиды, гипс, англезит, $CuSO_4 \cdot nH_2O$
Литологический (hardpan)	Сульфиды, ярозит гипс, сульфоарсенаты	Сульфиды, гипс, Fe-(гидр)оксиды, англезит	Сульфиды, карбонаты, Fe-(гидр)оксиды
Изменные сульфидные отходы	Сульфиды, гипс, сульфоарсенаты, Eh ~ 350 мВ, pH ~ 6	Борнит, ковеллин, гипс, Fe-(гидр)оксиды, англезит, Eh ~ 300 мВ, pH ~ 7	Сульфиды, карбонаты, Fe-(гидр)-оксиды, Eh ~ 70 мВ, pH ~ 7.5

ческие связи. Это отражается в значениях коэффициентов корреляции, что отчетливо наблюдалось в хранилищах Хову-Аксинского комбината, имеющих разный возраст заполнения.

Состав поровых вод насыпных отвалов соответствует высокоминерализованной кислой рапе, в которой на первое место выходят металлы: цинк, медь. Являясь агрессивным растворяющим фактором по отношению к веществу отвалов, поровые воды к тому же могут нести угрозу загрязнения в паводковые периоды и сезон дождей, когда фильтрация через вещество отвала будет способствовать вымыванию большого количества металлов.

В целом, насыпные отвалы в настоящий момент являются прообразом ситуации, которая будет складываться и с техногенными озерами в будущем, после их осушения и активного окисления сульфидов.

Рассмотренные выше примеры наглядно демонстрируют, что при хранении сульфидосодержащих отходов происходит их окисление с образованием серной кислоты, сульфатов тяжелых металлов, токсичных анионных соединений. Интерпретируя протекающие процессы, многие авторы считают доминирующим электрохимический механизм окисления [Абрамов, 1978; Яхонтова, Грудев, 1978; Макаров, 2006].

В начале процесса окисления, когда в составе твердой фазы присутствуют карбонаты, растворяющиеся под действием кислых растворов, окисление пирита можно представить реакцией



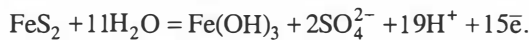
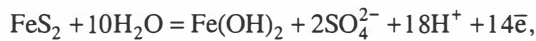
В случае кальцита образуется гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, а сидерит в свою очередь окисляется до гидроксида железа:



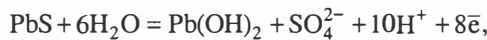
Рис. 3.19. Влияние pH и окислительно-восстановительных условий на формы нахождения металлов (по: [Абрамов, 1978], с дополнениями).

1 – поровые воды, Джидинский отвал; 2 – поверхностные и поровые воды, Берикүльский отвал; 3 – р. Мал. Талмовая; 4 – поровые воды, хвостохранилище Талмовские Пески; Салаир [Бортникова и др., 2003]; 5 – дренажные ручьи, 6 – дренажные колодцы, 7 – донный осадок, иловые растворы.

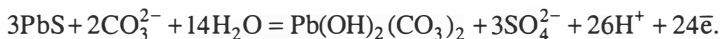
При полном исчерпании карбонатов окисление пирита может быть записано следующим образом (рис. 3.19, а):



Присутствие галенита, сфалерита, халькопирита в составе отвала значительно разнообразит процесс окисления и растворения вещества. При окислении галенита наиболее вероятны суммарные реакции с переходом серы в раствор в виде ионов SO_4^{2-} или HSO_4^- или ее захватом в англезит (см. рис. 3.19, б):



В присутствии углекислоты на поверхности галенита будут образовываться такие соединения, как PbCO_3 и $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$:

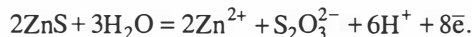


При принятых для построения рис. 3.19, б соотношениях активностей анионов значение pH перехода PbSO_4 в PbCO_3 равно 6.74, а в $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – 9.65. Это позволяет предсказать вероятность осаждения той или иной вторичной фазы, которая будет контролировать состав раствора по свинцу в начале процесса (кислые сульфатные растворы) или на завершающих стадиях (нейтральные бикарбонатные).

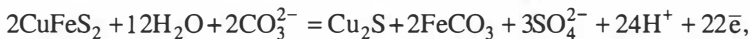
Преимущественным продуктом окисления сфалерита после pH 5.17 является карбонат цинка:



В кислой среде аква-ион Zn будет оставаться в растворе (см. рис. 3.19, в):



Халькопирит (и борнит) в условиях насыпных отвалов могут окисляться с образованием смеси минералов (сульфидов Cu, карбонатов, гидроксидов Fe и Cu):



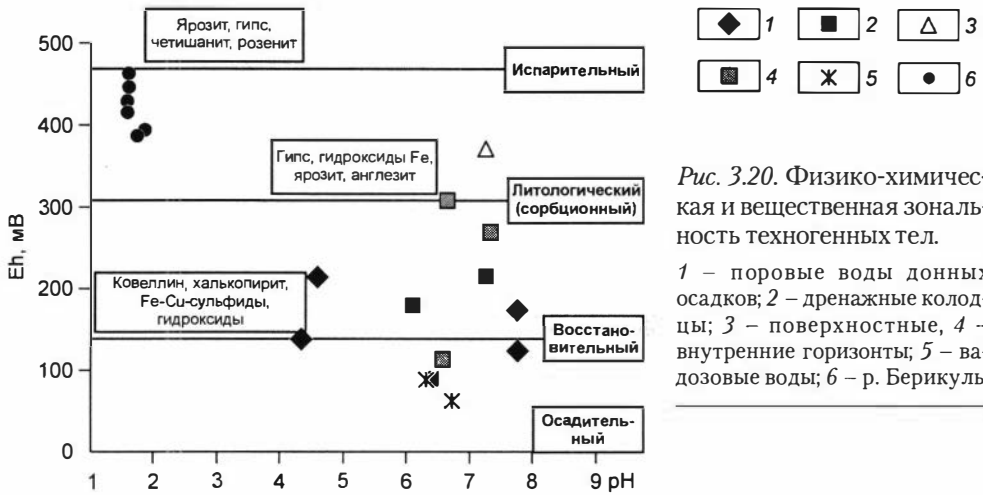


Рис. 3.20. Физико-химическая и вещественная зональность техногенных тел.

1 – поровые воды донных осадков; 2 – дренажные колодцы; 3 – поверхностные, 4 – внутренние горизонты; 5 – вадозовые воды; 6 – р. Берикуль.

Степень окисленности сульфидов меди будет возрастать с увеличением pH в силу особенностей взаимозависимости Eh–pH-параметров (см. рис. 3.19, з).

Взаимный контакт сульфидных минералов существенно влияет на кинетику окислительных процессов. По степени уменьшения интенсивности окисления сульфиды располагаются в следующий ряд: пирротин > пентландит > галенит > >(пирит, халькопирит) > ковеллин > борнит > халькозин [Абрамов, 1978]. Хорошо известно по экспериментальным исследованиям С.С. Смирнова [1951], что пирротин, сфалерит и галенит, интенсивно окисляясь, существенно понижают скорость окисления борнита, пирита, халькопирита и практически полностью исключают из этого процесса халькозин и ковеллин. Даже при сильном окислении полиметаллических руд можно встретить совершенно неизменные зерна пирита, что наблюдается и при изучении вторичных соединений сульфидных отвалов и хвостов обогащения.

Растворимость рудных минералов насыпных отвалов, взаимодействующих первоначально с пресными атмосферными осадками, приводит к резкому изменению химического состава последних, а в результате и к изменению их окисляющих и растворяющих способностей. Состав поровых растворов уже определяется составом “равновесных” с ним вторичных минералов, поэтому в процессе исследований была выявлена и вертикальная геохимическая зональность гипергенных растворов.

На верхних горизонтах проникающие воды насыщены кислородом. Окислительно-восстановительный потенциал Eh колеблется от 600 мВ в самых кислых растворах до 300 мВ в более нейтральных. В результате идет интенсивное окисление пирита, выщелачивание металлов из сульфидов и переотложение гидроксидов железа или сульфатов кальция, железа, цинка в обильном количестве. Минералы группы сульфатных солей, образующихся на поверхности куч при испарении, свидетельствуют о высокой концентрации металлов в растворах.

На более глубоких горизонтах идет снижение Eh-потенциала в поровых водах, причем чем больше неокисленных сульфидов, тем резче проявлен этот процесс. В некоторых случаях уменьшение проницаемости насыпи за счет обильного выпадения вторичных минералов приводит к образованию плотных слоев, в за-

Таблица 3.31

Парагенетическая схема последовательности отложения вторичных минералов

Минералы	Ассоциации		
	замещения	заполнения трещин и полостей	выцветов
Гидроксиды железа	—————		
Гипс	—————		
Англезит	—————		
Ковеллин	—————		
Бассанит		—————	
Борнит		—————	
Соединения меди и серебра		—————	
Ярозит	—————		
Мелантерит		—————	
Сульфоарсенаты и арсенаты железа		—————	
Роценит			—————
Копиапит			—————
Ромбоклаз			—————
Дитрихит			—————
Кокимбит			—————
Четишанит			—————
Халькантит			—————
Бианкит			—————
Бойлеит			—————
Ганингит			—————

рубежных работах называемых hardpan. Значения Eh снижаются до 250–110 мВ (см. табл. 3.21), pH повышается до 5–5.5, что создает условия для формирования вторичных сульфидов меди. Они отмечены во всех хвостохранилищах, особенно богат вторичными сульфидными соединениями Джидинский спецотвал. Данный горизонт вполне возможно рассматривать как восстановительный барьер, следующий за первым – литологическим барьером.

На уровне грунтовых вод Eh-потенциал падает до 60–80 мВ, что определяет границу вадозового горизонта (см. табл. 3.22). Содержания металлов в поровых водах достигают очень высоких значений. Колебания уровня водного зеркала приводят к формированию еще одного барьера, аналогично испарительному на поверхности. При снижении уровня грунтовых вод остающиеся в порах растворы достигают пересыщения, здесь-то и отлагаются водорастворимые фазы металлов. Этот уровень можно назвать нижним осадительным барьером. На диаграмме изменения Eh–pH условий в поровых водах хорошо прослеживается смена физико-химических обстановок и в соответствии с этим – смена ассоциаций вторичных соединений на геохимических барьерах (рис. 3.20). Вещественная и физико-химическая зональность насыпных отвалов представлена в табл. 3.30, где показаны формирующиеся ассоциации вторичных минералов при изменяющихся физико-химических параметрах поровых растворов. Последовательность минералообразования отражает стадийность отложения твердых фаз на разных геохимических барьерах (табл. 3.31).

ВОДНЫЙ ВЫНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Один из наиболее значимых путей распространения токсичных компонентов вокруг техногенных геологических тел – дренарующие и сезонные потоки из хвостохранилищ, выносящие большое количество металлов, сульфат-, цианид- и других анионов. Геохимическая ассоциация загрязнителей природных вод в первую очередь зависит от состава складированных отходов и используемых в технологическом процессе растворов, а уровень их концентрации определяется условиями хранения. Как правило, дренаж из насыпных отвалов формируется путем просачивания дождевых и снеговых талых вод через тело отвала, а также поверхностными стоками, частично фильтрующимися через материал отходов (рис. 4.1).

Ниже рассмотрены причины изменения содержаний металлов в воде и донных осадках дренажных ручьев, формы их миграции (истинно растворенная со спецификацией химических форм, взвешенная), а также формы их нахождения в донных осадках (водорастворимая, обменная и др.).

4.1. Бериккульский дренаж

Дренаж насыпных сульфидосодержащих отвалов существенно отличается от дренажа техногенных озер по уровню минерализации, кислотности и содержанию в растворах металлов. Высокая окисленность вещества, наличие легкорастворимых форм металлов обуславливают появление ультракислой среды в водах, взаимодействующих с веществом отвалов. При этом содержания металлов и мышьяка на-

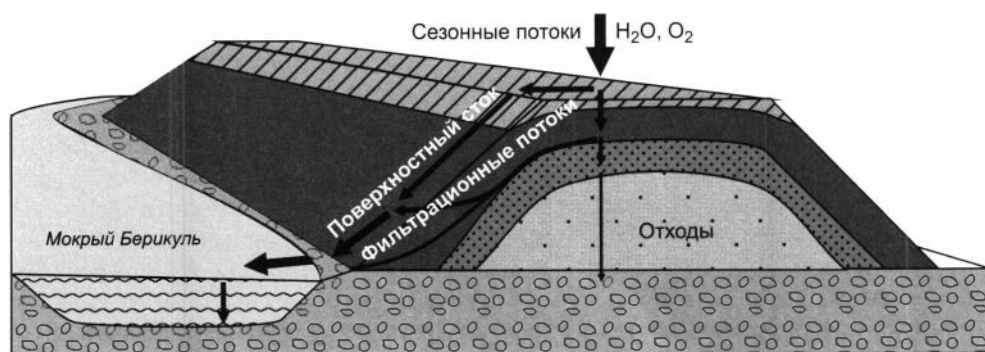


Рис. 4.1. Схема движения сезонных потоков через насыпной отвал Бериккульского хранилища.

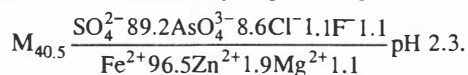
Таблица 4.1

Значения pH, Eh и содержания компонентов в основных группах дренажных растворов и речных водах, Бериккульский отвал кеков цианирования сульфидного концентрата, мг/л

Компонент	Дренажные растворы			Речные воды
	инфильтрационные	поверхностные	породных отвалов	
pH	2.3	1.1	5.7	6.9
Eh, мВ	449	435	148	168
Ca ²⁺	220	250	110	18
Mg ²⁺	520	250	13	2.9
Na ⁺	9	17	4.4	1.7
K ⁺	5.4	37	1.4	1.2
HCO ₃ ⁻	<0.05	<0.05	<0.05	83
SO ₄ ²⁻	19 800	30 200	320	9.2
Cl ⁻	180	88	3.0	0.27
F ⁻	93	65	<0.05	<0.05
NO ₃ ⁻	<0.1	<0.1	2.4	<0.1
CN ⁻	Н. д.	0.5	0.01	Н. д.
As	980	235	0.22	0.08
AsO ₂ ⁻	Н. д.	26	<0.05	0.08
Fe	18 100	17 800	4.3	1.4
Cu	74	39	0.02	0.007
Zn	616	118	2.1	0.27
Cd	11	1.6	0.013	0.004
Pb	17	1.7	0.004	0.009

столько высоки, что их возможно рассматривать в качестве макрокомпонентов (табл. 4.1).

Инфильтрационные растворы дренируют из-под отвала Бериккульских кеков и накапливаются в лужах. Они являются продуктом взаимодействия поровых вод, вытесняемых из внутренних частей отвалов, с атмосферой. Цвет этих растворов коричнево-красный. По сравнению с поровыми растворами они характеризуются более высокими значениями Eh 449 мВ и низкими pH 2.3. Согласно классификации А.И. Перельмана [1982], инфильтрационные растворы относятся к сильноокислым соленым (минерализация 40 г/л) сульфатно-арсенатным железистым водам:



В этих водах отмечаются высокие концентрации As (~1 г/л), Zn (0.6 г/л), Mg (0.5 г/л) и Ca (0.2 г/л). Средние содержания тяжелых металлов, таких как Cu (74 мг/л), Pb (17 мг/л) и Cd (11 мг/л), на порядок ниже, чем концентрации Zn. По расчетам, в инфильтрационных дренажных растворах Fe находится в двухвалентной форме, в виде аквавторованного катиона, незначительную долю (<1 %) состав-

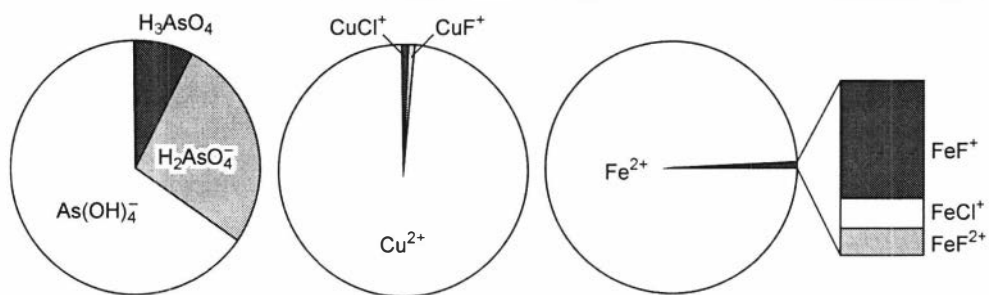


Рис. 4.2. Химические формы нахождения элементов в инфильтрационных растворах дренажа Берикуюльского отвала.

ляют фторо- и хлорокомплексы. Такое же распределение форм характерно и для Cu. Для As преобладающей является трехвалентная форма $As(OH)_4^-$ (65 %), остальное составляют формы пятивалентного мышьяка – H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$ (рис. 4.2). Для Mg, K, Na, Ca в растворе преобладает сульфатная форма. Из инфильтрационных дренажных растворов в равновесных условиях будут образовываться следующие фазы (рис. 4.3): гематит, ангидрит, KAs_3O_8 , $NaAs_3O_8$, $Cu_2O(Fe_2O_3)$, $ZnSO_4(H_2O)_6$. В целом из литра раствора будет осаждаться не более 15 г твердых фаз.

Поверхностные растворы образуются при растворении сульфатной корки, покрывающей склоны отвалов. Цвет поверхностных растворов желтоватый. Значения Eh поверхностных вод (+435 мВ) близки к поровым и инфильтрационным растворам. Они характеризуются наиболее низкими значениями pH (~1.1) по отношению к остальным типам вод. Эта группа растворов относится к сильноокислым сульфатно(30 г/л)-железистым(18 г/л) рассолам (минерализация более 49 г/л):

$$M_{50.0} \frac{SO_4^{2-} 97.6 AsO_4^{3-} 1.5}{Fe^{2+} 98.5 (Ca^{2+} + Mg^{2+}) 0.8 (Zn^{2+} + Cu^{2+}) 0.8} pH 1.1.$$

Среднее содержание As в поверхностных растворах (0.2 г/л) на порядок ниже, чем в инфильтрационных. При этом практически весь As находится в пятивалентной форме. Заметную роль в основном составе играют металлы (Cu + Zn), составляя 0.8 экв. % от общего содержания катионов. Концентрации Ca, Mg, Cl и F незначительно ниже содержаний этих компонентов в инфильтрационных растворах, тогда как концентрации Pb и Cd ниже более чем на порядок. В этих растворах Fe присутствует также преимущественно в двухвалентной форме в виде аквагидратированного иона (84 %), однако по сравнению с предыдущими растворами также заметная доля (13 %) приходится на Fe^{3+} , возрастает доля фторо- и хлорокомплексов (до 3 %), появляется аквакомплекс. Мышьяк в поверхностных дренажных растворах целиком находится в пятивалентной форме. Набор минералов схож с предыдущим случаем, добавляется лишь ярозит.

Итак, в дренажных растворах как двух-, так и трехвалентная форма железа связаны в сульфатные комплексы. С уменьшением концентрации сульфат-иона и ростом pH ионная форма железа начинает преобладать над сульфатными и гидросульфатными комплексами. Мышьяк в поровых растворах присутствует главным

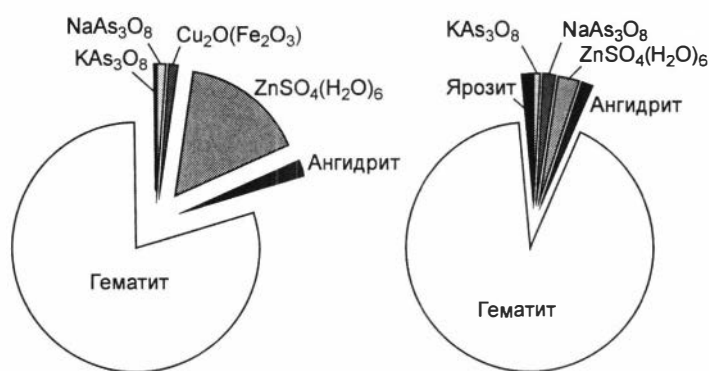


Рис. 4.3. Равновесные твердые фазы в растворах дренажа.

образом в трехвалентной форме. При обсуждении форм нахождения Fe и As следует упомянуть, что в базе данных программы WATEQ4F отсутствуют железо-гидроарсенатные комплексы, такие как FeHAsO_4^+ и $\text{FeH}_2\text{AsO}_4^{2+}$. Однако по данным О.Л. Гаськовой с соавт. [Gaskova et al., 1999], в эти комплексы может быть связана основная часть мышьяка и железа в сернокислых растворах с pH 1–2. При снижении pH растворов происходит диссоциация гидросульфатных и гидроарсенатных комплексов железа, что приводит к осаждению сульфатов, арсенатов и сульфоарсенатов железа.

Согласно расчетам Н.В. Сиденко [2001], за теплый сезон поверхностными растворами выносятся около двух тонн железа, первые десятки килограммов цинка и мышьяка, килограммы меди, сотни грамм свинца и кадмия. Соответственно за срок хранения (50 лет) этими растворами было удалено из отходов приблизительно в 50 раз больше металлов и мышьяка. Эти количества составляют десятые доли процента от изначального содержания каждого из рассматриваемых элементов в отходах. Исключением является свинец: его было вынесено на порядок меньше, чем других металлов.

Речные воды характеризуются близнеутральным значением pH (~6.9) и окислительным потенциалом +170 мВ. Воды реки относятся к гидрокарбонатно-кальциевому типу с повышенным содержанием сульфат-иона. Концентрации сульфат-иона в пробах, отобранных выше и ниже по течению относительно отходов, различаются в пределах ошибки анализа. Из этого можно заключить, что повышенная сульфатность вод связана не только с влиянием техногенного объекта, но и с выходами окисляющихся сульфидных тел в пределах рудного поля. По-иному дело обстоит с металлами и мышьяком. В фоновых пробах, отобранных выше по течению, содержания Fe ниже 0.03 мг/л, тогда как напротив отвалов и ниже них его концентрации составляют ~1 мг/л. Концентрация As в среднем 80 мкг/л. Содержание мышьяка и тяжелых металлов в нижнем течении р. Мокрый Берикюль на порядок выше, чем в фоновых пробах (табл. 4.2). Отношение концентраций элементов в фоновых пробах к таковым в пробах из нижнего течения указывает на сте-

Таблица 4.2

Концентрации мышьяка и тяжелых металлов в различных участках р. Мокрый Бериккуль в окрестностях сульфидных отвалов, мкг/л

Элемент	Фоновые пробы		Напротив отвалов		Ниже по течению		ПДК
	Б-4	В-15/97	Б-10	В-16/97	Б-11	В-14/97	
Fe	<0.03	Н. о.	850	Н. о.	1750	Н. о.	500
As	Н. о.	3	30	23	50	44	50
Zn	38	2	560	148	813	76	1000
Cd	0.1	0.6	4.4	1.0	11.9	1.0	10
Cu	1	3	5	15	10	14	100
Pb	4	5	4	28	9	35	100

Таблица 4.3

Изменение концентрации металлов при смешении дренажных и речных вод, мг/л

Элемент	Лужа под отвалом	Дренирующий ручей	Смешение дренажных и речных вод	Река в 1 м от точки смешения
	В-11/97	В-13/97	В-12/97	В-14/97
pH	2.5	2.3	3.4	5.9
Fe	30 000	21 600	Н. о.	Н. о.
Cu	184	75	0.5	0.014
Zn	2341	907	5.0	0.08
Cd	43	13.5	0.07	0.001
Pb	75	12	0.40	0.15
As	Н. о.	569	0.05	0.044

пень привноса каждого элемента в речные воды. По этому показателю металлы и мышьяк выстраиваются по убыванию:

$$\text{Fe} (>100) > \text{Zn} (22) > \text{Cd} (16) > \text{As} (15) > \text{Cu} (6) > \text{Pb} (5.5).$$

Смешение дренажных и речных вод ведет к нейтрализации растворов и осаждению в первую очередь гидроксидов Fe, и его содержание в растворе практически сходит на нет (табл. 4.3). Совместно с гидроксидами, очевидно, в сорбированном виде, удаляются из раствора Zn, Cd и As, вследствие чего их содержания снижаются более чем на 4 порядка.

Содержание в воде Pb становится меньше только в 80 раз и остается также выше ПДК, как и содержания Cd и Cu. Вниз по течению реки концентрации металлов быстро снижаются до уровня ПДК (табл. 4.4). Основную роль здесь, вероятно, играет быстрое течение, вызывающее снос поступающих элементов.

В речных водах все главные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) присутствуют в ионной форме. Ионная форма тяжелых металлов доминирует над их карбонатными и гидрокарбонатными комплексами. В минеральном составе возможных осадков речных вод могут наблюдаться ферригидрит и ярозит в зоне смешения.

Таблица 4.4

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Гигиенические нормативы..., 2003]

Вещество	Величина ПДК, мг/л	Класс опасности	Вещество	Величина ПДК, мг/л	Класс опасности
Al	0.2 (0.5)	3	Hg	0.0005 (0.0001)	1
Ba	0.7	2	Nb	0.01	2
Be	0.0002	1	Ni	0.02	2
B	0.5	2	Pb	0.01	2
Br	0.5	2	Se	0.01	2
Bi	0.1	2	Ag	0.05	2
W	0.05	2	Sr	1	2
I	0.125	2	SO ₄	500	4
Cd	0.001	2	Sb	0.005	2
Co	0.1	2	Tl	0.0001	1
Li	0.03	2	Te	0.01	2
Mg	50	3	Ti	0.1	3
Mn	0.1	3	U	0.1	2
Cu	1	3	Cl	350	4
Mo	0.25 (0.0004)	2	Cr ³⁺	0.5	3
As	0.01	1	Cr ⁶⁺	0.05	3
Na	200	2	Zn	1	3

Примечание. В скобках – ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

4.2. Беловский дренаж

Дренаж Беловских отвалов пиromеталлургических клинкеров тоже относится к типу высокоминерализованных металлосодержащих растворов. В них наиболее высокое содержание цинка и меди, что позволяет считать их макрокомпонентами. В отличие от дренажа Бериккульских отвалов, содержание сульфат-иона здесь ниже и значительны колебания в содержаниях фторидов. Дренаж Беловских клинкеров изучался на протяжении нескольких лет начиная с 1999 г. За это время существенные изменения произошли в состоянии отвала (в нем прекратились процессы горения) и, соответственно, в составе дренирующих растворов.

В 1999 г. растворы, собирающиеся в обводную канаву, были теплыми (30–45 °С), а среда – слабокислой (в среднем pH ~ 4.5) с высокими концентрациями сульфат-иона (2.6–4.1 г/л), цинка и меди (табл. 4.5). Значения Eh варьировали от +390 до +490 мВ. Формула Курлова демонстрирует чисто техногенное происхождение этих растворов, когда металлы (Zn и Cu) играют значимую роль в макросоставе:

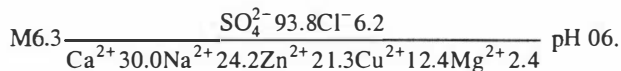


Таблица 4.5

Состав растворов дренажа из-под насыпных отвалов Беловских пирометаллургических клинкеров (данные 1999 г.), мг/л

Элемент	Проба		
	К-1/00	К-2/00	К-3/00
pH	3.45	3.77	4.97
Eh, мВ	393	390	318
K ⁺	121	61	31
Na ⁺	948	442	504
Mg ²⁺	500	230	250
Ca ²⁺	550	510	350
Fe	49	11	0.3
Zn	1600	600	550
Cu	790	300	250
Pb	0.2	0	0.5
Al	62	15	2
Mn	47	15	18
Cd	12	5	5
As	0.1	0.06	0.02
Cl ⁻	249	135	213
SO ₄ ²⁻	9216	3466	4584

Таблица 4.6

Формы нахождения металлов в растворах дренажа Беловского насыпного отвала, % в общем содержании

Форма металлов	Проба		
	К-2/1	К-2/2	К-2/3
Zn ²⁺	41.26	57.52	46.6
ZnCl ⁺	0.23	0.21	0.27
ZnSO ₄ ⁰ +Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	58.49	42.6	53.1
Pb ²⁺	24.17	Н. о.	27.58
PbCl ⁺	1.98	»	2.32
PbSO ₄ ⁰ + Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	73.8	»	60.25
Cu ²⁺	53.02	64.1	55.22
CuCl ⁺	0.29	0.24	0.31
CuSO ₄ ⁰	46.64	35.67	43.8
Cd ²⁺	32.05	47.74	36.95
CdCl ⁺ +CdCl ₂ ⁰	6.4	6.33	7.57
CdSO ₄ ⁰ +Cd(SO ₄) ₂ ²⁻	61.5	45.9	55.47

Химические формы нахождения металлов в дренажных потоках – это аква-ионы и сульфатные комплексы, при резко подчиненном количестве хлоридных (табл. 4.6).

В 2000 г. содержание сульфат-иона стало еще выше и достигло 5 г/л, возросли содержания Zn (750 мг/л) и Cu (370 мг/л). В значимых количествах в растворах были определены Pb (1–0.4 мг/л) и Cd (4–6.4 мг/л). Но затем процесс горения прекратился, окисление вещества замедлилось. В 2005 г. среда растворов в дренажной канаве стала близнеитральной (pH 5.8), существенно снизились содержания сульфатов (до 1.7 г/л) и металлов: Zn – в 5 раз, Cu – более чем в 2 раза, Fe – на порядок (табл. 4.7).

В отстойнике во все годы температура воды соответствует температуре воздуха, значения pH растворов составляют около 5. Характерно, что в растворах отстойника существенно повышаются минерализация растворов и концентрации металлов: Zn – более чем в 2 раза, Cu, Cd, Co, Ni – в 3 раза, появляются растворенные формы Pb и Be в значимых количествах.

Нейтрализация дренажных потоков при попадании в отстойник приводит к обильному выпадению соединений различного цвета (рис. 4.4, табл. 4.8). Формирующиеся осадки образуют стратифицированную взвесь: верхний слой (0–2 см) имеет сине-зеленый цвет, нижний слой (2–4 см) желто-зеленый. Сине-зеленые

Таблица 4.7

**Состав растворов в дренажной канаве и болоте-отстойнике
Беловского насыпного отвала (данные 2005 г.), мг/л**

Элемент	Дренажная канава (n = 4)			Болото-отстойник (n = 6)		
	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.
pH	5.8	5.3	6.2	4.81	4.7	5.05
SO ₄ ²⁻	1725	1600	2000	3733	3700	3800
Cl ⁻	120	110	140	190	180	210
K ⁺	21	16	29	76	68	110
Na ⁺	210	190	270	530	500	550
Mg ²⁺	110	84	150	360	340	380
Ca ²⁺	250	220	270	510	480	520
Fe	0.37	0.35	0.38	0.4	0.17	0.63
Mn	4.6	3.1	8.0	22	21	23
Zn	150	120	210	370	350	390
Cu	150	89	310	460	440	490
Pb	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.23	0.20	0.26
Si	15	14	16	21	20	22
Al	2.5	0.82	5.6	6.7	6.4	6.9
Cd	1.5	1.3	1.9	4.2	4.0	4.3
Co	1.0	0.74	1.5	3.9	3.7	4.1
Ni	1.2	0.92	1.7	4.5	4.3	4.7
Ba	0.068	0.0091	0.13	0.030	0.025	0.039
Li	0.34	0.24	0.46	1.04	1.01	1.1
Sr	1.14	1.07	1.2	2.45	2.4	2.6
Be	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.0021	0.002	0.0022

осадки, отобранные как в канаве, так и в озере, содержат высокие концентрации Cu и S. В них в значительных количествах определен большой спектр элементов, выщелачиваемых из клинкеров и затем осаждающихся при нейтрализации растворов и отстаивании: As, Sb, Mo, Cr, Ni, Ag, Cd. В желто-зеленых осадках Al и Si доминируют над Cu и S. Исследование проб методами РСА и ИК-спектроскопии показало, что они состоят главным образом из водных аморфных сульфатов. В небольшом количестве в образцах присутствует аморфный кремнезем.

Согласно расчетам, в самом начале дренажа, когда температура растворов до-

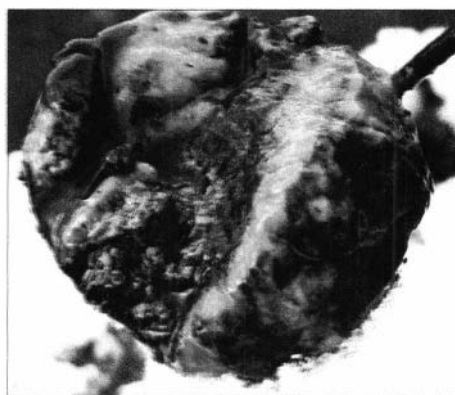


Рис. 4.4. Донный осадок, формирующийся при отстаивании дренажа Беловского насыпного отвала.

**Состав донных осадков в дренажной канаве и болоте-отстойнике,
Беловский отвал клинкеров (данные 2005 г.), г/т**

Элемент	Дренажная канава (n = 7)			Болото-отстойник (n = 8)		
	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.
K*	1.23	0.77	1.85	0.55	0.25	0.753
Ca*	1.36	0.597	2.78	0.93	0.541	2.04
Ti*	0.30	0.163	0.413	0.098	0.03	0.144
Fe*	14.5	3.74	28.4	8.46	3.31	17.6
Mn*	0.083	0.053	0.149	0.044	0.034	0.064
Cu*	9.46	1.2	26.2	10.4	3.0	26.8
Zn*	1.12	0.53	1.8	0.83	0.34	1.51
Pb*	0.099	0.016	0.17	0.023	0.003	0.033
Cd	57	18	110	46.7	29.3	73
Ag	145	36	270	30.7	14.6	58
Ni	265	65	660	306	56	730
As	392	65	850	91	27	186
Sb	412	80	824	59.8	13.3	132
Se	10.9	4.03	17.2	7.24	0.542	18.2
Te	0.842	0.103	1.46	0.34	0.139	0.719
Sn	27.9	4.12	53.6	4.80	0.493	9.77
Mo	93.4	38.5	266	15.2	3.91	33.4
Cr	234	29	615	138	18	282
V	167	111	354	41.7	14	71
Br	11.6	1.24	21.4	13.9	9.24	22.5
I	2.91	1.63	4.13	38.3	11	205
Rb	22.3	5.41	45.1	8.22	1.13	15.9
Sr	174	52.6	272	57.7	29	108
Ga	26.2	8.87	44.7	9.11	2.26	16.6
Nb	6.19	1.98	10.3	2.90	0.801	4.43
Th	35.4	2.93	62	9.24	1.36	16.6
U	2.48	1.21	4.79	5.29	3.51	7.48
Y	22.5	8	35.7	9.33	5.61	11.9
Zr	76.6	22.3	130	21.6	4.26	42.9

* В %.

стигает 40 °С, возможно выпадение из растворов гипса и ангидрита, а также (окси)гидроксидов Fe. Возможные соединения металлов, образующиеся при этих условиях, – англезит и купроферрит. Близки к насыщению и, вероятно, формируются при колебаниях температуры халькантит, нантоцит, госларит и бианкит (рис. 4.5). На дне канавы наряду с сульфатами меди и цинка обильно отлагалась самородная медь (главным образом на железном скрабе, рис. 4.6). Нейтрализация

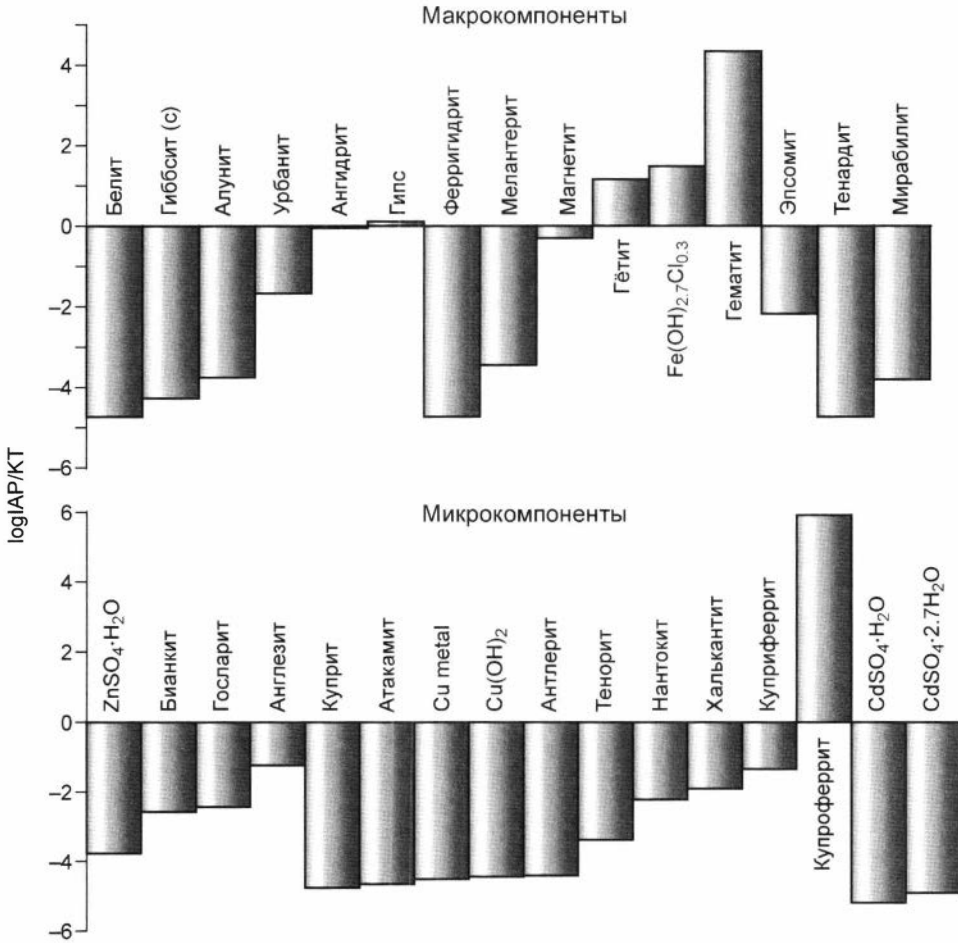


Рис. 4.5. Равновесные твердые фазы в растворах Беловского дренажа (начало потока).

среды привела к изменению состава донного осадка. В 2005 г. он представлял собой аморфное зональное вещество, в котором желто-коричневые слои чередовались с ярко-синими, сине-зелеными (см. рис. 4.4).

При попадании дренажа в отстойник из растворов могут отлагаться урбанит, гипс, ангидрит, гидроксиды железа и вторичные соединения металлов: англезит, халькантит, купроферрит, близки к насыщению сульфаты цинка (рис. 4.7). Очевид-

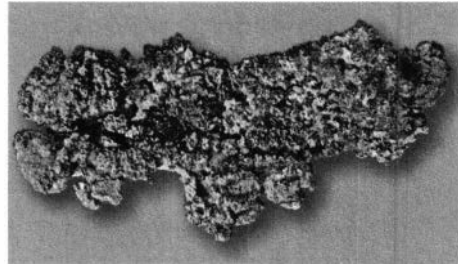


Рис. 4.6. Самородная медь, отлагающаяся на железном скрабе на дне дренажной канавы (1999 г.).

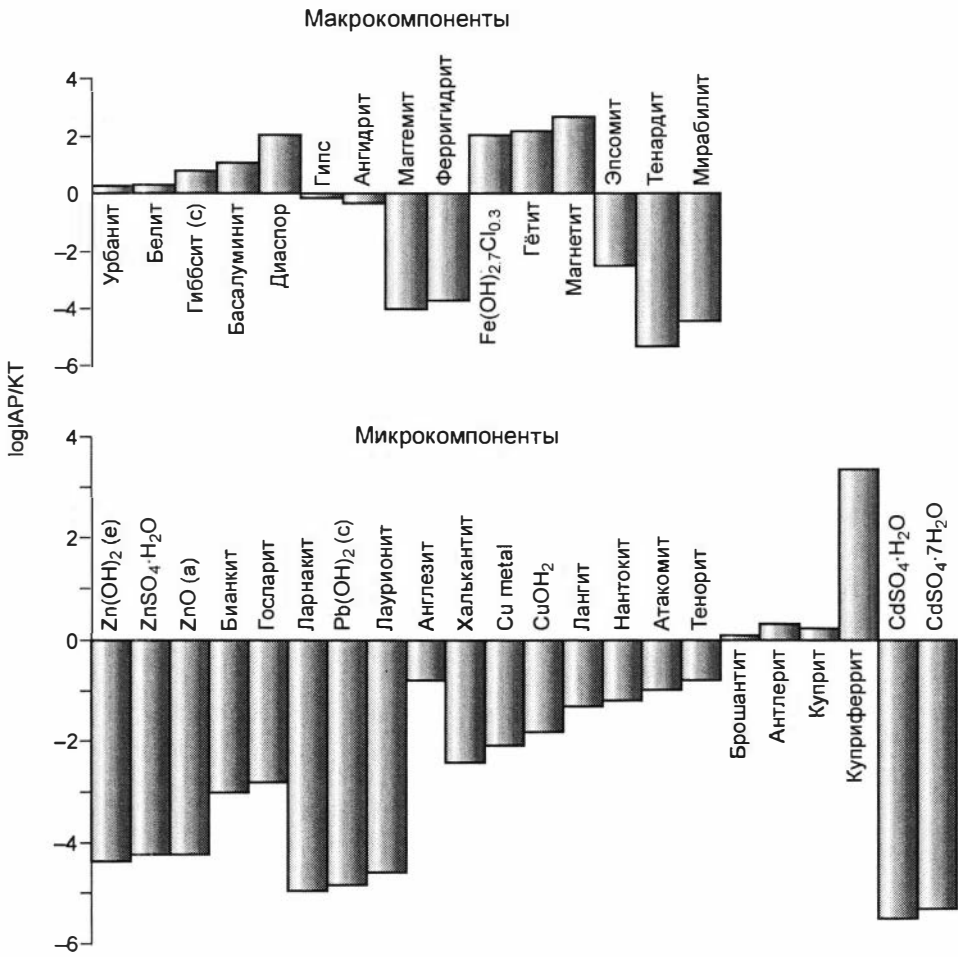


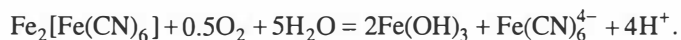
Рис. 4.7. Индексы насыщения для твердых фаз в растворах отстойника после впадения Беловского дренажа.

но, при этом идет активное соосаждение металлов путем сорбции на вновь образующихся фазах Fe, Al, Ca, кроме того, Zn в виде примеси обнаружен в сульфатах Cu. Таким образом, концентрации Al, Cu и Pb контролируются образованием аморфных сульфатов этих металлов. Стратификация осадка и термодинамические расчеты указывают на то, что сульфаты Al, Pb и Ca начинают выпадать из растворов раньше, чем сульфаты Cu и Zn. В растворе формы металлов и их соотношения остаются практически теми же, что и в начале дренажа.

4.3. Дренаж Комсомольского озера

В дренаже Комсомольского озера основными загрязняющими элементами являются мышьяк и сурьма [Гаськова и др., 2000].

Химическая очистка дренирующих растворов проводится железным купоросом $\text{Fe}(\text{SO})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, при ней идет нейтрализация свободных цианидов путем комплексообразования с Fe. В слабощелочных растворах это приводит к формированию берлинской лазури или берлинской белизны $[\text{Fe}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$. Эти соединения относительно устойчивы, но со временем гидролизуются под действием солнечного света с образованием нерастворимого гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Те же самые реакции могут быть представлены для тяжелых металлов. Частичное осаждение MeSO_4 и $\text{Me}(\text{OH})_2$ также возможно в эту стадию. Наиболее интересный вопрос – поведение мышьяка и сурьмы. Вследствие большого количества гидроокиси железа, образующейся при нейтрализации, сорбция мышьяка и сурьмы на гидроксидах железа приводит к уменьшению их концентраций в растворах. Роль гидроксидов железа наиболее ярко проявляется при сравнении состава вод озера и отстойника (см. табл. 4.7).

Многими исследователями показано, что в цикличности мышьяка в водных системах центральную роль играет поведение железа [Balistriery et al., 1994; Brown et al., 1999; Bodehan et al., 2004; Mihaljevic et al., 2004]. В частности, в работе [Belzile, Tessier, 1990] распределение мышьяка между гидроксидами железа окисленных осадков и ассоциирующих поровых и поверхностных вод было исследовано для пяти озер. Профили распределения валовых концентраций мышьяка и железа в растворе выявили следующую закономерность: в каждом существует хорошо выраженный пик в поровых водах ниже поверхности осадки–вода. Авторы объясняют удаление As с помощью модели поверхностного комплексообразования на гидроксидах Fe, используя теорию и базу данных Дж.Б. Дэвиса с соавт. [Davis et al., 1978, 1998]. При смене окислительных условий на восстановительные в условиях захороненных осадков происходит неизбежная десорбция оксиформ As(V) с поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Наши данные показывают то же соотношение: в растворе из отстойника обнаружено 35 мкг/л As, а в иловых растворах осадков – 130 мкг/л. При этом сорбция Sb на гидроксидах Fe менее активна, по крайней мере при измеренных pH 7.68. Значительная часть сурьмы остается в растворенном виде. Это подтверждается анализами воды из дренажной скважины сразу после отстаивания основной части осадков, где концентрация Sb не снижается (2200 мкг/л). Что касается тяжелых металлов, то следует заметить, что Cu, Pb, Ag, Cd и Zn всегда осаждаются железистыми охрами в слабощелочных растворах, в отличие от As, Sb, V и Mo, подвижных в растворе при высоких pH [Bowel, Bruce, 1995].

Таким образом, если As в какой-то степени осаждается в процессе химической очистки растворов, то Sb остается подвижным элементом, ее содержания достигают 2.5 мг/л в дренажном ручье, втекающем в р. Воскресенка (табл. 4.9). Тяжелые металлы, так же как и As, довольно эффективно осаждаются из поверхностной воды. Но в поровой воде дренажа установлены весьма контрастные содержания растворенных форм элементов: в самом отстойнике содержания As и Sb колеблются в пределах 65–130 и 250–1600 мкг/л соответственно, а в поровых водах дренажа – в пределах 10–350 и 20–2500 мкг/л. Как можно заметить, и в поверхностной

Таблица 4.9

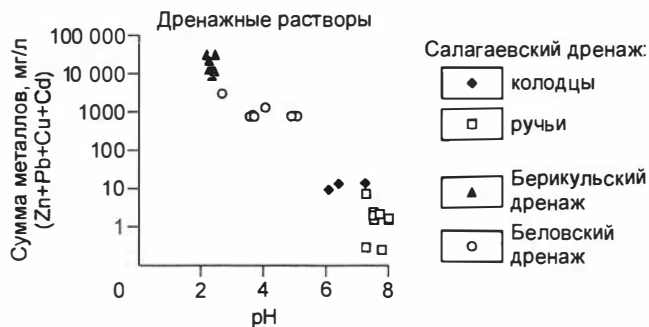
**Содержания элементов в поверхностных и поровых водах дренажа
из Комсомольского озера, мкг/л**

Проба	As	Sb	Zn	Cu
Дренаж из гидроотвала в отстойник				
Б-11	23	2200	90	13
Вода из отстойника после нейтрализации				
Б-10	30	2000	60	13
Поровая вода из донных осадков отстойника				
В-12	130	400	20	50
ДОЗ-98	95	1580	80	140
ДОЗ-1/98	75	1500	430	180
ДО1-1/98	110	250	430	80
ДО1-2/98	65	250	480	270
Дренирующий ручей				
В-11	23	2200	90	13
Поровая вода дренажа				
БДО-6/97	350	2500	370	430
ДД-2/98	10	25	250	90
ДД-1/98	10	20	70	130

воде дренажа, и в поровых растворах содержания As и Sb в среднем ниже, но более высоки максимальные концентрации и шире размах в значениях, что свидетельствует об активных процессах перераспределения этих элементов, происходящих именно в дренажном ручье.

На основе изучения различного дренажа можно провести типизацию дренажных растворов. Среди дренирующих потоков выделены два крайних типа техногенных вод. Первый – это околонейтральные до слабощелочных низкоминерализованные растворы, имеющие сравнительно невысокий, но устойчивый на значительных расстояниях уровень металлов, объяснимый близостью физико-химических параметров техногенных потоков и речных вод. Такие потоки характерны для дренажа техногенных озер: Салагаевского, Дюкова [Бортникова и др., 2003], Комсомольского (рис. 4.8). На диаграмме они образуют довольно компактную группу точек, отражающих составы растворов с вариациями значений рН 7.0–8.2, суммарное содержание металлов не поднимается выше 10 мг/л. Основной источник этих потоков – вода техногенных озер, а время контакта с твердым веществом отходов невелико, вследствие чего рН, если и понижается, то незначительно, и уровень металлов в растворе, определяемый сохранностью сульфидов, не высок. Физико-химические условия в растворах и их основной ионный состав обуславливают и химические формы миграции металлов. Хотя основную долю цинка и кадмия в растворе составляют их аква-ионы, все же немалая часть присутствует в виде комплексов – карбонатных, гидрокарбонатных, сульфатных. Следует помнить, что из всех металлов кадмий образует максимальную долю аква-ионов в растворе. Подавляющая часть свинца (более 90 %) образует карбонатные и гидрокарбонатные комплексы.

Рис. 4.8. Зависимость рН– Σ металлов в растворе для дренажных потоков различного происхождения.



Этот момент важен, поскольку свинец выпадает в донный осадок при смешении техногенных и природных вод в первую очередь.

Медь и железо находятся преимущественно в виде гидроксокомплексов. Насыщение в растворах ручьев может наступать по отношению к железистым соединениям либо к карбонатам. Обильное выпадение гидроксидов железа создает условия для интенсивной сорбции металлов и осаждения их из воды в виде обменных форм (способных к повторному переходу в раствор). В целом концентрации металлов могут оставаться стабильными на значительных расстояниях от впадения дренажа в природные реки.

Второй тип техногенных вод – высокоминерализованный кислый дренаж. Такие растворы формируются в высокосульфидных отходах, складированных в виде насыпных отвалов и вследствие этого легко доступных окисляющим агентам. При взаимодействии сезонных осадков с уже окисленным и сильно преобразованным веществом в раствор переходят многие компоненты, в том числе и тяжелые металлы. Высокая минерализация поровых вод насыпных отвалов неизбежно ведет к формированию агрессивных дренажных потоков, наследующих все параметры состава поровых вод. Сочетание ультракислой среды и высокой концентрации сульфат-иона обуславливает низкую долю аква-ионов цинка и кадмия, даже для кадмия она не превышает 50 %. На первое место выходят сульфатные комплексы, в том числе и для свинца. В дренажных потоках растворы близконасыщены к железистым соединениям и некоторым медным фазам, а при попадании в нейтрализующий отстойник могут в обилии выпадать Al, Fe, Ca фазы. Активный процесс сорбции или соосаждения ведет к удалению значительной части металлов из воды и депонированию их в донный осадок вплоть до накопления промышленно значимых концентраций. Между названными крайними типами дренажных потоков на диаграмме рН– Σ металлов в растворе могут располагаться точки, соответствующие различным составам растворов, формирование которых находится в прямой зависимости от вещественного состава отходов, морфологического типа складирования, внешних условий.

Глава 5

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

5.1. Определение закономерностей распределения металлов в техногенных телах

Методология эксперимента подробно описана в гл. 2. Напомним, что гомогенизированное вещество донного осадка Комсомольского хранилища было на продолжительное время помещено в пластиковые бутылки для последующего описания возникающей зональности. В конце эксперимента были получены колонки высотой ~60 см, над ними находился слой воды ~15 см, состав которой отражал результаты окислительного растворения твердого вещества. В верхней части колонки В-4 сформировалась отчетливо видимая зональность материала, выраженная в появлении интенсивно ожелезненного микрослоя В-4/1 рыжего цвета мощностью 2–3 мм и чуть менее ожелезненного слоя В-4/2 бурого цвета. Эти слои появляются за счет окисления сульфидов и формируют геохимический барьер. Весь остальной материал представлял собой однородную серую массу. В колонке В-9 ожелезненные слои отсутствовали, отмечалось, наоборот, легкое осветление верхней части, которое мы связываем с вымыванием свежими растворами (дистиллированной водой) вещества из осадков, которые находились в равновесии с естественной средой техногенного озера.

Послойные содержания микрокомпонентов и железа в двух экспериментальных колонках и концентрации в растворах над твердым веществом показаны на рис. 5.1. Отметим, что картина перераспределения элементов в твердой фазе для двух колонок различна, а состав поверхностных растворов соответствует воде озера, за исключением As и Fe, концентрации которых гораздо выше.

Поскольку *мышьяк и железо* тесно связаны в геохимических ассоциациях, есть смысл рассматривать закономерности их перераспределения совместно. Содержание железа в колонках донного осадка составляют 11.5 ± 0.7 %. Его распределение довольно равномерно, но слегка изменяется в верхнем слое (в В-4 на 1.17 %, в В-9 на 1.42 %), что приводит к концентрациям его в растворе соответственно <200 и 846 мкг/л. Очевидно, что самый верхний слой осадка и является основным регулятором обмена металлами между твердым веществом и раствором. Основная закономерность в распределении мышьяка заключается в интенсивном переходе его в раствор в колонке В-9 (обеднение верхнего слоя осадка и высокое содержание в растворе, достигающее 5253 мкг/л), в отличие от колонки В-4, где, несмотря на стабильное повышение содержаний мышьяка к верхним слоям, его концентрация в растворе более чем на порядок ниже (445 мкг/л). По нашему мне-

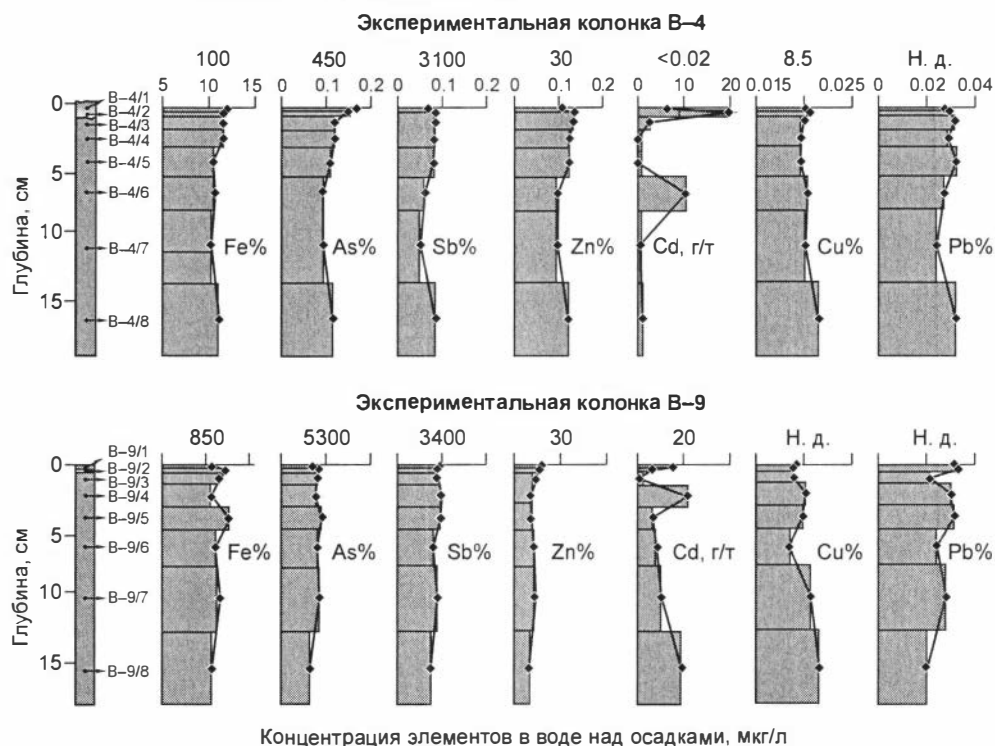


Рис. 5.1. Распределение элементов по вертикали в донном осадке Комсомольского техногенного озера (по данным лабораторного эксперимента).

нию, это может быть связано с изменением форм мышьяка в донном осадке, когда многоступенчатые циклы осаждения–растворения его соединений, сорбированных и усвоенных биотой форм могут приводить к повышению мобильности этого элемента. Позже это предположение подтвердилось данными ступенчатого выщелачивания, показавшими увеличение доли легкоподвижных форм мышьяка (до 5%), переходящих в слабокислую вытяжку из донных осадков удаленных от пульпопровода частей техногенного озера [Бортникова и др., 2003]. Концентрации растворенного железа по сравнению с его содержаниями в твердом веществе гораздо ниже, чем тот же показатель для мышьяка. Для количественного сравнения использовались коэффициенты распределения, равные отношению Fe/As в растворах и донном осадке (его верхнем слое, наиболее активно взаимодействующем с раствором). Для растворов они равны 0.45–0.16, а для твердых фаз 20.84–49.97. Формирование низких отношений Fe/As в растворе с $pH \sim 8$ обусловлено подвижностью As в форме $HA_2O_4^{2-}$ и устойчивостью железа в виде (гидр)оксидов.

Концентрация сурьмы в изученных растворах отличается удивительным постоянством, незначительно колеблясь около 3.6 мг/л в воде озера и 3.25 ± 0.15 мг/л в растворе над экспериментальными колонками. Напомним, что растворимость Sb_2O_3 , по данным Б.В. Некрасова [1973], составляет $\sim 3 \pm 10^{-5}$ моль/л, или

3.65 мг/л. Очевидно, концентрации сурьмы в растворе могут контролироваться растворимостью подобного вторичного оксида. Однако вопрос об ее окислительном состоянии в растворе (III или V) до сих пор остается открытым, подробно он рассмотрен нами ранее [Gaskova et al., 1997]. В современной научной литературе нет единства взглядов на эту проблему. Например, в работе [Mok, Wai, 1990] показано, что в водах р. Кер-д'Ален (США, штат Айдахо) при существенных вариациях в соотношении As(III) и As(V) сурьма стабильно находится в пятивалентной форме. В статье [Takayanagi, Cossa, 1997], наоборот, утверждается, что даже в поверхностных водах оз. Павин в Центральной Франции сурьма присутствует в виде равных количеств Sb(III) и Sb(V).

Кривая распределения сурьмы в верхних частях колонок донных отложений, подвергнутых лабораторному выщелачиванию, имеет обратный характер по сравнению с мышьяком, а в нижних – прямую корреляцию. Естественно предположить, что содержания мышьяка и сурьмы в самых верхних частях определяются интенсивностью процессов взаимодействия воды с твердым веществом донного осадка, а в нижних – отражают особенности первоначальных содержаний этих элементов в твердом материале донных осадков.

Концентрации в растворе *тяжелых металлов* (Cu, Zn, Cd, Ag, Pb) довольно низки, что находится в соответствии с составом воды озера. Однако распределение металлов в твердой фазе показывает, что принципиально важными моментами при формировании зональности в колонке В-4 являются повышение содержания цинка и кадмия кверху до слоя В-4/2 и относительное обеднение на границе “вода–осадок” (слой В-4/1); свинец и медь распределены равномерно. В колонке В-9 обеднения верхнего слоя металлами нет, наблюдается устойчивое повышение содержаний цинка и кадмия и значительно больший разброс содержаний свинца и меди. Возможно, такая разница в распределении металлов в двух колонках обусловлена разным состоянием вещества донного осадка. Если в пробе В-4 он представляет собой главным образом тонкую фракцию пульпы, где перераспределение металлов происходит за счет растворения содержащихся в ней сульфидов и их переложения путем сорбции на глинистых частицах и гидроокислах железа, то проба В-9 является именно донным осадком, и распределение металлов в колонке отражает закономерности их трансформации под действием современного диагенеза.

Как показали расчеты по программе WATEQ4F, распределения металлов и мышьяка по формам в растворе весьма незначительно отличаются от таковых для хвостохранилища, поэтому мы их не приводим. Отметим только, что для Fe(III) и Cu(II) основной вклад в растворимость вносят их гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, для Zn и Cd такую роль играют гидратированные катионы, а для Pb – карбонатный комплекс PbCO_3^0 . Выяснение форм нахождения микрокомпонентов в растворе важно как для экологических оценок (известно, что незакомплексованные формы гораздо более токсичны), так и для дальнейшей интерпретации их способности к адсорбции. Поверхностные растворы оказались очень близки к насыщению по отношению к оксидам и гидроксидам тяжелых металлов, а также кальциту, гипсу и флюориту. Вполне вероятно, что в придонных частях озера именно растворимостью этих фаз и контролируются концентрации компонентов в растворе.

Таблица 5.1

Индексы насыщения железистых и мышьяковых соединений

Колонка	Твердая фаза	log ИН
В-4	Fe(OH) ₃	1.14
	FeOОН	7.03
	Fe ₂ O ₃	16.07
	FeAsO ₄ · H ₂ O	-7.09
В-9	Fe(OH) ₃	2.77
	FeOОН	8.66
	Fe ₂ O ₃	19.32
	FeAsO ₄ · H ₂ O	-4.42

Растворы в колонке В-4 являются пересыщенными по отношению к различным железистым фазам (табл. 5.1), но даже при концентрациях мышьяка 5300 мкг/л в растворе над колонкой В-9 образование скородита (FeAsO₄ · 2H₂O) маловероятно, поскольку расчетный log ИН его равен -4.42 (концентрация железа 846 мкг/л). По-видимому, это отражает неравновесное состояние системы; наличие таких количеств растворенного железа обусловлено незавершенностью многоступенчатого процесса выпадения вторичных его (гидр)оксидов. В то же время расчеты свидетельствуют о вероятности появления в растворе арсенатных комплексов Fe(AsO₄)₂³⁻, которые вносят незначительный вклад в баланс растворенных форм мышьяка, но способствуют удержанию в растворе Fe.

Мышьяк в растворе над слоем гидроксидов железа находится на уровне ПДК (колонка В-4) и переходит в раствор при освещении верхнего слоя в колонке В-9, не достигая содержаний, достаточных для образования собственных фаз. Это показывает, что основным контролирующим его поведение фактором является адсорбция на (гидр)оксидах железа и глинистой фракции.

В заключение еще раз подчеркнем, что на основании данных экспериментов установлено, что воды с рН 8.1 ± 0.3 сдерживают миграцию тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb), однако могут способствовать высокой подвижности As и Sb в этих условиях. Мышьяк в стабильных условиях образует комплексы на поверхности взвеси (гидр)оксидов Fe(III) или соосаждается с ними по механизму образования твердых растворов, как естественным образом в гидроотвале, так и с помощью введения избытка железного купороса в очистных сооружениях. К сожалению, осадки нестабильны и при поступлении свежих растворов (аварийное затопление в паводки), и при снижении окислительного потенциала (глубокие поровые воды шурфов и иловые воды донных отложений). Сурьма вообще относится к элементам, поведение которых может быть названо консервативным, т. е. она в любом случае стремится остаться в растворе. Ошибочное мнение о ее несущественном влиянии в силу использования микроколичеств в производственном процессе извлечения золота приводит к долговременному заражению воды р. Воскресенка. Авторы обоснованно считают, что необходим контроль содержаний сурьмы в сточных водах предприятия, во всей системе очистки вплоть до попадания в реку.

В настоящее время на заводе планируется доизвлечение золота из Бериккульских кеков цианирования, отличающихся высоким содержанием мышьяка. Очевидна необходимость восстановления очистных сооружений и осаждения мышьяка железным купоросом (семиводным сульфатом железа) на последнем этапе (в пруду-отстойнике), поскольку избыток его дает хорошие результаты (см. табл. 4.9, проба Б-10). Кроме того, результаты минералогических исследований в осушенной части и расчеты индексов насыщения вод гидроотвала во время резкого падения

его уровня и возрастания концентраций сурьмы позволяют надеяться на ее осаждение в виде сульфоантимонатов железа (и кальция), опять же при избытке $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. К сожалению, совершенно открытым, в отличие от мышьяка [Whiting, 1992] и тяжелых металлов [Zhu, 2002], остается вопрос о возможности образования и пределах устойчивости твердых растворов антимонатов с гидроксидами Fe(III) или процессов соосаждения Sb этими же гидроксидами.

5.2. Экспериментальное моделирование выщелачивания рассеянных элементов из отходов обогащения Co-Ni-арсенидных руд

По данным сотрудников Тувинского ИКОПР, проводивших опробование еще в 1995 г., “из 13 металлов типоморфного комплекса месторождения Хову-Аксы, которые могут образовывать токсичные соединения (Bi, Fe, Cd, Co, Cu, As, Mo, Ni, Hg, Pb, Sb, Sr, F), превышение ПДК установлено только для мышьяка, но оно достигает 120–250 крат”. Это определило актуальность дальнейших экспериментальных исследований, для которых были отобраны образцы из не подвергавшихся рекультивации карт захоронения 4 и 5 хвостохранилища комбината “Тувакобальт” (см. рис. 2.6).

Цель работы состояла в экспериментальном определении степени подвижности нормируемых рассеянных элементов в отходах обогащения арсенидных Co-Ni руд при взаимодействии с различными типами природных вод и захороненных технологических растворов, чтобы с достаточной степенью достоверности сделать прогнозные оценки их влияния на окружающую среду [Гаськова и др., 2000б; Gaskova et al., 2003].

Выше было показано, что сформировавшийся в результате длительного хранения хвостов обогащения тип поровых вод может быть охарактеризован как магниально-кальциевый с повышенными содержаниями NH_4^+ , нитратно-гидрокарбонатный с резко варьирующими содержаниями хлоридов. В табл. 5.2 приведены

Таблица 5.2

Концентрации элементов в поровой воде и водной вытяжке и ионный состав поровых вод

Элемент	Концентрация, мг/л				Ион	Концентрация, ммол/л	
	Поровая вода		Водная вытяжка			К4ШЗ-4	К5П-1
	К4ШЗ-4	К5П-1	К4ШЗ-4	К5П-1			
As	2.2	2.6	5.5	19.0	NH_4^+	8.3	Н.о.
Co	0.41	0.10	0.05	0.12	$\text{Ca} + \text{Mg}^{2+}$	72	124
Ni	0.06	0.11	0.02	0.07	K^+	1.8	Н.д.
Cu	0.35	0.53	0.27	0.21	HCO_3^-	9.1	13
Fe	0.06	0.09	0.14	1.32	Cl^-	26	1.5
Mn	Н.д.	Н.д.	0.04	0.01	NO_3^-	12	93
Zn	0.08	0.24	0.09	0.1	SO_4^{2-}	10	36

Примечание. К4ШЗ-4 – рН 7.76; К5П-1 – рН 8.04.

Таблица 5.3

Силикатный состав образцов, %

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ППП.	Сумма
К4ШЗ-4	33.99	7.73	9.27	9.66	18.52	<0.3	1.3	17.7	99.16
К5П-1	41.55	8.04	10.09	5.77	18.48	0.7	1.5	12.3	99.42

Примечание. В обоих образцах равные количества элементов: TiO₂ – 0.36 %, MnO – 0.31, P₂O₅ – 0.25, BaO – 0.03 %.

данные только для образцов, выщелачивание которых изучалось экспериментально. Кроме того, на первом этапе лабораторных исследований определялись микроэлементы в водных вытяжках для контроля присутствия водорастворимых форм: 10 г вещества заливали 50 мл дистиллята (вода/порода = 5/1) и выщелачивали в шейкере 2.5 ч. Повышенные содержания мышьяка и железа в водной вытяжке по сравнению с поровыми водами указывают на присутствие водорастворимых соединений этих элементов в складированных отходах.

Силикатный анализ проб, отобранных для эксперимента, приведен в табл. 5.3. Визуально это глинистый материал серого цвета в силу его измельчения в производственном процессе до размеров <0.1 мм и преимущественно карбонатно-силикатного состава. В качестве предварительной подготовки проводились только высушивание пробы до постоянного веса и гомогенизация в фарфоровой ступке. Затем брались навески. Нужно отметить, что выяснение форм нахождения рассеянных элементов и диагностика их минералов в отходах гидрометаллургического передела традиционными минералогическими методами представляет большие трудности, связанные с чрезвычайно тонкодисперсным характером выделений. С достаточной долей достоверности определены кварц (40 %), кальцит и доломит (вместе около 25 %), вторичный гипс (<5 %). В небольшом количестве присутствуют хлорит, иллит и (гидр)оксиды Fe. Рентгеноструктурный анализ и сканирующий микроскоп позволили диагностировать в образце К4ШЗ-4 эритрин, аннабергит и плохо кристаллизованные фазы сложного состава, содержащие Ca, Mg, Fe, Co, Ni и As. В образце К5П-1, отобранном практически с поверхности, наоборот, обнаружена фаза без мышьяка и с исчезающе малым количеством железа. Предположительно, это гетерогенит (Co,Ni,Cu)O · 2Co₂O₃ · 4H₂O. Элементный анализ образцов приведен в табл. 5.4.

Для оценки степени влияния природных и сформировавшихся техногенных вод на выщелачивание и перевод в подвижное состояние токсичных элементов были выбраны растворы следующего состава.

1. Дистиллированная вода, как модель нейтральных слабоминерализованных грунтовых вод.

2. Слабокислые нитратные воды с pH 3.0 (0.001M HNO₃). Во-первых, предполагалось, что гидролиз NH₃, происходящий при попадании аммиаксодержащих стоков в грунтовые и поверхностные воды, протекает вследствие нитрификации аммония в зоне аэрации природно-техногенных вод по реакциям:

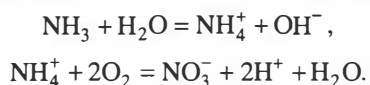


Таблица 5.4

Содержания металлов в исследованных образцах, г/т

Образец	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd	Sb	As
К4ШЗ-4	880	880	550	290	47	0.3	56	23 000
К5П-1	470	550	500	610	3.9	1.3	Н. о.	11 700

Во-вторых, известно, что вблизи действующих горно-металлургических предприятий атмосферные осадки характеризуются повышенной кислотностью, их pH которых составляет от 3 до 5 [Макаров, Макаров, 1999]. Важная, хотя и малоизученная роль кислородных соединений азота в процессах гипергенеза показана Т.И. Маркович [1999].

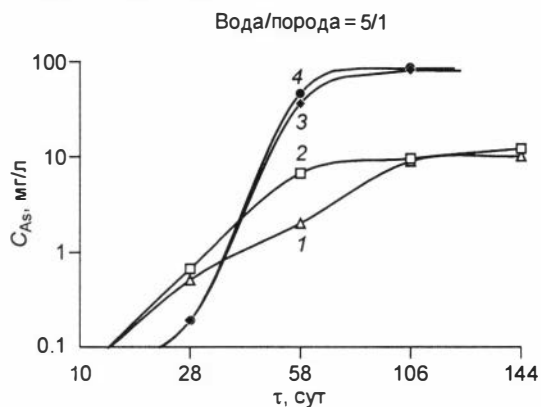
3. Слабощелочные аммиачные воды с pH 7.9. В околонеutralных водах катион NH_4^+ термодинамически устойчив при $E_h < 250$ мВ и в рассматриваемых условиях должен быть полностью окислен. Однако обнаруженные в отдельных случаях концентрации его до 30 мг-экв/л свидетельствуют либо о кинетической заторможенности реакции, либо о дополнительном источнике аммонификации вод (например, с помощью микроорганизмов). Соединения аммония с ведущими анионами рассматриваемых природных вод имеют высокую растворимость (NH_4HCO_3 – 210 г/кг, NH_4Cl – 372, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 754 г/кг) и поэтому не могут лимитировать в них концентрации NH_4^+ [Лурье, 1967]. Для экспериментов использовался раствор NH_4HCO_3 с концентрацией 1 г/л, наиболее близко соответствующий рассматриваемому типу вод. Отметим, что аммоний является высокотоксичным компонентом природных вод и его ПДК по стандартам ВОЗ составляет 0.1 мг/л, тогда как ПДК для NO_3 – 45 мг/л.

4. Технологический раствор выщелачивания – 10 %-й NH_3 . Концентрация приближена к реально используемой при гидрометаллургическом переделе с целью выявить последствия влияния возможных аварийных сбросов на качество природных вод.

Первый тип экспериментов состоял в моделировании взаимодействия “вода–порода” в статичных условиях, т. е. при заданном их отношении, поддерживающемся добавлением раствора после отбора очередной пробы. Для этого использовались стеклянные круглодонные литровые колбы, куда помещалась навеска 100 и 150 г и соответственно 500 и 750 мл раствора (вода/порода = 5/1). Идентичность выбранных параметров предполагала оценку точности эксперимента. Перемешивание проводили вручную ежедневно. После взмучивания пробы и последующего осаждения наблюдалось четкое фракционирование вещества по цвету и гранулометрии, светлая глинистая фракция составляла ~20–40 %. Длительность экспериментов 106–144 сут.

Второй тип экспериментов проводился в проточных реакторах, характеризующихся в зарубежной литературе как “a single pass continuous flow system”. Цель – выявить роль возрастающего отношения вода/порода в контроле переноса и отложения микрокомпонентов твердой фазы поверхностными дренирующими водами. И использованные реакторы представляли собой стеклянные цилиндры объемом 50 см³, куда помещался фильтр-заглушка и навеска образца 35 г. Раствор

Рис. 5.2. Изменение концентрации As при выщелачивании образца К5П-1: дистиллированной водой (1, 2) и растворами 10 %-й NH_4OH (3, 4) в стационарных условиях.



подавался перманентно со скоростью 25 мл/сут. Длительность экспериментов 33–57 сут. В проточном реакторе вещество остается однородным, без видимого присутствия зон осветления или цементации;

прекращения процесса фильтрации за счет образования коллоидов не происходит.

В растворах выщелачивания содержания As, Co, Ni, Cu, Fe определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии (достоверный уровень обнаружения As – 5 мг/л, тяжелых металлов – 0,05 мг/л), pH и Eh измеряли аниономером “Анион 410 В” фирмы “Инфраспак-аналит”.

На рис. 5.2 показана кинетическая зависимость выщелачивания мышьяка из образца К5П-1 при взаимодействии с дистиллированной водой (1, 2) и 10 %-й NH_4OH (3, 4). В первом случае pH растворов установился через 10 дней на величине 8.4 ± 0.1 (при исходном pH 6.35) и поддерживался до конца экспериментов. Мышьяк был отмечен в слабощелочном растворе уже на 28 сут, а по истечении 144 сут его концентрации составляли 10 ± 2 мг/л, что в 200 раз превышает ПДК для питьевых вод. Концентрации кобальта и никеля остались ниже уровня определения ААС (<0.05 мг/л), хотя следы кобальта присутствовали в растворах на 58, 80 и 106 сут. Во втором случае измеренный в конце эксперимента pH составлял 10.9 ± 0.1 , что, конечно, свидетельствует об улетучивании значительной части NH_3 либо сорбции NH_4^+ , поскольку даже его одномолярный раствор (3.5 %) должен иметь pH 12. В этих растворах установлены чрезвычайно высокие концентрации As – 81–85 мг/л. В конце эксперимента количества Co в растворе составляли 5.0–9.7 мг/л, а Ni – 8.4–15.7 мг/л за счет образования устойчивых аммиачных (или аммиачно-арсенатных) комплексов. Расчет показал, что если содержание мышьяка в исходной твердой пробе 1.17 %, т. е. 1.17 г в колбе 3 и 1.76 г в колбе 4, а в раствор перешло $42.5 \cdot 10^{-3}$ и $60.8 \cdot 10^{-3}$ г соответственно, то это составляет всего 3.6 и 3.4 % от исходного количества.

Изменение концентраций мышьяка в фильтратах выщелачивания того же образца раствором 0.001M HNO_3 в зависимости от времени и возрастания отношения вода/порода (макс. = 23.3) показано на рис. 5.3; аппроксимирующая кривая проведена с величиной достоверности $R^2 = 0.9$. За исключением первой порции раствора (25 мл), pH поддерживается равным 8.3 ± 0.3 . Концентрации As в растворах постепенно возрастают от 0.7 мг/л через 1 сут до 16 мг/л на 14 сутки (вода/порода = 10) и затем варьируют в пределах ± 1 мг/л, т. е. состояние системы может быть определено как стационарное. Следующим скачком, предполагающим разрушение этого квазиравновесного состояния, должно явиться растворение карбона-

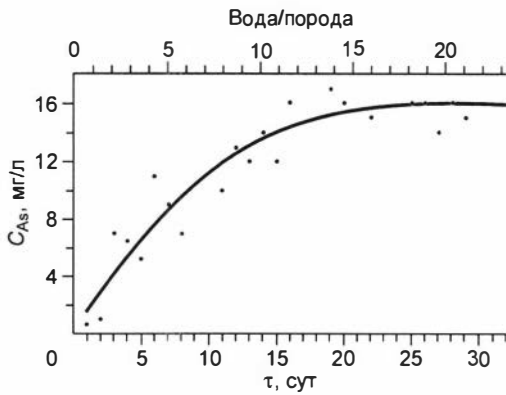


Рис. 5.3. Изменение концентрации мышьяка в растворе 0,001М HNO₃ при выщелачивании образца К5П-1 в проточном реакторе.

было рассчитано, что в раствор за 33 сут перешло 10.6 мг As, т. е. 2.6 % от имеющегося в образце К5П-1. Только в первые сутки были определены значимые концентрации Си (0.3 мг/л) и Со (до 0.96 мг/л) в растворах выщелачивания, которые в дальнейшем падают ниже уровня определения ААС.

На рис. 5.4 приведены результаты взаимодействия твердого вещества из карты 4 Хову-Аксинских хранилищ (К4ШЗ-4) с раствором NH₄HCO₃ (рН_{исх} 7.9). Щелочные растворы с рН 9.1 ± 0.2 имеют окислительно-восстановительный потенциал 0.11 < Eh < 0.37 со средним значением 0.115 В, что свидетельствует о возможном присутствии недоокисленных форм азота в растворах. Азот практически не имеет Eh–рН ограничений для миграции, накапливаясь то в одних, то в других формах, но соотношения его разновалентных форм не могут быть использованы в качестве индикаторных для природных вод вследствие кинетической заторможенности редокс-реакций [Крайнов и др., 1995].

Уже на третьи сутки концентрация мышьяка в растворах имела значимую величину >5 мг/л и постепенно возрастала до ~20 мг/л в течение 50 сут (вода/порода > 35). Весьма неожиданным оказался резкий скачок концентраций до 43 мг/л на 52 сут, который с небольшими вариациями держался до конца эксперимента, т. е. еще 6 сут. Он маркирует переход системы в другое устойчивое состояние, возможно, характеризующееся устойчивостью более растворимых мышьяковых фаз. Расчеты показали, что в раствор за 57 сут перешло 37.45 мг As, т. е. 4.3 % от имеющегося в образце К4ШЗ-4. Концентрации Со и Ni в растворах остались ниже уровня определения ААС.

Сравнительная скорость выщелачивания мышьяка из образцов К5П-1 и К4ШЗ-4 предварительно (без

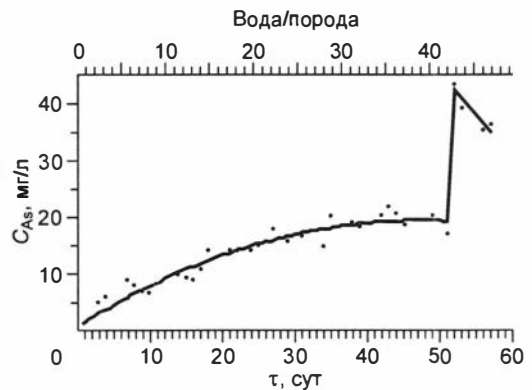


Рис. 5.4. Изменение концентрации мышьяка в растворах NH₄HCO₃ (1 г/л) при выщелачивании образца К4ШЗ-4 в проточном реакторе.

учета геометрической площади поверхности) оценивалась по формуле:

$$v_{As} = C_{As}M / m_{As} \cdot \tau,$$

где C_{As} – суммарная концентрация As в растворе; M – масса образца; m_{As} – количество As в образце; τ – суммарная длительность опыта (сут).

Минимальная скорость выноса мышьяка из хвостов гидрометаллургического передела наблюдалась при их выщелачивании дистиллированной водой, максимальная – при взаимодействии с кислотой. По сравнению с кислыми растворами, в щелочных фильтрах мышьяк накапливается медленнее, но количественно достигает больших концентраций.

Главное геохимическое следствие из экспериментов – высокая мобильность мышьяка в рассматриваемых условиях, в отличие от металлов (Co, Ni, Cu), выносу которых препятствует естественный карбонатный барьер из вмещающего оборудование жильного материала, и непригодность магниально-арсенатных солей для длительного хранения. Не только концентрации мышьяка в растворе, но и магния (до 150 мг/л) подтверждают этот факт. Скорость формирования стационарной системы зависит от типа взаимодействующих растворов.

Поскольку хвостохранилище расположено в климатических условиях, отличающихся длительными периодами отрицательных температур, была проведена серия экспериментов с чередующимися циклами замораживания–размораживания. Состав растворов, отношение вода/порода были выбраны прежними. Результаты опытов показаны в табл. 5.5. Оказалось, что только после первого и второго размораживания мышьяк переходит в раствор, далее его содержание ниже уровня определения. Концентрации кальция в воде и кислом растворе приблизительно одинаковы и минимальны в щелочном растворе, причем в пятом и шестом цикле падают до значений меньше 2 мг/л. Магний наиболее интенсивно переходит в щелочные растворы и слабее всего (но тем не менее это 70 мг/л) в воду, его поведение соответствует поведению для мышьяка в вышеописанных экспериментах. Напомним, что мышьяк захоранивали в виде магниально-арсенатных солей. Отсутствие мышьяка в растворах мы объясняем его сорбцией твердой фазой при повторных замораживаниях в процессе, который известен как самоочистка растворов при их разделении на жидкую фазу и лед.

Таблица 5.5

Концентрации компонентов в растворе в течение циклов замораживания–размораживания, мг/л

Число замораживаний	Дистиллят			0.001M HNO ₃			1 г/л NH ₄ HCO ₃		
	As	Ca	Mg	As	Ca	Mg	As	Ca	Mg
1	5	24	78	10	38	90	8	7.9	97
2	<3	33	72	6	44	120	7	8.3	190
3	<3	36	80	<3	38	106	<3	3.7	164
4	<3	32	74	<3	36	80	<3	4.0	130
5	<3	24	72	<3	31	90	<3	1.4	114
6	<3	26	75	<3	27	77	<3	1.9	150

Таблица 5.6

Растворимость кальцита и мышьяксодержащих фаз, рассчитанная с помощью пакета программ HCh [Шваров, 1999], мг/л

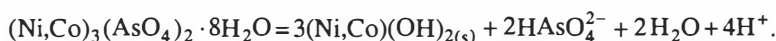
Твердая фаза	log P _{O₂}	log P _{CO₂}	pH	Ca (Mg)	As (Fe)	Co	Ni
Кальцит	-0.7	-3.5	8.3	20.8			
Кальцит + NH ₄ HCO ₃ (г/л)*	-73.2	-3.5	9.1	0.8			
Скородит + Fe(OH) ₃	-0.7	-3.5	3.2		5.4 (0.1)		
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 4H ₂ O	-17		10.7	37.3	46.6		
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 4H ₂ O + CaCO ₃	-0.7	-3.5	7.7	602.0	1144.8		
Mg ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O + Mg(OH) ₂ *	-28		9.4	(212.9)	650.3		
Mg ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O + CaCO ₃	-0.7	-3.5	7.4	(2623.5)	7215.7		
Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O + Co(OH) ₂ *	-20		8.6		3.2	2.7	
Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	-0.7	-3.5	7.41		7.3	8.7	
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O + Ni(OH) ₂ *	-20		8.0		22.0		17.5
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	-0.7	-3.5	7.8		19.5		22.9

* Закрытая система.

Некоторое подтверждение высказанной гипотезе найдено в работе А.М. Плюнина [2001]. При изучении влияния процесса криогенеза он замораживал илистую фракцию продуктов разрушения рудного тела малосульфидного золоторудного месторождения. Золото переходило в раствор только после первого взаимодействия с талой водой.

Термодинамическими расчетами зафиксирована недосыщенность поровых вод, водных вытяжек и экспериментальных растворов по отношению ко всем минералам As, что должно приводить к их растворению.

Показано, что взаимодействие с водами, содержащими атмосферный CO₂, а тем более бикарбонат-ион, появляющийся при растворении кальцита, неизбежно инициирует протекание реакций инконгруэнтного растворения техногенных арсенатов с переходом в раствор HAsO₄²⁻ и Mg²⁺, а при повышении pH могут появляться Mg(OH)_{2(тв)} и Ca₃(AsO₄)₂ · 4H₂O, последний также разлагается по действием углекислоты. Тяжелые металлы фиксируются в твердой фазе в виде гидроокисных соединений (табл. 5.6):



О долговременной устойчивости четырехводного арсената кальция, только бездоступа атмосферной углекислоты, писал Р. Робинс [Robins, 1992]. Принципиально различное поведение мышьяка и тяжелых металлов в поровых водах хвостохранилищ подтверждается исследованиями Д. Лангмюра [Langmuir, 1999].

Подводя итог, необходимо сказать, что результаты экспериментов наглядно свидетельствуют о начале преобразования техногенных отходов в лабораторных

условиях за время, исчисляемое сутками. Это означает, что при химическом выветривании вещества хвостохранилищ в условиях контакта с атмосферой уже в обозримом будущем последствия для окружающей среды могут быть весьма неблагоприятными, тем более с учетом возможных паводковых явлений. Суммарные изменения в химии растворов выщелачивания должны быть отнесены к комбинации процессов сорбции–десорбции, растворения первичных минералов и осаждения вторичных фаз.

Полученные данные позволяют оценить геохимическую ситуацию, а следовательно, охарактеризовать типоморфный набор компонентов, который будет формироваться в загрязненных водах вокруг хвостохранилищ комбината.

Еще раз подчеркнем, что формирование геохимического типа техногенных вод с повышенным содержанием нормируемых элементов определяется не только составом сбрасываемых загрязненных стоков, но и влиянием пород, вступающих в реакцию. Естественный карбонатный барьер из вмещающих руденение жил препятствует распространению тяжелых металлов в искусственные (пруды) и естественные водотоки в районе действия бывшего комбината “Тувакобальт”. Известно, что он является основным для тяжелых металлов в бессульфидных водах. В то же время анионные формы (в частности H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-}) приобретают значительную подвижность в щелочных растворах. В полном соответствии с этим утверждением экспериментами зафиксировано консервативное поведение Co, Ni, Cu и Fe во всех типах растворов за исключением 10 %-й NH_4OH . Появление тяжелых металлов в фильтрате выщелачивания в первые сутки мы связываем с вымыванием легкорастворимых солей, образовавшихся при высыхании поровых вод и с удалением сорбированных на глинистых частицах катионов. В настоящее время поверхность изначально прудовых захоронений (карт) уже не покрыта водой и истинно поверхностные воды на этом участке отобрать не удалось. Однако в работе В.И. Забелина с соавт. [1995] отмечено, что в постепенно усыхающей водной части хвостохранилища (карта 5) концентрация мышьяка достигала значения 29.5 мг/л.

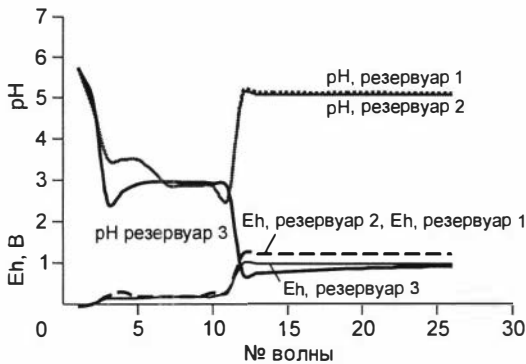
Геохимические основы управления качеством активно формирующихся загрязненных вод в каждой конкретной ситуации могут быть разработаны с использованием данных прогнозных экспериментов в отношении всех видов нормируемых компонентов. Рекультивация поверхности карт растительным покровом, пожалуй, является наиболее приемлемым выходом, с учетом того, что отходы обогащения комбината “Тувакобальт”, по оценкам специалистов, относятся к классу техногенных месторождений.

ЧИСЛЕННЫЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ВЕЩЕСТВА В ХРАНИЛИЩАХ ОСНОВНЫХ ТИПОВ

Особенности процессов, происходящих в хранилищах с разным вещественным составом, в первую очередь определяются изменениями физико-химической обстановки среды: колебаниями кислотности–щелочности и редокс-потенциала в растворах. Как было сказано выше (см. гл. 2), модели, далее для краткости называемые сульфидная, карбонатная, силикатная, построены для трех типов хранилищ. Расчеты проведены для 100 шагов (равновесных состояний), на каждом шаге с 1 кг вещества хвостохранилища взаимодействовало 200 г растворов, насыщенных кислородом, после чего растворы “перетекали” в дренажный ручей и скапливались в пруду-отстойнике. Каждый шаг (условное время) соответствует соотношению прореагировавших вода/порода (В/П), к примеру, 1-му времени – $V/P = 1/5$, 50-му – $V/P = 10/1$, а 100-му – $V/P = 20/1$. Различия в изменении кислотности–щелочности растворов обуславливают и уровень концентрации металлов в растворенных формах, и их соединения как в твердом веществе, так и в растворах.

6.1. Сульфидная модель

Все существенные изменения в системе наблюдаются на первых 20 шагах расчета до $V/P = 4$, к этому времени происходит растворение всех сульфидов, за исключением галенита. Заметные изменения рН–Еh-параметров в резервуаре 1 (моделирующем хвостохранилище) происходят в начале процесса: физико-химические условия колеблются до соотношения $V/P = 4$, а затем остаются стабильными (рис. 6.1). В резервуаре 2 (вытекающий дренажный ручей) рН растворов



начинает понижаться и достигает минимальной величины 2.5 при соотношении $V/P = 2$, а после $V/P = 4$ резко возрастает до 5.1, далее остается стабильным. В резервуаре 3 (пруд-отстойник) вначале наследуются параметры дренажного ручья

Рис. 6.1. Изменение физико-химических параметров растворов в сульфидной модели.

(рН 3.5–2.8), а после 20-го времени ($V/\Pi = 4$) значения рН становятся экстремально низкими (<1). Это связано с окончанием растворения сульфидов и, как следствие, скачкообразным повышением окислительно-восстановительного потенциала.

Заметные изменения в составе растворов также происходят до 20-го времени. В дренажном растворе высокие содержания железа, цинка и серы. Железо и сера сразу дают высокие содержания, а цинк лишь после 10-го времени, когда начинается активное растворение сфалерита. Медь в значимых количествах начинает поступать в раствор лишь после 20-го времени, к этому моменту сульфиды меди становятся неустойчивы, и единственным медьсодержащим минералом остается тенардит, который и растворяется на протяжении всего рассмотренного процесса, обеспечивая достаточно высокие содержания меди в дренажных растворах. Аналогично поведение свинца. Кремний, калий, алюминий в растворе содержатся в небольшом количестве, контролируются на первом этапе растворением силикатов, а далее – растворением алунита.

Основная форма нахождения металлов в растворе – ионная. Для калия существенную долю (до 40 %) составляет сульфатная форма, для алюминия гидроксиформы $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ после 20-го времени становятся преобладающими. Для металлов с переменной валентностью (Fe, Cu) в хвостохранилище и дренажном ручье характерна восстановленная форма. В пруду-отстойнике первые 20 времен также преобладают восстановленные формы, а позже происходит окисление до Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Изменения основных физико-химических параметров и состава растворов находятся в тесном соответствии с растворением–отложением первичных и вторичных твердых фаз. Все замещения и растворения первичных минералов также протекают до 20-го времени ($V/\Pi = 4$). КПШ и мусковит довольно быстро (в течение первых трех времен) разлагаются, часть K и Al образуют алунит, в небольшом количестве сохраняется каолинит (рис. 6.2). Кварц инертен. Сульфиды ведут себя

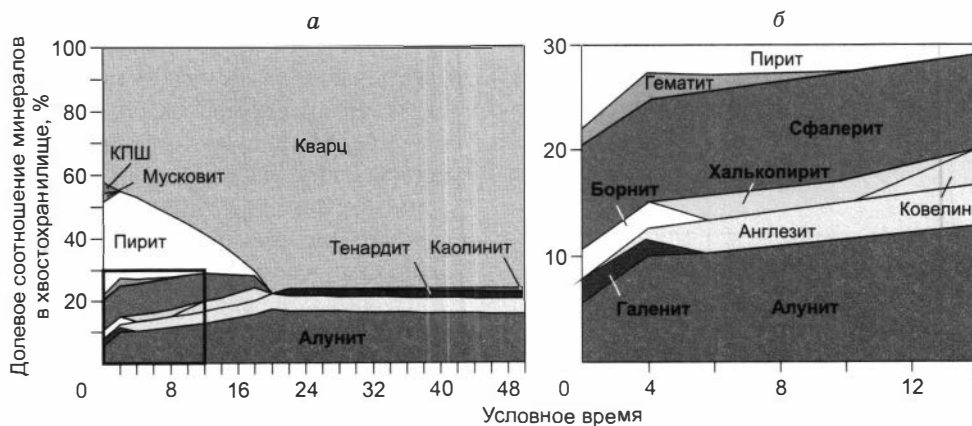


Рис. 6.2. Последовательность растворения–переотложения минералов в сульфидном хвостохранилище.

а – полная ассоциация; б – фрагмент модели.

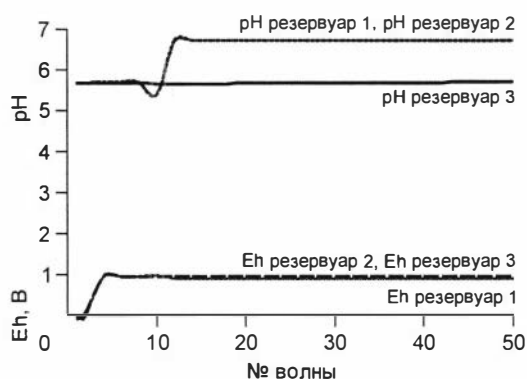
по-разному. Пирит разлагается с образованием гематита первые 10 времен, в дальнейшем из вещества хвостохранилища гематит вымывается и пирит продолжает разлагаться до 20-го времени. Минералы меди образуют целый ряд изменений: борнит (1–4-е время) – халькопирит (3–12-е время) – ковелин (8–20-е время) – тенардит (с 20-го времени), что приводит к долговременному поступлению меди в дренажные растворы. Это отчетливо наблюдалось и подробно описано для Джиндинского спецотвала, являющегося показательным модельным объектом высокосульфидных хранилищ [Bortnikova et al., 1997; Бортникова, 2001]. Галенит к 4-му времени целиком замещается англезитом, который также достаточно стабилен в пределах изучаемых времен. Сфалерит растворяется без образования вторичных фаз.

Образование осадка в пруде-отстойнике начинает происходить с 4-го времени. Вначале отлагаются кварц и англезит, на 5-м времени добавляется алунит, а на 20-м происходит лавинное выпадение гематита, который и образует основную массу осадка.

6.2. Карбонатная модель

Для хвостохранилищ с высоким содержанием карбонатов характерно более быстрое достижение равновесия (рис. 6.3). Все процессы растворения–осаждения минералов и, как следствие, изменение физико-химических параметров растворов происходят до $V/\Pi = 2.4$ (12-е время). В хвостохранилище и дренажном ручье (резервуары 1 и 2) pH растворов меняется одинаково – до 10-го времени 5.7, потом небольшое понижение до 5.3, далее значение pH возрастает до 6.7 и стабилизируется. В пруде-отстойнике pH остается без изменений – 5.7. Окислительно-восстановительный потенциал Eh в начале процесса низкий (–0,06), но уже к 4-му времени ($V/\Pi = 0.8$) его значение поднимается (0.9) и остается таким до конца процесса.

Для хвостохранилищ с карбонатами характерна более низкая минерализация (в 2 раза) растворов на начальном этапе, чем для высокосульфидных. Однако если в сульфидной модели после 20-го времени поступление элементов в раствор становится очень незначительным, то в карбонатной модели до окончания расчетного времени сохраняется стабильно высокая минерализация дренажных растворов.



В растворе высоки содержания цинка, калия, углерода, серы. Меди и свинца в растворенном виде существенно больше, чем в высокосульфидных хвостохранилищах. Пик концентраций металлов в растворе приходится на 8–9-е время, после чего происходит спад до стационарного уровня.

Рис. 6.3. Изменение физико-химических параметров растворов в карбонатной модели.

Для цинка, свинца, меди и железа характерна только ионная форма (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}), 99 % алюминия находится в форме $Al(OH)_3^0$. Формы нахождения калия распределяются как и в предыдущем случае – преобладает ионная, а сульфатная достигает 40 %. Для кальция существенную роль начинает играть гидрокарбонатная форма ($Ca(HCO_3)^+$ до 20 %), преобладает сульфатная форма ($CaSO_4^0$), а доля ионной формы достигает 39 %. Углерод первые 10 времен находится в виде растворенного CO_2 , далее преобладающей формой становится HCO_3^- .

Активное растворение–переотложение минералов в карбонатных отходах происходит до 12-го времени ($V/П = 2.4$), после чего устанавливается стабильная минеральная ассоциация, в которой лишь незначительно меняются соотношения минералов за счет медленного растворения карбонатов металлов (рис. 6.4). Уже на первых трех временах сульфиды полностью замещаются карбонатами металлов – смитсоном, церусситом, малахитом, сидеритом. Однако для железа уже к 4-му времени более устойчивым становится гематит, а для меди замещение малахита тенардитом начинается на 10-м времени, к концу расчетного процесса в тенардите содержится более 50 % меди. Медленнее, чем в предыдущей модели, идет растворение алюмосиликатов – КПШ устойчив до 10-го времени, после чего замещается каолинитом, мусковит устойчив на протяжении всего процесса, и его доля в породе возрастает. Сульфат связывается в ангидрит и алунит. Кальцит, первоначальное содержание которого в породе 10 %, активно растворяется первые 8 времен до 3 %, такое содержание поддерживается в породе до конца процесса. В итоге в веществе хвостохранилища до конца расчетного процесса фиксируются все металлы в виде карбонатов или оксидов.

В пруде-отстойнике с 1-го времени начинает образовываться осадок, в основном состоящий из ангидрита. Интересно, что ангидрит не устойчив на протяжении всего процесса, а претерпевает несколько циклов отложения–растворения. К 6-му времени заканчивает отлагаться кальцит. С 5-го времени начинается отложение пирита в очень небольших количествах (не более 4 % от общей массы осадков).

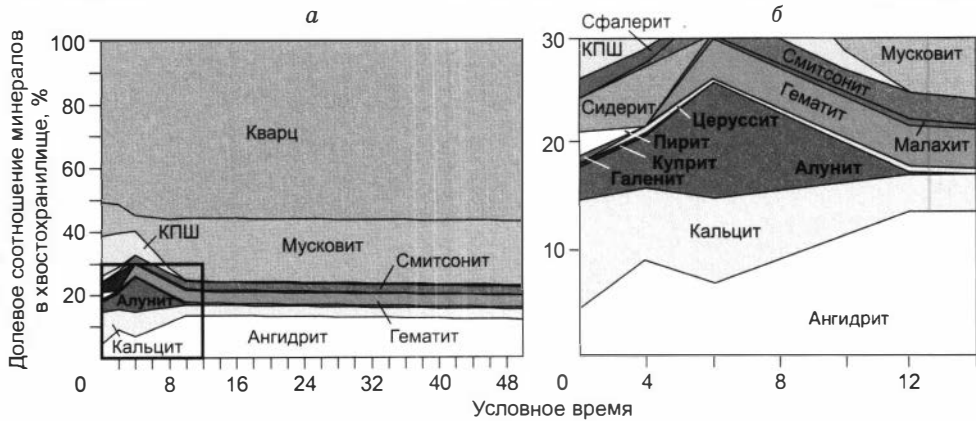


Рис. 6.4. Последовательность растворения–переотложения минералов в карбонатном хвостохранилище.

а – полная ассоциация; б – фрагмент модели.

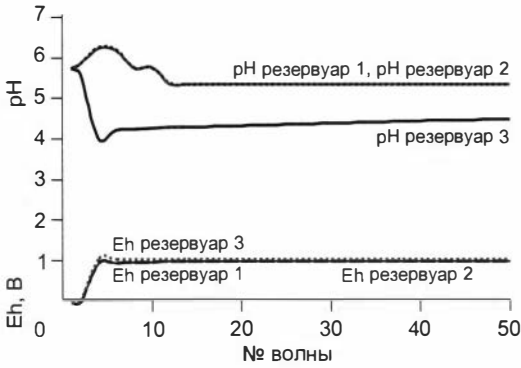


Рис. 6.5. Изменение физико-химических параметров растворения в силикатной модели.

6.3. Силикатная модель

В хвостохранилище с силикатными отходами физико-химические параметры изменяются слабо (рис. 6.5). В резервуарах 1 и 2 pH сохраняется около 6, в резервуаре 3 pH резко снижается на 4-м времени до 4,

после поднимается до 4.2 и держится на этом уровне до конца рассматриваемого процесса. Окислительно-восстановительный потенциал резко меняется во всех трех резервуарах от 0 до 0.9 на 4-м времени по окончании растворения сульфидов.

Изменение концентраций элементов в растворе происходит до 14-го времени, после чего система становится стационарной. Общая минерализация дренажных растворов существенно ниже, чем в двух предыдущих моделях (в 5 раз ниже, чем в сульфидной, и в 2 раза ниже, чем в карбонатной). Основные элементы в растворе – калий и сера, также высокие концентрации на 4-м времени у цинка. Для калия наблюдается два максимума – на 2-м и 10-м времени, после 14-го времени его количество в дренажных растворах резко снижается. Для цинка и серы максимум приходится на 6-е и 7-е время. Преобладающей формой нахождения для всех металлов является ионная, кроме того, до 40 % может находиться в сульфатной форме.

Процессы растворения–переотложения минералов в силикатной модели сходны с процессами в сульфидной, однако протекают быстрее, и уже к 12-му времени формируется устойчивая минеральная ассоциация, которая от ассоциации в

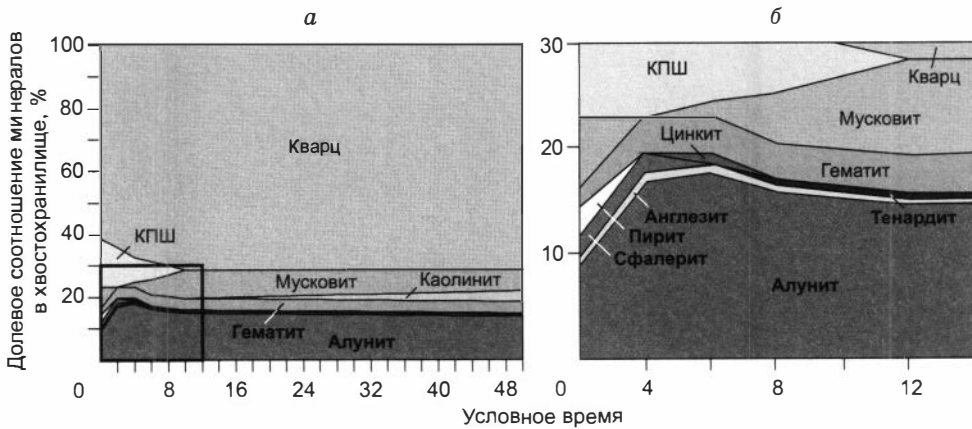


Рис. 6.6. Последовательность растворения–переотложения минералов в силикатном хвостохранилище.

а – полная ассоциация; б – фрагмент модели.

сульфидных хвостохранилищах отличается лишь наличием мусковита (рис. 6.6). При разложении сульфидов, однако, наблюдаются некоторые отличия – сфалерит не растворяется сразу, сначала происходит образование цинкита. Ряд медьсодержащих минералов укорачивается – борнит сразу переходит в тенардит. Пирит и галенит, как и в сульфидной модели, замещаются гематитом и англезитом соответственно.

В пруду-отстойнике основными минералами, формирующими осадок, являются гематит и англезит. Гематит целиком формируется к 4-му времени, а англезит может выпасть на протяжении всего процесса.

Глава 7

НАТУРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Натурные эксперименты были проведены на примере вещества отходов Карабашского комбината (высокосульфидные пески в русле р. Сак-Елга) и насыпного отвала клинкеров Беловского цинкового завода. Суть экспериментов заключалась в определении кислотопродуцирующего потенциала вещества этих отходов, выявлении закономерностей изменения физико-химических характеристик растворов при их контакте с водой и возможностей выщелачивания металлов.

7.1. Эксперименты с веществом карабашских отходов

При проведении экспериментов с веществом карабашских отходов авторы не ставили перед собой практическую задачу разработать меры по нейтрализации их вредного влияния. Нейтрализация этих сульфидных песков *невозможна*, поскольку они расположены в русле природной реки и подвержены постоянному размыванию сезонными потоками. Кислотное воздействие на окружающую природную среду в настоящее время идет нарастающими темпами: вымирание растительности распространяется все дальше, окисление сульфидов и продуцирование кислоты увеличивается. Вещество карабашских отходов для экспериментов было выбрано как модель одного из наиболее агрессивных из числа изученных авторами. Кроме него в этой серии экспериментов были задействованы растворы кислого дренажа из-под отвальных пород Бакальского железорудного месторождения (Южный Урал).

7.1.1. Состав твердого вещества и растворов для экспериментов

Методика экспериментов подробно описана в гл. 2. Поскольку они были выполнены в разных вариантах, мы считаем необходимым напомнить последовательность действий перед изложением полученных результатов. Вещество с борта р. Сак-Елга, для проведения натурных экспериментов взятое в нескольких точках на глубине 0–100 см от поверхности, представляет собой тонкозернистый песок серого цвета, в котором присутствует материал рыжего и коричневого цвета (за счет окисления пирита), а также желтые корочки сульфатных выцветов с поверхности отвала (рис. 7.1). Элементный состав вещества соответствует среднему составу сульфидных отходов (табл. 7.1, проба ТВВ), характерных для многих хвостохранилищ. Обращает на себя внимание высокое содержание мышьяка, хрома и никеля.

Известняк, взятый для эксперимента, имеет типичный для этих пород состав. Его основная фаза – кальцит, в небольшом количестве присутствуют алюмосили-



Рис. 7.1. Борт р. Сак-Елга, место взятия проб для экспериментов.

каты. Особенностью глины из Камалинского месторождения (Красноярский край) является несколько повышенное содержание карбонатов (табл. 7.2).

Вода как для статичных, так и для проточных экспериментов бралась из Киалимского озера, т. е. представляла собой типичный пример природной воды для данного региона: субщелочная пресная (ультрапресная) гидрокарбонатно-кальциевого типа (табл. 7.3, К-1). Ее довольно низкая минерализация обеспечивала в эксперименте нужную чистоту.

Вторая часть экспериментов заключалась в попытке нейтрализации существующих кислых растворов на примере воды из р. Сак-Елга и дренажных ручьев из-под отвальных пород Бакальского железорудного месторождения. Большеобъемная проба была взята в дренажном ручье в 35 м от слияния с р. Сак-Елга. Она представляла собой прозрачный раствор рыжего цвета с кислой средой (рН 2.20, см. табл. 7.3, ЭРСЕ-2/0). Содержание металлов (Al, Cu, Zn, Co, Cr, Ni, V) и особо токсичных элементов (Cd, Be) в нем очень высоко. Концентрации Cu, Fe, Zn, Cd в дренажном потоке превышают предельно допустимые значения для водоемов в 11, 1060, 16, 120 раз, для воды рыбохозяйственных водоемов – в 11000, 5300, 1600, 120 раз соответственно. Содержание сульфат-ионов больше, чем предельно допустимое в водоеме, в 16 раз. Формирование вод подобного состава в пределах природных водоемов представляет собой пример высокой экологической опасности для биоты и живых организмов. Бакальский дренаж был опробован в нескольких местах, и для экспериментов взята усредненная проба (см. табл. 7.3, БД-7). По кис-

Таблица 7.1

**Состав твердого вещества отходов
Карабашской обогатительной фабрики
(ТВВ), известняка и глины,
принятых для экспериментов, г/т**

Элемент	ТВВ	Известняк	Глина
K*	0.49	0.65	1.3
Ca*	0.70	44	1.6
Ba*	1.8	Н. о.	Н. о.
Fe*	8.6	0.141	2.0
Mn*	0.041	0.007	0.01
Zn	300	8.1	110
Cu	320	7.9	79
Pb	180	3.2	16
Cd	2.6	1.1	0.18
As	110	Н. о.	Н. о.
Sb	22	»	0.57
Te	17	1.38	1.2
Se	8.8	Н. о.	Н. о.
Ti	0.20	»	0.15
V	440	»	26
Cr	410	10	26
Ni	103	7.0	12
Ga	9.7	1.03	16
Ge	0.35	Н. о.	2.1
Rb	22	1.6	78
Sr	140	230	83
Y	5.9	1.5	33
Zr	47	4.9	210
Nb	2.7	Н. о.	14
Mo	6.2	»	0.58
Ag	3.0	»	0.26
Sn	5.6	»	3.4
Br	0.72	»	Н. о.
I	4.4	1.7	3.6
Hg	0.64	0.49	Н. о.

* В %.

мика значений рН в растворе, выборочно отбирались пробы для элементного анализа. В течение первых минут после помещения порции отходов в раствор значения рН снизились до 1.5 и в течение суток достигли минимального значения 1.15. Затем на протяжении 10 дней значения рН постепенно поднялись до 2.15 и больше не менялись. Количество металлов, перешедших в раствор, было очень велико

лотности и содержанию металлов эти растворы представляют собой менее агрессивный тип по сравнению в раствором ЭРСЕ-2,0. Третий тип растворов, использованных для экспериментов, был получен путем выщелачивания растворимых форм металлов из вещества отходов природной водой, по аналогии с проточным экспериментом. Это кислые растворы (рН 2, см. табл. 7.3, ЭР-К) с содержаниями металлов, превышающими их уровень в растворах из р. Сак-Елга.

7.1.2. Эксперименты по взаимодействию “вода–отходы”

Как уже было отмечено, на первом этапе определялись кислотообразующий потенциал вещества отходов и масштабы выщелачивания из него элементов, в том числе токсичных и особо токсичных. Для этого эксперименты были проведены в статичном и проточном вариантах.

7.1.2.1. Статический эксперимент (ЭСЕ-1)

Для предварительной оценки кислотопродуцирующей способности вещества отходов и уровня концентраций металлов в воде при контакте отвала с природными водами (дождевой, речной, талой) были проведены статичные эксперименты в соотношении В/П ~ 1/1. Для этого 3.5 кг усредненного, хорошо гомогенизированного вещества заливалось 4 л воды из Киалимского озера и в течение 10 сут отслеживалась дина-

(табл. 7.4, ЭСЕ-1/12). В первую очередь резко возросла общая минерализация растворов за счет сульфатов в анионной части, Mg, Ca, Al, Fe – в катионной. Два последних элемента требуют особого внимания при обсуждении потенциальной опасности отходов, так как являются весьма токсичными для биоты при повышении концентраций в природных водах. В результирующем растворе установлены очень высокие концентрации Zn, Cu, As, Cr, Ni, Ti – десятки мг/л. Кроме перечисленных элементов, составляющих основу загрязняющего “фона”, в значительных количествах в раствор перешли Pb, Cd, Co, V и один из особо опасных элементов – Be. В общей сложности за 288 ч из 3.5 кг вещества отходов в 4 л раствора перешло Fe – 2900 г/т, Cu – 94, Zn – 81, Cd – 2.5, Pb – 3.7 г/т свинца в пересчете на массу взятого для эксперимента материала с учетом испарения раствора, что составляет 3.8, 28, 28, 89 и 1.9 % соответственно от валового содержания металлов в хвостах. Установленные факты свидетельствуют о высокой опасности отходов, расположенных в русле

Таблица 7.2

Минеральный состав известняка (Егорьевский район, Новосибирская область) и глины (Камалинское месторождение), использованных в экспериментах

Материал	Результаты РСА
Известняк	Основная фаза – кальцит, примесь Mg-хлорита, слюды, кварца, следы доломита, плагиоклаза, гематита
Глина	Основные фазы – смектит и кварц, примесь КППШ, кальцита, слюды, следы каолинита и хлорита

Таблица 7.3

Состав растворов, принятых для экспериментов, мг/л

Элемент	К-1	ЭСЕ-2/0	БД-7	ЭР-К
pH	6.54	2.20	3.45	2.00
Ca	10.9	250	160	360
Mg	3.0	510	330	1400
Na	1.8	8.8	13	19
K	0.8	0.6	3.2	11
Al	Н.о.	50	31	1100
Si	4.1	42	14	32
Fe	0.20	530	130	3400
Mn	0.0070	22	79	21
Sr	0.070	0.65	0.26	1.2 2
Li	Н. о.	0.049	0.091	0.71
Ba	0.010	0.011	0.012	0.024
Zn	0.030	16	0.64	94
Cu	Н. о.	11	2.5	110
Pb	»	Н. о.	Н. о.	4.3
Cd	»	0.12	»	5.3
Cr	»	0.57	»	24
Co	»	0.49	1.10	5.1
Ni	»	3.7	2.3	22
V	0.030	0.17	0.05	<0.003
Be	Н. о.	0.002	0.016	0.015

Таблица 7.4 р. Сак-Елга и постоянно контактирующих с ее водой. В связи с этим эксперимент был продолжен в проточном варианте.

Изменение состава растворов в статическом эксперименте, мг/л

Элемент	ЭСЕ-1/1 (0 ч)	ЭСЕ-1/2 (22 ч)	ЭСЕ-1/12 (288 ч)
рН	1.54	1.16	2.15
Ca	230	140	360
Mg	740	420	1400
Na	14	7.7	19
K	<0.1	<0.1	<0.1
Al	580	350	1100
Si	6.6	3.9	32
Fe	5500	1490	3400
Mn	11	6.6	21
Sr	0.66	0.36	1.2
Li	0.33	0.021	0.71
Ba	0.01	0.012	0.024
Zn	51	30	94
Cu	60	37	110
Pb	<0.1	3.4	4.3
Cd	2.4	1.4	5.3
Cr	13	7.3	24
Co	2.8	1.6	5.1
Ni	12	7	22
B	<0.003	<0.003	<0.003
Be	0.01	0.005	0.015
As	33	19	63
Ti	22	14	35
V	4.2	2.2	7.9
P	29	17	58

7.1.2.2. Эксперимент по дренированию воды через слой сульфидных отходов (ЭП-1)

В соответствии с установленными в статичном эксперименте закономерностями, первые порции растворов в проточном варианте были кислыми (рН 2.02 при В/П = 5 в первые 4 мин; рН 2.04 при В/П = 10) с высокими концентрациями сульфатов, Fe, Cu, Zn. Затем в ходе вымывания кислоты и металлов из отходов значения рН выходящих порций постепенно увеличивались, содержания элементов и сульфат-иона снижались (рис. 7.2). Наибольшая скорость вымывания металлов была отмечена в первый час эксперимента, а затем несколько снизилась. После прохождения 280 л природной воды через колонку (спустя 5 ч от начала опыта) были зафиксированы значения рН 4.0, концентрация сульфат-иона на уровне содержания в природной воде. Уровень металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Co) в растворе существенно снизился, однако превышение их концентраций в конце эксперимента составляло 3–10 раз по сравнению

с водой природного водоема. По скорости изменения состава растворов эксперимент может быть разбит на три периода. В первые 1.5 ч значения рН поднимались от 2.02 до 2.80, изменение значений рН составило ~0.5 ед./ч. В течение следующих 3 ч произошло некоторое выполаживание кинетической зависимости изменений рН, скорость роста значений рН стала меньше – 0.2 ед./ч. В третий период, следующие 1.5 ч, снова наблюдалась высокая скорость нейтрализации растворов – 0.6 ед./ч. Соответственно с закономерностями изменения физико-химических условий вытекающих растворов меняются и концентрации металлов: их максимальные значения на первых минутах эксперимента быстро снижаются до установления близнеитральной среды, затем снижение концентраций замедляется. В конечный же период эксперимента количество металлов в растворе быстро падает. Видимо, наблюдаемые особенности процесса взаимодействия “вода–порода” в данном случае можно объяснить тем, что поступление кислоты и металлов в раствор в первый период эксперимента замедляется вследствие их некоторого вымывания в процессе дренажа, и второй период характеризует замедление перехода

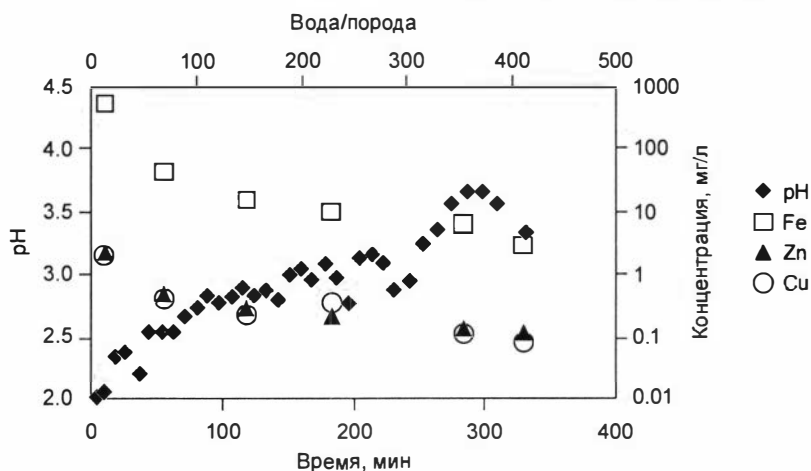


Рис. 7.2. Изменение значений pH и содержаний металлов в растворах в проточном эксперименте.

кислотных компонентов и металлов в раствор. В течение третьего периода в слабокислой–субнейтральной среде становится возможным формирование взвеси твердых соединений, выпадающих из раствора и тем самым удаляющих из него часть металлов. Более всего это касается формирования гидроксидов железа, невозможного в кислой области. Состав твердого вещества из колонки заметно изменился к концу эксперимента: концентрации Fe, Cu, Zn в веществе отходов стали ниже исходных в 1.4, 2.1, 2.6 раза соответственно. Снизилась в твердом веществе содержания Pb, Cr, As, Sb, Cd. Оценивая количество металлов в подвижных формах (способных к переходу в водный раствор с первых же минут взаимодействия “вода–твердое вещество”), получаем, что в материале отходов в водорастворимой форме содержится Cu – 73 %, Zn – 58, Pb – 33, Fe – 28, Cd – 22 %.

В статическом режиме выщелачивания из отходов в раствор переходит значительно меньше металлов, чем при динамическом взаимодействии природной воды и сульфидного материала. В обоих случаях наиболее подвижны медь и цинк, в меньшей степени свинец и железо. Однако в статических условиях в водный раствор переходит 89 % кадмия, в проточном эксперименте – 22 %.

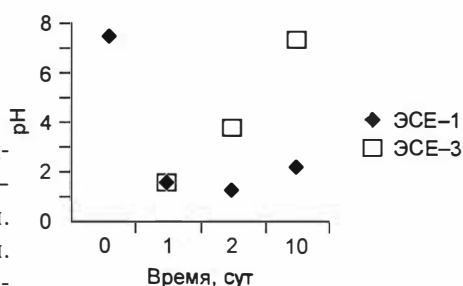
7.1.3. Эксперименты с геохимическими барьерами

В экспериментах по моделированию влияния геохимического барьера использовались протоочки известняка трех фракций: <0.1 мм, 0.1–0.25 мм, 0.25–0.5 мм, глина из Камалинского месторождения (элементный и минеральный состав см. табл. 7.1 и 7.2) и торф из Яринского месторождения Новосибирской области.

7.1.3.1. Нейтрализация растворов известняком (ЭСЕ-3)

Напомним, что взаимодействие “вода–порода” применительно к карабашским сульфидным пескам приводит к появлению большого количества растворов с ультракислой и кислой реакцией и высокими концентрациями металлов, что

Рис. 7.3. Изменение значений pH в ходе статических экспериментов ЭСЕ-1 и ЭСЕ-3.



было зафиксированно после 10 сут статического эксперимента ЭСЕ-1 (3.5 кг отходов – 4 л воды из Киалимского озера, см. табл. 7.4) и в проточном варианте (см. рис. 7.2). Нейтрализация образующихся растворов была проведена 600 г известняка

(фракции <0.1 мм) в реакторе аналогичного состава (ЭСЕ-3). Спустя 1 сут повышение значений pH в растворе составило +1.68 ед. сравнительно с исходным значением в растворе pH 1.54 (рис. 7.3) и +2.56 ед. сравнительно со значением pH в аналогичном реакторе без добавления известняка (pH 1.16), т. е. pH стал равен 3.72. Концентрации элементов в растворе существенно снизились.

Таблица 7.5

Результаты статического эксперимента с торфом и глиной

Элемент	ЭСЕ-1/1	ЭСЕ-4/1 0 ч (+100 г торфа)	ЭСЕ-4/12 288 ч (+1800 г глины)
pH	1.54	1.44	3.12
Al	580	840	170
As	33.2	47	<0.1
B	<0.003	<0.003	0.16
Ba	0.01	0.16	0.023
Be	0.01	0.01	0.014
Ca	230	490	520
Cd	2.4	3.1	0.32
Co	2.8	4.3	3.0
Cr	13	18	0.39
Cu	60	98	20
Fe	5500	6200	870
K	<0.1	<0.1	0.5
Li	0.33	0.53	0.39
Mg	740	1100	1100
Mn	11	19	61
Na	14	18	28
Ni	12	19	12
P	29	44	<0.1
Pb	<0.1	<0.1	<0.1
Si	6.6	11	28
Sr	0.66	1.4	1.7
Ti	22	26	0.03
V	4.2	5.4	0.2
Zn	51	73	42

Максимальное снижение отмечено для Al, Fe, Zn (1500, ~700 и 500 раз соответственно). Более чем на 2 порядка упали содержания As, Cd, Cu, в десятки раз – Ni, Cr, Co, Ti, V. Осаждение элементов в растворе при воздействии известняка, очевидно, происходило по трем основным механизмам: 1) гидролиз вследствие нейтрализации раствора и формирование гидроксидов и оксидов основных металлов (Al, Fe, Mn); 2) удаление из раствора путем сорбции на поверхности образующихся гидроксидов (As, Cr, Pb); 3) формирование карбонатов во взвеси и их механическое осаждение из раствора (Zn, Cu и Cd, возможно, в виде примеси в образующихся минералах). Эффективное применение известняка [Bellaoui et al., 1996; Watten, 1999; и др.] имеет, однако, свои ограничения вследствие загипсования зерен кальцита и их армирования гидроксидами железа, как

это отмечается во многих работах [Skousen et al., 1997; Hammarstrom et al., 2003; и др.], что является препятствием для его повсеместного использования.

7.1.3.2. Эксперимент с торфом и глиной (ЭСЕ-4)

Подобный статичный эксперимент был проведен и с другими материалами, которые потенциально могли бы служить геохимическими барьерами: в реактор с теми же растворами (ЭСЕ-1/1) был добавлен торф, а спустя приблизительно 10 сут – глина (табл. 7.5). В присутствии торфа раствор не только не стал чище, а наоборот, присутствие органики слегка ухудшило ситуацию по Al, As, Cd, Cr и т. д. После добавки глины Камалинского месторождения значения рН поднялись до 3.12 и произошло снижение содержаний ряда элементов в растворе: Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ti, V, Zn. Однако концентрации некоторых из них остались довольно высокими, а содержания Be и Ni не изменились.

7.1.3.3. Проточный эксперимент с известняком (ЭП-3)

По результатам статичного эксперимента был проведен его проточный вариант для проверки возможностей нейтрализации техногенного потока. В начале эксперимента вода, прошедшая через вещество отходов, а затем – через известняковый песок, приобретает щелочную среду (рН 7.13) (ЭП-3/2) по сравнению со значением для воды из водохранилища (К-1, табл. 7.6). Эта же проба (ЭП-3/2) характеризуется наименьшими в ходе эксперимента содержаниями сульфат-иона и металлов. Затем выходящие порции становятся все более кислыми, а концентрации Fe, Cu, Zn и сульфатов увеличиваются. После прохождения через систему 34 л природной воды выходящие порции раствора имели значения рН 3.30, содержали на 1–2 порядка больше металлов, а концентрация сульфат-иона в 25 раз превышала его содержание в озерной воде.

За время эксперимента из вещества отходов было вымыто Cu и Zn – 38, Cd – 37, Fe – 25 (% от исходного содержания металла в хвостах). По результатам анализа в известняке после опыта содержалось Fe – 2.3, Cu – 2.5, Zn – 3.2, Cd – 11 (% от валового содержания в ве-

Таблица 7.6

Результаты проточного эксперимента по нейтрализации образующихся кислых растворов известняком (ЭП-3), мг/л

Элемент	К-1	ЭП-3/2 (вода 3 л)	ЭП-3/3 (вода 4.6 л)	ЭП-3/7 (вода 13 л)	ЭП-3/11 (вода 34 л)
рН	6.54	7.13	4.73	3.0	3.3
Al	<0.1	<0.1	1.5	2	3.2
B	0.03	0.003	0.04	0.05	0.05
Ba	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Ca	10.9	130	53.5	34.4	50.3
Co	<0.003	<0.01	0.01	<0.01	0.016
Cr	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	0.04
Cu	<0.003	0.07	0.2	0.29	0.42
Fe	0.2	1.5	26.3	8.7	16.4
K	0.8	0.8	0.8	1	1
Mg	3	7.1	6.1	6.1	8
Mn	0.007	0.3	0.11	0.12	0.15
Na	1.8	1.9	1.9	2.3	2.1
Ni	<0.003	0.02	0.04	0.06	0.08
Si	4.1	1.6	3.6	3.7	3.8
Sr	0.07	0.09	0.05	0.05	0.06
Zn	0.03	0.05	0.18	0.22	0.31

Таблица 7.7

**Результаты эксперимента по нейтрализации кислых растворов
р. Сак-Елга известняком, мг/л**

Элемент	ЭРСЕ-3/0	ЭРСЕ-3/1 300	ЭРСЕ-3/2 600	ЭРСЕ-3/3 900	ЭРСЕ-3/8 2400	ЭРСЕ-3/18 5400	ЭРСЕ-3/21 6300
pH	2.20	6.36	6.00	5.60	5.10	2.73	2.55
Al	49.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	57.3	67.9
B	0.17	0.15	0.19	0.15	0.18	0.18	0.19
Ba	0.011	0.037	0.04	0.03	0.03	0.03	0.027
Be	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.003
Ca	250	570	790	600	680	770	630
Cd	0.12	0.01	0.04	0.04	0.06	0.09	0.09
Co	0.49	0.35	0.46	0.38	0.45	0.48	0.50
Cr	0.57	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.12	0.17
Cu	11	0.10	0.08	0.09	0.15	9.2	11
Fe	530	4.6	0.6	1.1	1.7	27	56
K	0.6	4.9	3.3	1.7	1.7	1	0.7
Li	0.049	0.033	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.039
Mg	500	430	370	300	350	360	530
Mn	22	14	19	16	19	19	20
Na	8.8	8.1	9.2	7.8	8.5	8.7	8.4
Ni	3.7	2.6	3.3	2.8	3.3	3.6	3.7
Si	42	20	23	17	20	39	44
Sr	0.65	0.72	0.86	0.69	0.74	0.76	0.74
Ti	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Zn	16	7.4	11	8.9	12	17	17

ществе отходов). В веществе отходов осталось 75 % Fe, 62 % Zn и Cu, 64 % Cd, так как через отходы было пролито всего 34 л воды, оставшаяся же часть элементов оказалась в растворе. Дальнейшее промывание отходов водой привело бы к снижению содержания металлов в сульфидном веществе, однако депонирующая способность известняка оказалась низкой.

*7.1.3.4. Эксперимент по нейтрализации дренажного потока
известняком (ЭРСЕ-3)*

В данном варианте через известняк пропускаться реальный раствор большей объемной пробы, взятой из дренажного ручья, впадающего в р. Сак-Елга. В первых 300 мл раствора, прошедшего через известняк, значения pH поднялись с 2.20 до 6.36. Концентрация сульфат-иона снизилась на порядок по сравнению со значением в исходном растворе с 8100 до 820–900 мг/л. Содержание металлов в дренажном растворе после первого взаимодействия с известняком снижаются на 1–2 порядка, что обусловлено осаждением нерастворимых соединений элементов (табл. 7.7). При увеличении соотношения вода/порода значения pH постепенно понижаются, а концентрации металлов и сульфат-иона растут. В конце эксперимента в известняке содержится в 8 раз больше Cu (60 г/т), чем в исходном материале, в 4 и 5 раз больше Fe (0.55 %) и Zn (38 г/т), в 1.4 раза больше Pb, Cr, Ni. Мышьяк и

сурьма, содержащиеся в исходном известняке в количестве ниже предела обнаружения, в пробе ЭРСЕ-3 появились в заметном количестве (2.3 и 0.4 г/т соответственно). Их осаждение, как отмечалось выше, связано, скорее всего, с сорбцией на образующихся гидроксидах железа. Концентрации кадмия в известняке до и после эксперимента одинаковы.

7.1.3.5. Эксперимент по взаимодействию известняка с раствором (ЭСЕ-9)

В момент добавления известняка к раствору бурно выделяется углекислый газ, на поверхности слоя известняка образуется рыжая пленка, раствор приобретает значение pH 3.54, а уже через 1 ч зафиксировано pH 6.20. Через 144 ч раствор имеет щелочную реакцию и содержит Fe – 0.009, Cu – 0.055, Zn – 0.053 (% от концентраций в исходном растворе, табл. 7.8, проба ЭСЕ-9/7). Количество кадмия и свинца после взаимодействия с известняком – ниже предела обнаружения. Через 72 ч от начала эксперимента концентрации Fe, Cu, Zn, Pb в известняке – на уровне исходных, а уже через 144 ч материал содержит в 2–3 раза больше этих элементов по сравнению с исходным составом вещества (табл. 7.9). Раствор распределяется в толще известняка неравномерно. Образуются каналы, по которым дренажный раствор достигает нижних слоев реагента, отмеченные образованием рыжих гидроксидов Fe(III). Верхний слой известняка (2 см) после эксперимента представлен более тонкой фракцией, чем исходный материал, покрыт рыжей “пылью” гипса и других новообразований. Снижение концентраций металлов в ходе опыта более чем на 99 % от первоначальных содержаний обусловлено как осаждением карбонатных, гидроксо-карбонатных и сульфатных соединений металлов, так и сорбцией на образующихся гидроксидах Fe(III).

Можно заключить, что, являясь эффективным нейтрализатором кислоты и осадителем металлов из техногенных потоков, известняк обладает небольшой емкостью, поскольку быстро утрачивает реакционную способность. Результаты экспериментов с известняком, обнаруживая его мощные способности к нейтрализации, требуют составления минеральных смесей на его основе для устранения (минимизации) ампирования зерен известняка вторичными соединениями.

Таблица 7.8

Результаты нейтрализации кислого раствора известняком, мг/л

Элемент	Выщелоченный р-р	ЭСЕ-9/4 72 ч	ЭСЕ-9/7 144 ч
pH	2.00	7.17	8.04
Al	1100	<0.1	<0.1
B	<0.003	0.08	0.09
Ba	0.024	0.01	0.02
Be	0.015	<0.001	<0.001
Ca	360	680	780
Cd	5.3	<0.003	<0.003
Co	5.1	0.08	0.01
Cr	24.1	<0.01	<0.01
Cu	110	0.06	0.06
Fe	3400	0.3	0.6
K	<0.1	8.9	11.8
Li	0.71	0.1	0.09
Mg	1400	270	260
Mn	21	1.3	0.41
Na	19	9.6	12
Ni	22	0.19	0.03
Pb	4.3	<0.1	<0.1
Si	32	1.9	1.5
Sr	1.2	0.42	0.57
Zn	94	0.05	0.06

Таблица 7.9

Осаждение металлов на известняке при его взаимодействии с кислыми растворами, г/т

Проба	K*	Ca*	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
Исходный известняк	0.649	44.2	1410	7.9	8.1	1.1	3.2
ЭСЕ-9/1 (72 ч)	0.624	45.9	1720	6.7	12	0.52	4.9
ЭСЕ-9/2 (144 ч)	0.601	40.3	5050	17	17	0.52	7.2

* В %.

7.2. Эксперименты с веществом отвала клинкеров Беловского цинкового завода

Отходы Беловского цинкового завода представляют собой еще один пример агрессивного воздействия на окружающую среду путем вымывания огромных количеств металлов и кислоты при дренаже отвала природными водами (дождевыми и снеговыми). Эксперимент с веществом Беловского отвала был проведен в проточном варианте аналогично эксперименту с веществом карабашских отходов.

В зависимости от соотношения вода/порода в вытекающих растворах меняются их физико-химические характеристики (рис. 7.4): значения pH по логариф-

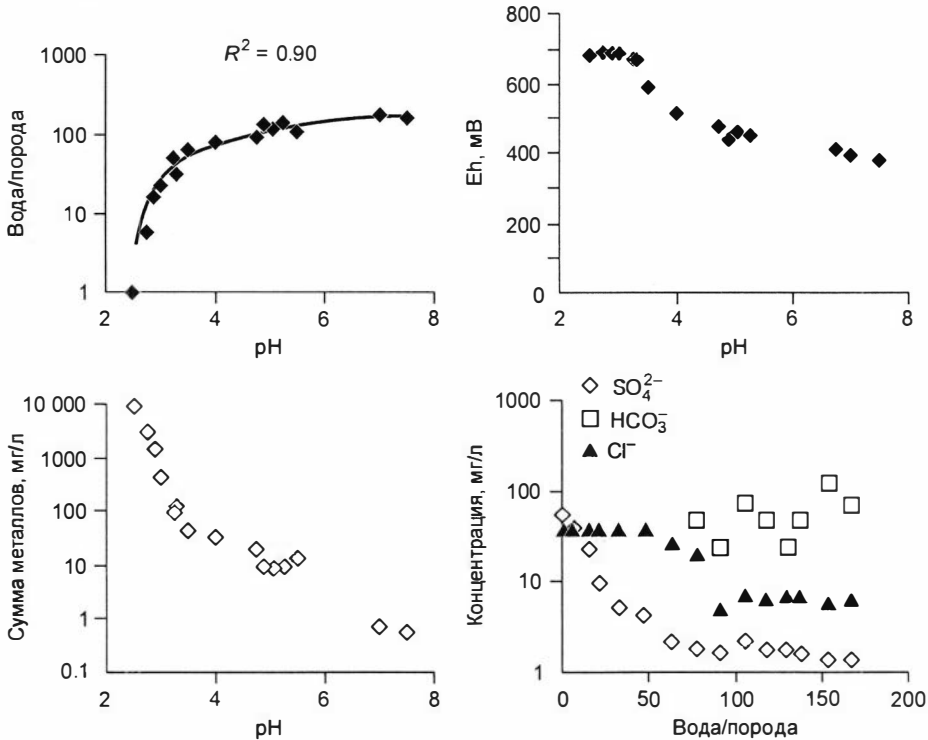


Рис. 7.4. Изменение физико-химических характеристик техногенного раствора (отходы–вода Гавриловского водохранилища) и содержаний его компонентов при возрастании соотношения вода/порода.

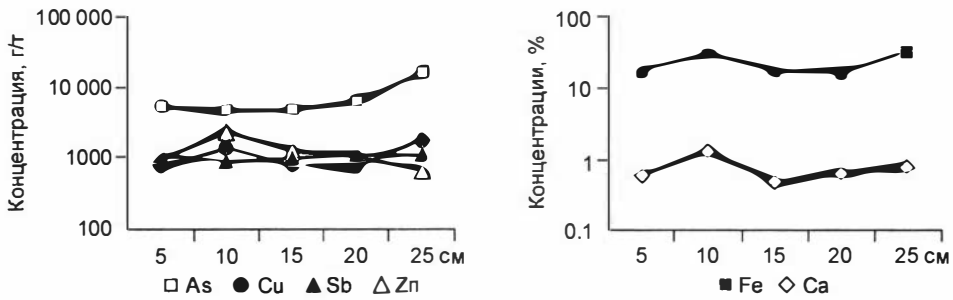


Рис. 7.5. Перераспределение элементов в твердом веществе экспериментальной колонки.

мической зависимости поднимаются из кислой и ультракислой области в нейтральную и субщелочную (от 2.5 при вода/порода = 1 до 7.0 при вода/порода = 170). Одновременно с увеличением pH идет снижение окислительно-восстановительного потенциала системы, концентраций металлов и сульфатов в растворах и увеличение содержания гидрокарбонатов (см. рис. 7.4). В интервале значений pH от 2.5 до 3.5 снижение концентраций металлов происходит более чем на 2 порядка; при повышении от 3.5 до 5.5 – всего в 3 раза (зависимость Σ металлов от pH стала пологой), а в области от слабокислых значений (pH 5.5) до субщелочных (pH 7.5) опять идет относительно резкое снижение металлов в растворе (с 43 до 0.55 мг/л). Эта закономерность подтверждается и кривыми содержания отдельных металлов (Fe, Cu, Zn) в растворах в зависимости от изменений соотношения вода/порода.

Особенности перераспределения металлов в твердом веществе заключаются в осаждении их вторичных соединений или сорбированных форм в разных частях техногенного тела. Дифференциация металлов прослеживается даже на небольшой мощности приготовленной для эксперимента пробы (в данном случае высота колонки составляла 25 см). При выщелачивании из верхней части колонки (первые 5 см) на последующем интервале (5 см) идет переотложение Fe, Ca, Cu, Zn, а такие элементы, как As и Sb, отлагаются в конце интервала (последние 5 см колонки) совместно с Fe и Ca, которые после некоторого снижения в средней части повышают содержания именно к концу колонки (рис. 7.5).

Установлено, что в качестве геохимических барьеров могут быть использованы донные осадки природных и искусственных водоемов и почвы. Применение этих природных материалов наряду с нейтрализацией известняком показало эффективное удержание металлов из дренажных потоков (рис. 7.6).

Серия натуральных экспериментов, проведенных с веществом отходов, дающих высокоминерализованные растворы (рассолы до рапы), продемонстрировала в количественном выражении потенциальную (и реальную) возможность загрязнения окружающих территорий тяжелыми металлами, в том числе и особо опасными. Высокая доля металлов в твердом веществе, находящегося в легкоподвижной форме, позволяет их быстрый переход в раствор, а кислая и ультракислая среда способствует их миграции в растворенных формах. Универсального геохимического барьера, способного концентрировать металлы из таких растворов, пока не найдено, и, скорее всего, для каждого конкретного состава растворов требуется созда-

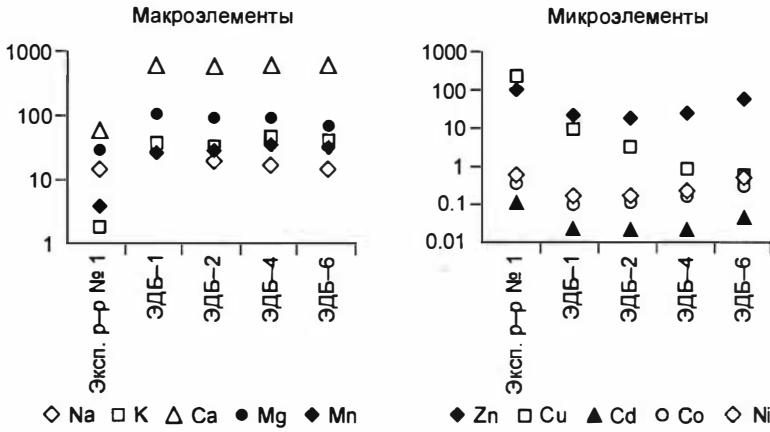


Рис. 7.6. Изменение содержаний элементов в растворах при их взаимодействии с донным осадком Гавриловского водохранилища.

ние разного типа барьеров. Однако результаты экспериментов с различными природными веществами (известняк, глина, фосфориты, донные осадки, почва) дают основу для разработки подходящих минеральных смесей, способных нейтрализовать растворы и затем осаждают из них основное количество металлов в виде труднорастворимых соединений или сорбированных форм. Учитывая, что необходимым условием для создания геохимического барьера на пути техногенных потоков является его небольшая стоимость (большинство горно-обогатительных предприятий находятся в трудном финансовом положении либо уже закрыты), полученные выводы о применимости доступных природных материалов следует использовать для организации дальнейших работ в более крупных масштабах, которые позволили бы применить результаты к любой существующей технологической системе.

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Интенсивность и направленность процессов трансформации вещества во взаимосвязанной системе “техногенные тела–природные компоненты” выражаются в изменении концентраций и подвижности тяжелых металлов – основных загрязнителей территорий, находящихся в зоне влияния складированных отходов. В отличие от техногенных озер, вещество которых характеризуется сравнительно неблагоприятными условиями для реакций растворения, насыпные отвалы подвержены интенсивным процессам окисления, изменения вещества и миграции металлов с водными и воздушными потоками.

В зоне аэрации, где и расположены насыпные отвалы, контрастно проявлена дифференциация различных форм металлов, выражающаяся в переотложении и концентрировании водорастворимых и обменных (т. е. подвижных) форм на геохимических барьерах как внутри техногенных тел, так и за их пределами. Поровые воды, взаимодействующие с твердым веществом, представляют собой кислые высокоминерализованные растворы, состав которых, с одной стороны, является следствием окисления дисульфидов железа, а с другой – активным растворяющим агентом (рис. 8.1). Практически в прямой зависимости прослеживается возраста-

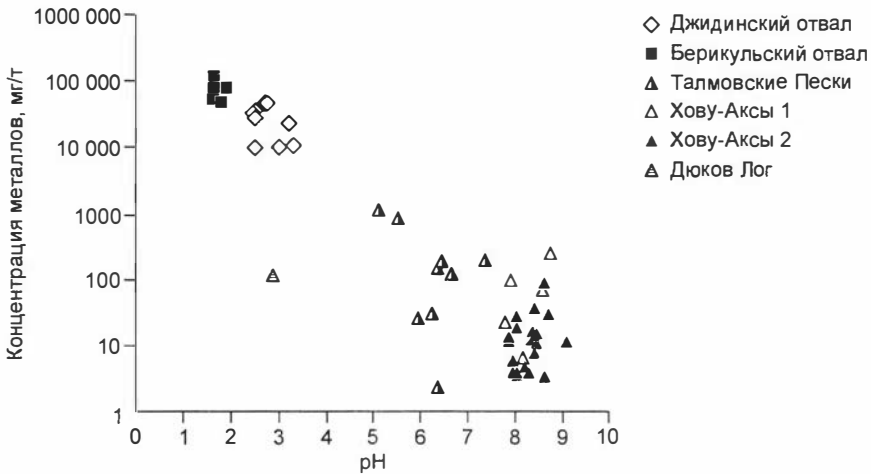
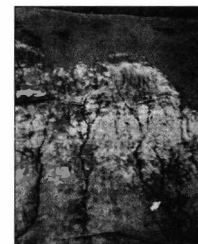
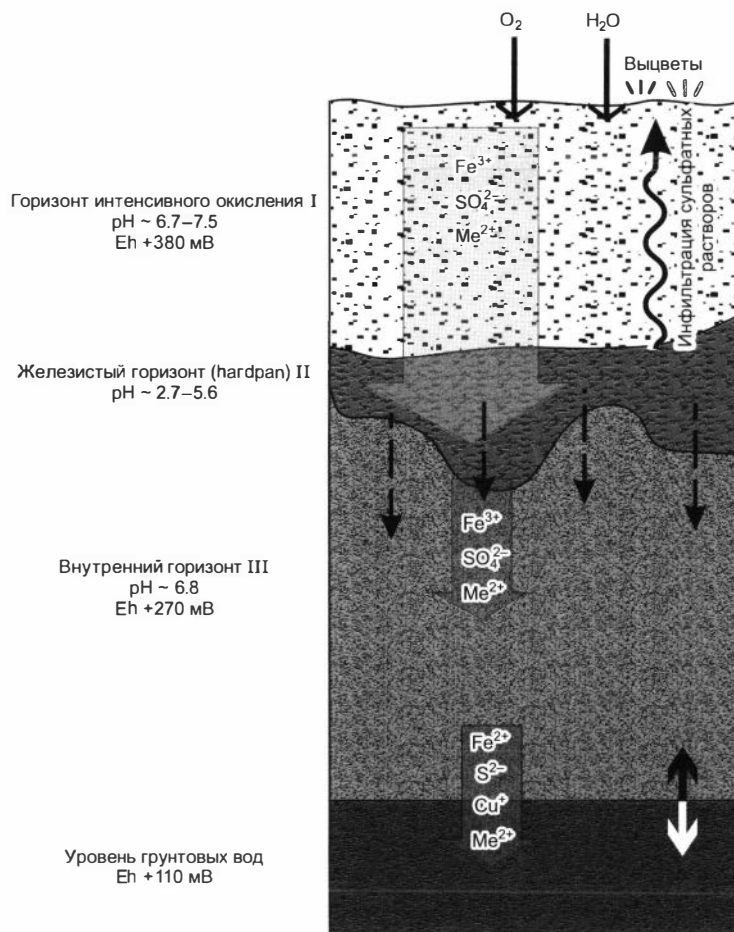
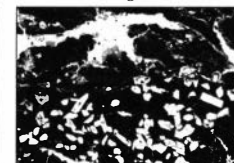


Рис. 8.1. Зависимость концентрации металлов от кислотности среды в поровых водах насыпных отвалов.



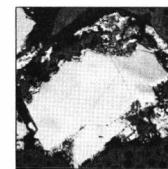
Выцветы сульфатов Fe, Zn, Cu, Al на поверхности Берикюльского отвала

а



б

Цементирующая ассоциация: выделения свинцоводержащего ярозита (а); аморфные сульфоарсенаты железа (красно-оранжевый) в микрокаверне выщелачивания литифицированного горизонта, скрепленного метакристаллами гипса (б)



Каймы растворительного замещения сульфидов: галенита – англезитом и ковеллином, сфалерита – Fe-Cu-сульфидом

Рис. 8.2. Схематическая зональность техногенного тела.

ние содержания металлов в поровых водах различных хранилищ с увеличением кислотности среды. Наиболее высокоминерализованные рассолы с ультракислой средой формируются в отвалах сульфидных концентратов – Джидинском и Бериккульском.

По условиям изменения техногенное тело можно разделить на несколько основных горизонтов, в которых процессы взаимодействия “твердое вещество–раствор” регулируются разными факторами (рис. 8.2). Первый – поверхностный горизонт интенсивного окисления, его протяженность колеблется в зависимости от наличия литологического барьера, каковым являются глинистые слои или линзы. Растворы в этой зоне – сезонные потоки, дренирующие с поверхности. Окислительно-восстановительные условия среды в горизонте соответствуют поверхности, E_h колеблется около 370–390 мВ за счет поглощения O_2 на окисление сульфидов. Застойные явления на литологическом барьере приводят к пересыщению растворов и образованию взвеси, в первую очередь, гидроксидов железа (аморфных), являющихся активными сорбентами для металлов. В результате этого последовательного процесса литологический барьер трансформируется в сорбционный, на нем идет концентрирование водорастворимых и сорбированных металлов с формированием цементирующей ассоциации: гипса, бассанита, англезита, ярозита. Вторичные соединения заполняют поровое пространство и цементируют вещество отходов, существенно снижая проницаемость как воды, так и кислорода. Следующие порции дренажных растворов, попадая в этот горизонт, способны очень быстро снижать рН за счет активной депротонизации поверхностей глинистых минералов. Параллельно этому процессу в сухих условиях идет инфильтрация растворов, и на поверхности отвалов формируется ассоциация выцветов (испарительный барьер), куда входят ярозит, гипс, четишанит, халькантит, бианкит, бойлеит, ганингит.

Второй – внутренний горизонт, в котором процессы растворения–переотложения вещества идут более пассивно, поскольку вышележащий железистый слой играет роль экрана. Снижение окислительно-восстановительного потенциала среды (до 270–250 мВ) в растворах поровых вод позволяет формироваться сульфидам в качестве вторичных минералов. Соединения металлов представлены здесь ассоциацией замещения: ковеллин, халькопирит в гидроксидах железа, железомедные сульфиды, гидроксиды железа с примесями меди, цинка, свинца.

И третья, нижняя зона определяется колеблющимся уровнем грунтовых вод. Окислительно-восстановительные условия здесь зависят от E_h грунтовых вод (61–88 мВ), что определяет формирование легкорастворимых соединений на осадительном барьере (границе внутреннего и нижнего горизонтов). Он фиксируется накоплением подвижных форм металлов при опускании уровня водного зеркала и пересыщении поровых вод.

Наличие литологических и формирование геохимических барьеров внутри тела отвалов существенно сдерживает процесс изменения вещества. Если для накопления подвижных форм металлов в техногенных озерах основную роль играет их возраст (чем он больше, тем большая доля металлов перешла в подвижную форму), то в насыпных отвалах этот процесс может значительно тормозиться за счет концентрирования вторичных соединений на определенных горизонтах и экранирования проникающих вод и кислорода.

Формирование аномалий металлов в различных компонентах природных систем, находящихся в зоне непосредственного влияния хранилищ сульфидных отходов, во-первых, является следствием трансформации их форм нахождения за период существования хранилищ, а во-вторых, определяется свойствами компонентов среды аккумулировать те или иные металлы. Дренажные потоки, вытекающие из-под насыпных отвалов сульфидных отходов, как правило, представляют собой высокоминерализованные растворы (до рассолов и рапы), несущие большие концентрации тяжелых металлов, металлоидов, анионов. При нейтрализации растворов в отстойниках из них отлагаются многочисленные вторичные соединения Fe, Cu, Zn, Pb и других элементов, легкорастворимые при изменении Eh–pH-условий, как это происходит в отстойнике Комсомольского хранилища или Беловском болоте-отстойнике. Высокая подвижность элементов в данной системе обуславливает формирование их высоких концентраций в поверхностных водах без дополнительных мер по нейтрализации. В случае попадания дренажного потока в реку (Берикуль) контрастные водные аномалии не проявлены за счет быстрого течения и сноса техногенного вещества. Однако в этих случаях отложение соединений металлов может происходить в местах, не связанных напрямую с источником загрязнения.

Из проведенного авторами исследования ясно, что настоящее время – это начало интенсивной волны тяжелых металлов, исходящей из извлеченных на поверхность и переработанных рудных тел. Металлы не могут ни расщепляться, ни исчезать бесследно, как некоторые органические загрязнители. Они способны мигрировать с водными потоками, но при соответствующих условиях обязательно образуются места их вторичной концентрации. В зависимости от локальных условий, переотложение их вторичных соединений может происходить в более или менее устойчивой форме. Чаще всего вынос тяжелого металла в компоненты природных ландшафтов влечет за собой длинную цепь его превращений из одних соединений в другие. И в любом звене этой цепи металл способен проникать в живые организмы и накапливаться в них. Проблема минимизации потока тяжелых металлов не нуждается в дополнительной аргументации. *Хотя возникновение техногенных ландшафтов при разработке месторождений неизбежно, самопроизвольным процессом миграции металлов можно управлять, если определить принципиальные закономерности процессов окисления, растворения и переноса.* Именно эти процессы, на сегодняшний день практически не сдерживаемые, и являются причиной нарушения экологического равновесия биосферы. К решению этой непростой проблемы следует подходить, принимая во внимание современное состояние экономики страны. Дорогостоящие работы по рекультивации хвостохранилищ, очищению почв, рек, водоемов и т. д. не применимы в России в обозримом будущем. Следует искать разумные решения, не требующие больших затрат.

Нейтрализация кислого рудничного дренажа имеет первостепенное значение. Установка фильтров на пути дренирующих потоков может существенно сократить концентрации в них металлов. Осаждение металлов следует производить на хорошо сорбирующие поверхности глинистых минералов либо же – на гидроксиды железа, марганца, алюминия. Извлечение металлов из растворов, особенно из вы-

сокоминерализованного дренажа, может оказаться рентабельным, что существенно сократит расходы на установку фильтров.

Но самое важное, что следует предпринимать в настоящее время – планирование грамотного хранения отходов. Путем устройства искусственных геохимических барьеров во вновь создаваемых хранилищах возможно управление процессами растворения, миграции и переотложения металлов. Понимая суть происходящих внутри техногенных тел окислительных реакций, необходимо создавать осадительные барьеры, которые без дополнительного вмешательства автоматически будут формировать новые рудные тела. Схема такого типа хвостохранилища может быть следующей (рис. 8.3). Кроме водонепроницаемого материала, традиционно укладываемого на днище хвостохранилища, формируется осадительный барьер, например, из слоя известняка, способного легко и надежно осаждать металлы из растворов. Далее складируются сульфидсодержащие отходы. Необходимый компонент – породные отвалы, переслаивающие хвостовой песок для разрыхления вещества и предотвращения застойных явлений. Сверху укладывается пиритовый концентрат, который имеется в избытке на многих горно-обогатительных предприятиях. Окисление пирита на верхних горизонтах складированных отходов автоматически дает серную кислоту, необходимую для выщелачивания металлов. Мигрирующие вниз потоки способствуют окислению сульфидов, а кислая среда ускоряет переход металлов в растворы. На карбонатном барьере после нейтрализации металлы способны переотлагаться и, накапливаясь, формировать вторичные рудные тела. Избыточная вода сбрасывается через контролируемые скважины в нейтрализующие и собирающие металлы фильтры. Таким образом токсичные элементы можно сконцентрировать в виде полезных компонентов, при этом контролируя уровень металлов в дренажных потоках. Зная состав

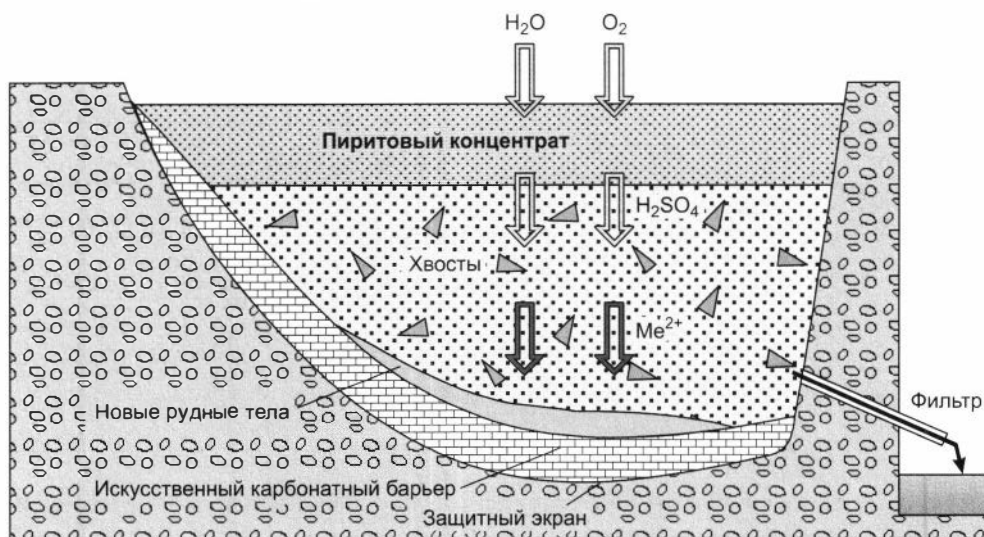


Рис. 8.3. Принципиальная схема организации сульфидного хвостохранилища (по: [Бортникова и др., 2003]).

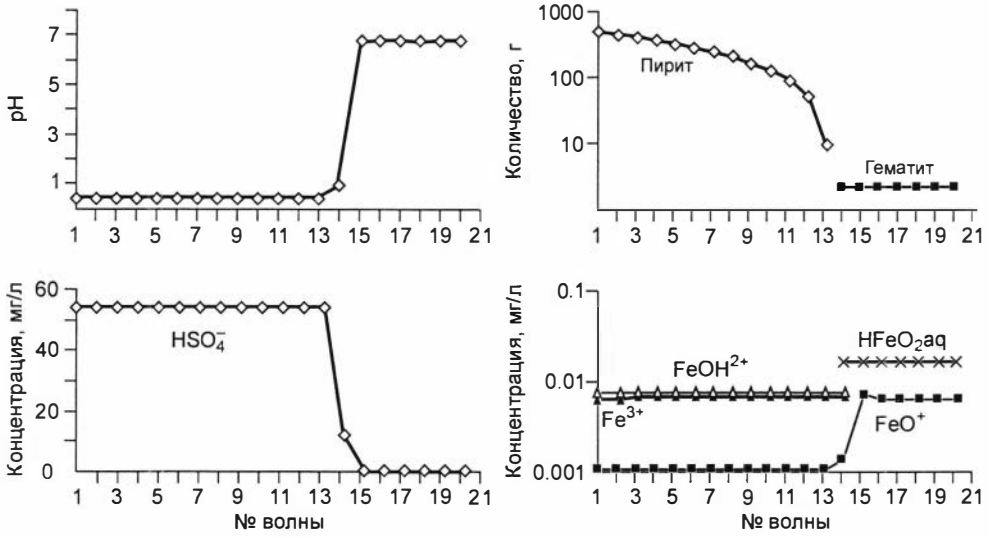


Рис. 8.4. Изменение физико-химических условий, баланс твердых фаз и форм нахождения элементов в растворах для проточно-реакторной схемы в пиритовом слое.

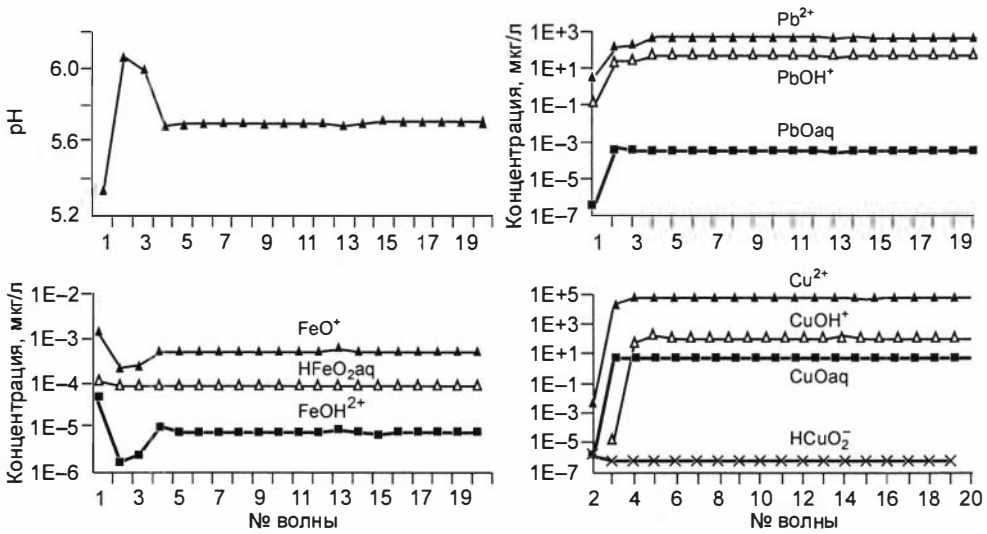


Рис. 8.5. Изменение значений pH и форм нахождения элементов в растворах сульфидного слоя.

хвостовых песков и объемы проектируемого хвостохранилища, вполне возможно рассчитать требуемые соотношения известняки/хвостовые пески, хвостовые пески/пиритовая сыпучка, а также время накопления промышленных концентраций металлов в новых рудных телах. Конечно, не на каждом горном комбинате имеют-

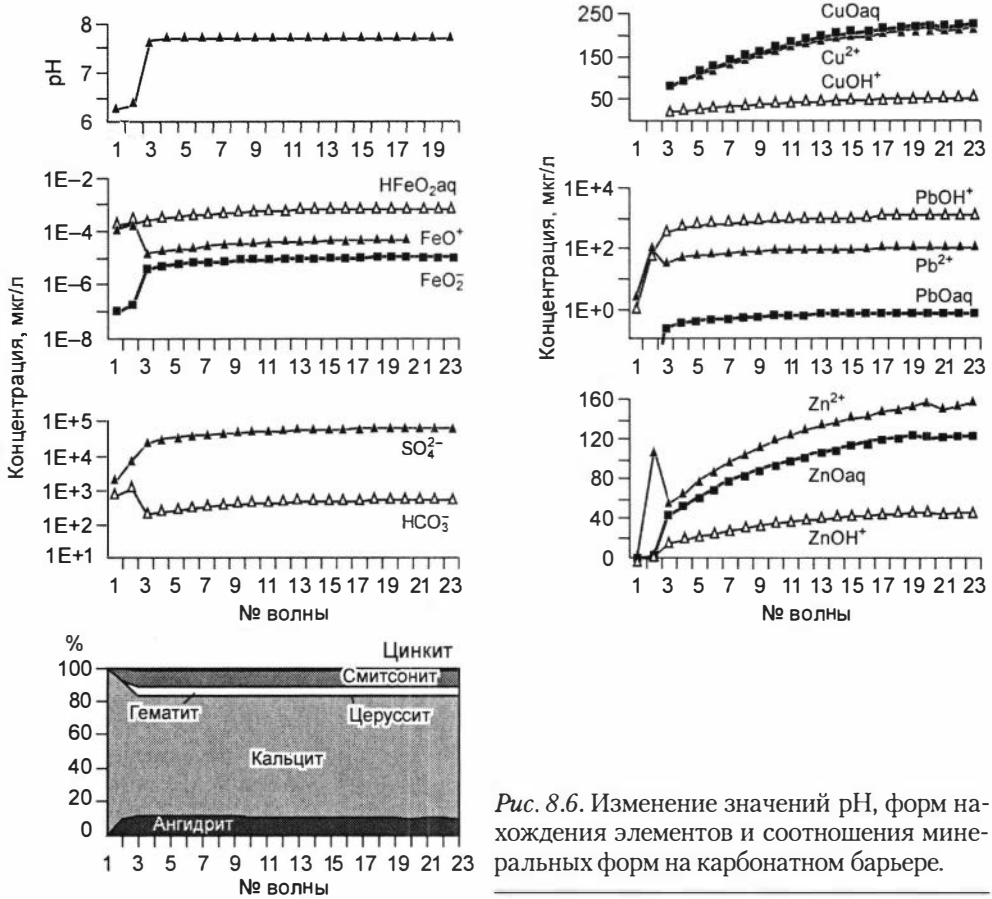


Рис. 8.6. Изменение значений pH, форм нахождения элементов и соотношения минеральных форм на карбонатном барьере.

ся в достаточном количестве известняки и колчеданные руды. Но даже их доставка из соседних районов будет несоизмеримо дешевле, чем необходимые природоохранные меры в случае неконтролируемого размывания отходов. Численная модель, построенная для вышеописанной схемы складирования отходов, дает количественные параметры процессов, происходящих в каждом из звеньев (рис. 8.4–8.7).

Принята проточная схема реакторов с 20-ю волнами растворов. Каждый слой хвостохранилища в модели описывается одним резервуаром, количество вещества в резервуаре соответствует размеру слоя. Растворы движутся через все слои хвостохранилища, скапливаясь в последнем резервуаре-отстойнике, на каждом шаге добавляется свежая порция раствора. Метеорные воды, насыщенные кислородом, поступают на поверхность хвостохранилища, однако реагируют с первым пиритовым слоем не целиком, а лишь 50 %, оставшаяся часть проникает во второй слой. Таким образом, насыщенные кислородом растворы реагируют с веществом из 1-го и 2-го слоя. Затем фильтрующиеся растворы попадают в резервуар 3 (карбонатная “подушка”, где происходит их нейтрализация и осаждение вторичных минералов

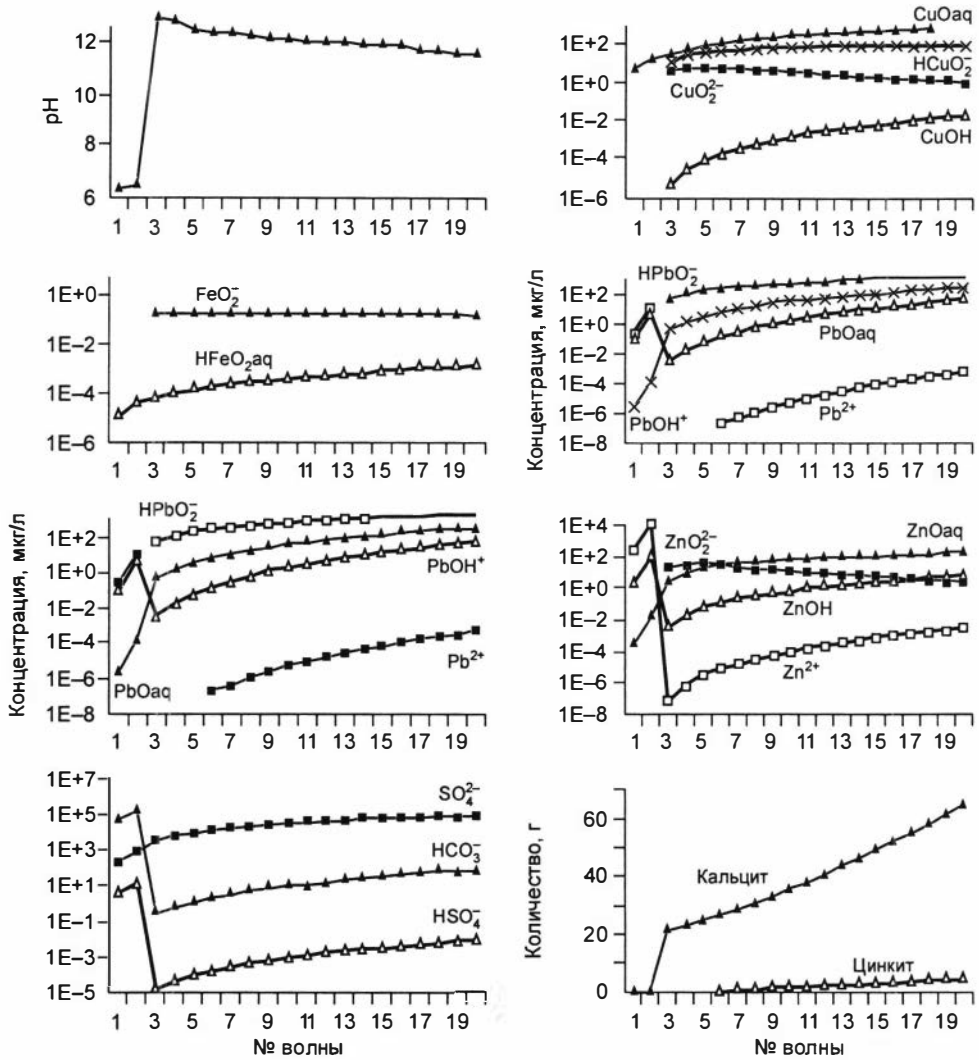


Рис. 8.7. Модель поведения элементов в вытекающем дренажном ручье.

цинка, свинца, меди). Оставшиеся растворы сливаются в отстойник (резервуар 4). Для каждого из резервуаров было смоделировано поведение твердых фаз (растворение–осаждение) и изменение химических форм нахождения в растворах металлов. На рис. 8.4 приведена детальная характеристика процесса: снижение pH растворов с самого начала окисления и растворения пирита до 13-й волны, после которой пирит исчезает, начинает отлагаться гематит, pH резко повышается. Железо очень быстро переходит в окисную форму, его нахождение в растворе варьирует за счет окисдных и гидроксидных форм. В резервуаре 2 (сульфидных хвостах) во время первых волн pH возрастает (при растворении алюмосиликатов), как

это зафиксировано С.Б. Бортниковой с соавт. [2003] в реальных растворах техногенных озер (см. рис. 8.5). В это же время идет возрастание растворенных форм металлов, и на 4-й волне кривые становятся пологими, т. е. концентрация металлов в растворе выходит на постоянный уровень. В третьем резервуаре, на карбонатном барьере (см. рис. 8.6) после 1-й волны начинается отложение карбонатов свинца, цинка, меди с одновременным возрастанием оксидных и гидроксидных комплексов в растворах. Значения рН растворов здесь соответствуют щелочной области и остаются стабильными, начиная с 3-й волны. Довольно сложная картина изменения состояния и состава растворов обнаруживается в пруду-отстойнике (рис. 8.7): при довольно низких валовых содержаниях металлов формы их нахождения варьируют, а кислотность среды, в начале процесса поднявшись до рН 12, постепенно снижается.

* * *

Таким образом, проведенный комплекс работ, состоящий из получения фактической информации по техногенным телам (полевые и лабораторные исследования вещества), экспериментального изучения процессов выщелачивания элементов из отходов и их осаждения на геохимических барьерах, создания количественных моделей для разных вариантов складированных отходов и обобщающей модели оптимального хвостохранилища, завершает определенный этап исследований природно-техногенных систем. Необходимо подчеркнуть, что масштабы таких систем с течением времени становятся все больше и с локального уровня переходят на региональный. Некоторые особые случаи могут оказывать и планетарное влияние. В настоящее время мы можем находить только следовые количества такого влияния, но ускорение процессов миграции техногенного вещества может привести к более осязаемому его обнаружению в регионах, совершенно, казалось бы, не связанных с источниками распространения. Предложенные модели (а более того – методология их построения) могут оказаться той основой, которая будет использована при дальнейшем планировании горно-добывающих и горно-перерабатывающих работ.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов А.А.* Флотационные методы обогащения. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1993. 412 с.
- Айриянц А.А.* Сульфидные техногенные системы как источник поступления тяжелых металлов в окружающую среду: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1999. 26 с.
- Белеванцев В.И., Смоляков Б.С., Рыжих А.П.* Химико-термодинамическое моделирование тяжелых металлов в природных водах (с учетом связывания на РОВ) // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III тысячелетия: Материалы 3-й Междунар. науч. конф. 3–7 сентября 2000 г. Томск: Изд-во науч.-техн. лит.-ры, 2000. С. 376–380.
- Белогуб Е.В., Удачин В.Н., Кораблев Г.Г.* Карабашский рудный район. Материалы к путеводителю геолого-экологической экскурсии. Миасс, 2003. 40 с.
- Борисенко А.С., Лебедев В.И., Тюлькин В.Г.* Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. 172 с. (Тр. ИГиГ СО АН СССР; Вып. 550).
- Бортникова С.Б.* Минералого-геохимические особенности золотого оруденения в полиметаллических рудных полях Северо-Восточного Салаира: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1989. 16 с.
- Бортникова С.Б.* Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах: вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, 2001. 48 с.
- Бортникова С.Б., Айриянц А.А., Колонин Г.Р., Лазарева Е.В.* Геохимия и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа // Геохимия. 1996. № 2. С. 171–185.
- Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Айриянц А.А.* Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2003. 120 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
- Гаськова О.Л.* Геохимические особенности и физико-химические параметры гипергенных процессов в зонах техногенеза: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск: Ин-т минералогии и петрографии СО РАН, 2005. 267 с.
- Гаськова О.Л., Бортникова С.Б., Айриянц А.А. и др.* Геохимические особенности техногенного озера, содержащего отходы цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд // Геохимия. 2000а. № 3. С. 317–328.
- Гаськова О.Л., Бортникова Е.П., Бортникова С.Б., Андросова Н.В.* Экспериментальное моделирование окислительного выщелачивания хвостов передела никель-кобальтовых руд // Химия в интересах устойчивого развития. 2000б. № 8. С. 373–380.
- Гигиенические* нормативы ГН 2.1.5.1315-03 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-

бытового водопользования". Зарегистрировано в Минюсте РФ 19 мая 2003 г. Регистрационный № 4550.

Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1991. 254 с.

Забелин В.И., Заика В.В., Лебедев В.И. Экология и здоровье. Кызыл: Тувин. кн. изд-во, 1995. 45 с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. М.: Недра. Кн. 2: Главные *p*-элементы. 1994. 303 с.; Кн. 3: Редкие *p*-элементы. 1996. 353 с.

Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. 2-е изд. М.: Гидрометеониздат, 1984. 375 с.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А. и др. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207–1219.

Колонин Г.Р., Гаськова О.Л., Моргунов К.Г. Физико-химическая модель формирования составов поверхностных вод при окислительном выщелачивании вещества сульфидсодержащих техногенных отвалов // Геохимия. 1999. № 2. С. 181–191.

Кораблев Г.Г., Ледин С.М., Усманов М.Л., Щербачева Е.П. Современное минералообразование в хранилищах отходов обогащения колчеданных руд Южного Урала // Уральский минералогический сборник. № 4. Миасс: Имин УрО РАН, 1995. С. 127–137.

Крайнов С.Р., Матвеева Л.И., Закутин В.П. Геохимические типы аммонийсодержащих подземных вод // Геохимия. 1995. № 4. С. 553–575.

Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы / Под ред. А.П. Виноградова. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1971. 220 с.

Лазарев М.И. Повышение эффективности передела в схеме производства кобальта гидрометаллургического цеха // Министерство цветной металлургии СССР. Свердловск: ЦИПКИТР, 1979.

Лазарева Е.В. Поведение мышьяка и сурьмы в процессе гипергенного преобразования отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2003. 20 с.

Лебедев В.И., Борисенко А.С. Стадийность образования и минеральная зональность арсенидных жил Хову-Аксинского месторождения // Генетическая минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. С. 149–163. (Тр. ИГиГ СО АН СССР; Вып. 587).

Лебедев В.И., Кужугет К.С., Лебедева М.Ф. Изученность минерально-сырьевых ресурсов Республики Тыва и перспективы их освоения. Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общество. Кызыл: Изд-во ТувИКОПР СО РАН, 2001. С. 26–33.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 389 с.

Макаров Д.В. Теоретическое и экспериментальное обоснование химических превращений сульфидов в техногенных отходах и изучение влияния продуктов окисления минералов на их технологические свойства и окружающую среду: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: ИПКОН РАН, 2006. 38 с.

Макаров Д.В., Макаров В.Н. Изменение нерудных минералов горно-промышленных отходов в процессе хранения под воздействием "кислотных дождей" // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7. С. 697–702.

Маркович Т.И. Процессы гидрохимического окисления сульфидов тяжелых металлов с участием азотистой кислоты: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1999. 20 с.

Мехренина О.С. Химический состав техногенных илов северной части Карабашской геотехнической системы // Минералогия техногенеза-2001. Миасс: Имин УрО РАН, 2001. С. 261–263.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Под ред. А.И. Тугаринова. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Наука, 1973. Т. 1. 656 с.

Неудачин А.П. Геологические проблемы цианидного выщелачивания золота. Проблемы и приоритеты // Геоэкология. 2003. № 5. С. 422–426.

Никандров А.М., Трунов Н.М., Жулидов А.В., Латин И.А. Принципы и задачи экологического нормирования пресноводных экосистем // Экологическая химия водной среды. II Всесоюз. Школа. М., 1988. С. 41–61.

Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 151 с.

Плюснин А.М. Геохимия подземных вод зоны активного водообмена горноскладчатых областей (на примере Забайкалья): Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Томск, 2001. 49 с.

Повилайтис М.М. Основные черты минералогии Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 167 с.

Сиденко Н.В. Миграция тяжелых металлов и мышьяка в зоне гипергенеза сульфидных отходов Бериккульского золотодобывающего завода: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2001. 20 с.

Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.: Геолтехиздат, 1951. 335 с.

Смоляков Б.С., Дроньк М.И. Химико-экологический мониторинг состояния пресноводных экосистем. 3. Натурное моделирование воздействия загрязняющих веществ // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3, № 3. С. 237–244.

Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Немировский А.М. Химико-экологический мониторинг внутренних водоемов. Сезонная и суточная динамика минерального состава воды Обского моря // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2. С. 493–499.

Смоляков Б.С., Немировский А.И., Коковкин В.В. и др. Электрохимические методы анализа в мониторинге состояния пресноводных экосистем // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, № 10. С. 1085–1089.

Удачин В.Н., Еришов В.В. Экспериментальное исследование миграции меди, цинка и свинца из промтоходов Карабашской геотехнической системы // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения: Материалы конф. Ч. II. Уфа, 1996. С. 68–72.

Усманов М.Л. Гипергенные преобразования отходов обогащения сульфидных руд // Уральский минералогический сборник. № 5. Миасс: УрО РАН, 1995. С. 138–142.

Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минералогический сборник. № 5. Миасс: УрО РАН, 1995. С. 3–22.

Шарипов М.П., Ашимхина Т.П. Исследование комплексообразования в системе ферри-ферро-мышьяковая кислота методами амперометрии и оксидиметрии // Труды Химико-металлургического института АН КазССР. 1980. Т. 28. С. 126–135.

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.

Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений / Под ред. И.Ф. Григорьева. Пер. с англ. М.; Л.: ОНТИ, 1935. 478 с.

Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза сульфидных месторождений. М.: Недра, 1978. 229 с.

Ainsworth N., Cooke J.A., Johnson M.S. Distribution of antimony in contaminated Grassland: 1 – vegetation and soils // Environmental Pollution. 1990. Vol. 65. P. 65–77.

Ainsworth N., Cooke J.A., Johnson M.S. Biological significance of antimony in contaminated grassland // Water Air Soil Pollut. 1991. Vol. 57. P. 193–200.

Ambe S. Adsorption kinetic of antimony (V) ions onto α -Fe₂O₃ surfaces from an aqueous solution // Langmuir. 1987. Vol. 3. P. 489–493.

Andreae M.O., Byrd J.T., Froelich P.N. Arsenic, antimony, germanium and tin in the Tejo estuary, Portugal: modeling a polluted estuary // Environ. Sci. Technol. 1983. Vol. 12. P. 731–737.

Balistrery L.S., Murray J.W., Paul B. The geochemical cycling of trace elements in biogenic meromictic lake // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58, N 19. P. 3993–4008.

Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters // U.S. Geological Survey Open-File Report. 1991. P. 91–183.

Beckett P.J., Pappin-Willanen S., Courtin G.M. Techniques for establishing aquatic vegetation in permanently flooded tailings – a field test // Proc. of ISGS (GEOENV'97). Istanbul, Turkey 1–5 September 1997 / Ed. I. Yilmazer. 1999. P. 252–266.

Bellaoui A., Chtaini A., Ballivy G., Narasiah S. Sabilisation des residus miniers acides á láide des poussieres de four de cimenterie comme source basique // Colloque NEDEM, Noranda, Canada. 1996. P. 217–230.

Belzile N., Tessier A. Interaction between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. Vol. 54. P. 103–109.

Bladh K.W. The formation of goethite, jarosite and alunite during the weathering of sulfide-bearing felsic rocks // Econ. Geol. 1982. Vol. 77. P. 176–184.

Blair R.D., Cherry J.A., Lim T.P., Vioyurka A.J. Groundwater monitoring and contaminant occurrence at an abandoned tailings area, Eliot Lake, Ontario // Proc. 1st Intern. Conf. Uranium Mine waste disposal. 1980. P. 911–944.

Blowes D.W., Jambor J.L. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada // Appl. Geochem. 1990. Vol. 5. P. 327–346.

Blowes D.W., Lortie L. Microbiological, Chemical, and Mineralogical Characterization of Kidd Creek Mine Tailings Impoundment, Timmins Area, Ontario // Geochem. J. 1995. Vol. 13. P. 13–31.

Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. Vol. 55. P. 965–978.

Bodenan F., Baranger Ph., Piantone P. et al. Arsenic behavior in gold-ore mill tailings, massif Central, France: Hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures // Appl. Geochem. 2004. Vol. 19. P. 1785–1800.

Bornan R.S., Watson D.M. Chemical processes in abandoned sulfide tailings dumps and environmental implications for Northeastern New Brunswick // Can. Inst. Mining Metall. Bull. 1976. Vol. 69. P. 86–96.

Bortnikova S.B., Airjants A.A., Lasareva E.V., Karlova S.B. Mineralogical forms of precious metals in oxidized ores of the Salair mine, West Siberia, and their importance in the metallurgical

treatment // Process Mineralogy XIII: Applications to Beneficiation Problems, Pyrometallurgical Products, Advanced Mineralogical Techniques and Other Industrial Problems / Ed. R.D. Hagni. Department of Geology and Geophysics University of Missouri-Rolla. Rolla; Missouri. 1995. P. 213–223.

Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Airijants A.A. et al. Influence of carbonate minerals on contemporary oxidation processes in tailings of Pb-Zn ore recovery. Society of Economic Geologists. Spec. Publ. 1997. N 4. P. 640–653.

Bortnikova S.B., Sidenko N.V., Lazareva E.V. et al. The scales of chemical weathering of stored tailings / Ed. I. Yilmazer // Proc. of the Intern. Symp. on Geol. and Environ., GEOENV'97. 1999. P. 229–236.

Bowel R.J., Bruce I. Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall // Appl. Geochem. 1995. N 10. P. 237–250.

Brown J.R.G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1999. Vol. 96. P. 3388–3395.

Bryner L.C., Walker R.B., Palmer R. Some factors influencing the biological and non-biological oxidation of sulfide minerals // Transact. Soc. Mining Eng. 1967. Vol. 238. P. 56–65.

Burckhard S.R., Schwab A.P., Banks M.K. The Effects of Organic Acids on the Leaching of Heavy Metals from Mine Tailings // J. Hazardous Materials. 1995. Vol. 41. P. 135–145.

Cherry D.S., Guthrie R.K. Toxic metals in surface waters from coal ash // Water resources Bull. 1977. Vol. 13. P. 1227–1236.

Coston J.A., Fuller C.C., Davis J.A. Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59, issue 17. P. 3535–3547.

Davis G.B., Ritchie A.I.M. A model oxidation in pyritic mine wastes I. Equations and approximate solution // Appl. Math. Modeling. 1986a. Vol. 10. P. 314–322.

Davis G.B., Ritchie A.I.M. A model oxidation in pyritic mine wastes II. Comparison of numerical and approximate solution // Ibid. 1986b. Vol. 10. P. 323–329.

Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. Surface ionization and complexation at oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 63. P. 480–499.

Davis J.A., Coston J.A., Kent D.B., Fuller C.C. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages // Environ. Sci. Technology. 1998. Vol. 32. P. 2820–2828.

Davis J.A., Meece D.E., Kohler M., Curtis G.P. Approaches to surface complexation modeling of uranium (VI) adsorption on aquifer sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68, N 18. P. 3621–3641.

De Vos K.J., Blowes D.W., Robertson W.D., Greenhouse J.P. Delineation and evaluation of a plume of tailings derived water, copper cliff, Ontario // Proc. at Sudbury'95: Conf. on Mining and the Environment / Eds. Th.P. Hynes, M.C. Blanchette. 1995. Vol. II. P. 673–682.

Dubrovsky N.M., Cherry J.A., Readon E.J., Vityurka A.J. Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in Eliot Lake Uranium District: 1, Groundwater zone // Canadian Geotech. J. 1984. Vol. 22. P. 110–128.

Duker A., Ledin A., Karlsson S., Allard B. Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid // Appl. Geochem. 1995. Vol. 10, issue 2. P. 197–205.

EK C. Cyanide pollution and treatment methods. TEMPUS JEP N 036557. Pollution abatement in the mining and mineral processing industry. 1993a. P. 12–24.

EK C. Retreatment of gold-containing tailings. TEMPUS JEP N 036557. Pollution abatement in the mining and mineral processing industry. 1993b. P. 40–52.

Fanfani L., Zuddas P., Chessa A. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering // J. Geochem. Exploration. 1997. Vol. 58. P. 241–248.

- Filella M., Belzile N., Chen Yu-W.* Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. // *Earth Sci. Rev.* 2002a. Vol. 57. P. 125–176.
- Filella M., Belzile N., Chen Yu-W.* Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry // *Ibid.* 2002b. Vol. 59. P. 265–285.
- Forstner U.* Contaminated Sediments. Lecture Notes in Earth Science 21. 1989. Springer Verlag. 157 p.
- Frimmel F.H., Huber L.* Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases // *Environ. Intern.* 1996. Vol. 22, N 5. P. 507–517.
- Gadde R.R., Laitinen H.A.* Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46, N 13. P. 2022–2026.
- Gaskova O.L., Bortnikova E.P.* Physical-chemical modeling of Sb-behaviour at the tailings impoundment of Komsomolsky gold-recovery plant // *Proc. of GEOENV'97 / Ed. I. Yilmazer.* Istanbul, Turkey: Chamber of Geological Engineers of UCEAT. 1998. P. 11–20.
- Garrels R.M.* Mineral Equilibria. Harper, New York, 1960. 254 p.
- Gaskova O.L., Azaroual M., Piantone P.* Arsenic behavior in subsurface hydrogeochemical systems – A critical review of thermodynamic data for minerals and aqueous species of arsenic. France: BRGM Report R40629. 1999. 46 p.
- Gaskova O.L., Bessonova E.P.* Experimental modeling of trace element leaching from As-bearing tailings impoundments // *Proc. of the Intern. Symp. on WRI-10 / Ed. R. ... Cidu.* Rotterdam: Balkema, 2001. P. 787–790.
- Gaskova O.L., Bessonova E.P., Bortnikova S.B.* Leaching experiments of trace elements release from the arsenic-bearing tailings of Khovu-Aksy (Tuva Republic, Russia) // *Appl. Geochem.* 2003. Vol. 18, N 9. P. 1361–1371.
- Giere R., Sidenko N.V., Lazareva E.V.* The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia) // *Appl. Geochem.* 2003. Vol. 18, N 9. P. 1347–1359.
- Hakkanson K., Karlsson S., Allard B.* Effects of pH on the accumulation and redistribution of metals in a polluted stream bed sediment // *The Science of the total Environment.* 1989. Vol. 87/88. P. 43–57.
- Hammarstrom J.M., Seol R.R., Meier A.L., Jackson J.C.* Weathering of sulfidic shale and copper mine waste: secondary minerals and metal cycling in Great Smoky Mountains National Park, Tennessee, and North Carolina, USA // *Environmental Geology.* 2003. Vol. 45. P. 35–57.
- Herr C., Gray N.E.* Environmental impact of acid mine drainage on the Avoca River: Metal fluxes in water and sediment. Pt. II. Metal contamination of riverine sediments // *Dublin: Technical Report 14, Water technology Research, Tvinity College, University of Dublin.* 1995. P. 36.
- Hogfeldt E.* Stability constants of metal-ion complexes. In Part A: Inorganic ligands. Pergamon Press.
- Horowitz A.J., Elrick K.A., Robbins J.A., Cook R.B.* Effect of mining and related activities on the sediment trace element geochemistry of Lake Coeur D'Alene, Idaho, USA Part II: Subsurface sediments. Hydrological processes. 1995. Vol. 9. P. 35–54.
- Jambor J.L., Blowes D.W.* Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. 1994. Mineralogical Association of Canada: Nepean. Vol. 22. 438 p.
- Jambor J.L., Blowes D.W.* Theory and application of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes // *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy / Eds. L.J. Cabri, D.J. Vaughan.* Short Course Series. 1998. Vol. 27. Ch. 12. P. 367–401.

Jenne E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides // *Adv. Chem. Ser.* 1968. Vol. 73. P. 337–387.

Jung M.C., Tornton I. Heavy metals contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zink mine, Korea // *Environ. Geochem.* 1996. Vol. 11, issue 1–2. P. 53–59.

Jurjovec J., Blowes D.W., Ptacek C.J. Acid neutralization in mill tailings and the effect of natrojarosite addition // *Proc. of Conf. on Mining and the Environment.* Sudbury, Ontario. 1995. P. 6–11.

Kelley B.C., Tuovinen O.H. Microbial oxidation of minerals in mine tailings // *Chem. and Biology of Solid Waste.* Berlin: Springer Verlag, 1988. P. 33–53.

Koppe P., Stohr H., Kornatzki K.H. Schwermetallprofil in Ruhreinzugsgebiet. GIT, 1988. Vol. 32, N 9. P. 973–980.

Koretsky C. 2000. Review: The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective // *J. Hydrology.* 1984. Vol. 230. P. 127–171.

Kosmulski M. Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1996. Vol. 117. P. 201–214.

Kucha H., Martens A., Ottenburgs R. et al. Primary minerals of Pb-Zn mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombieres, Belgium // *Environ. Geochem.* 1996. Vol. 27. P. 1–15.

Kuipers A.T., Mulder W. Water – soluble organic matter in forest soils // *Plant Soil.* 1993. Vol. 152. P. 215–235.

Langmuir D., Mahoney J., MacDonald A., Rowson J. Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. Vol. 63, N 19/20. P. 3379–3394.

Larcher W. Oekophysiologie der Pflanzen. Ulmer, Stuttgart, 1994.

Maher W.A. Evaluation of a sequential extraction scheme to study association of trace elements in estuarine and oceanic sediments // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1984. Vol. 32. P. 339–344.

Manceau A. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH) edges // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. Vol. 59, issue 17. P. 3647–3653.

Mann A.W. Hydrogeochemistry and weathering on the Yidarn Block, Western Australia – Ferrollysis and heavy metals in continental brines // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. Vol. 43. P. 181–190.

Mihaljevic M., Sisra L., Ettlara V. et al. Oxidation of As-bearing gold ore - a comparison of batch and column experiments // *J. Geochem. Explor.* 2004. Vol. 81. P. 59–70.

Mineral-Water Interface Geochemistry / Eds. M.F. Hochella Jr., A.F. White // *Miner. Sci. of America, Rev. Mineral.* 1990. Vol. 23. 603 p.

Mok W-M., Wai C.M. Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D'Alene River, Idaho // *Environ. Sci. Technol.* 1990. Vol. 24. P. 102–108.

Moore J.W., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. Appl. New York: Springer, 1984. P. 268.

Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S., Mills A.L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. Vol. 51. P. 1561–1571.

Nordstrom D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // *Acid Sulfate Weathering.* Ch. 3. 1982. P. 37–59.

Nordstrom D.K., Alpers C.N. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1999a. Vol. 96. P. 3455–3462.

Nordstrom D.K., Alpers C.N. Geochemistry of acid mine waste // Reviews in Economic Geology, The environmental geochemistry of ore deposits / Eds. G.S. Plumlee, M.J. Logsdon. Part A: Processes, techniques, and health issues. 1999b. Vol. 6A. P. 133–160.

Nordstrom D.K., Jenne E.A., Ball J.W. Redox equilibria of iron in acid mine waters // Chemical modeling in aqueous systems / Ed. E.A. Jenne. Amer. Chem. Soc. Symp. Series 93. Washington, 1979. P. 51–79.

Paktunc A.D. Characterization of mine waste for prediction of acid mine drainage // Environmental impacts of mining activities / Ed. J.M. Azcue. Berlin–New York: Springer, 1999. P. 19–40.

Paktunc A.D., Szymansky J., Lastra R. et al. Assessment of potential arsenic mobilization from the Ketz River mine tailings, Yukon, Kanada // Proc. of waste Characterization and treatment symposium, Orlando, Florida, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. 1998. P. 12–18.

Rimstidt J.D., Chermak J.A., Gagen P.M. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions // Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation / Eds. C.N. Alpers, D.W. Blowes. ACS Symposium Series 550. Washington, 1994. P. 2–13.

Robins R.G. Arsenic chemistry in relation to the disposal and stability of metallurgical extraction wastes // Arsenic and Mercury Workshop on Removal, Recovery, Treatment and Disposal, Alexandria VA. US EPA Report EPA/600/R-92/105. 1992. P. 4–7.

Romkens P.F., Bril J., Salomons W. Interaction between Ca^{2+} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization // Appl. Geochem. 1996. Vol. 11. P. 109–115.

Salmon S.U., Malmstrom M.E. Geochemical processes in mill tailings deposits: modeling of groundwater composition // Appl. Geochem. 2004. Vol. 19. P. 1–17.

Sato M. Oxidation of sulfide orebodies. II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 °C // Econ. Geol. 1960. Vol. 55. P. 1202–1231.

Shotyk W. Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. Water, Air, and Soil Pollution 90. 1996. P. 375–405.

Sidenko N.V., Giere R., Bortnikova S.B. et al. Mobility of heavy metals in self-burning waste heaps of the zinc smelting plant in Belovo (Kemerovo Region, Russia) // J. Geochem. Explor. 2001. Vol. 74, N 1–3. P. 109–125

Skousen J. Overview of passive system for treating acid mine drainage. 1997. Green Lands, Vol. 4, N 27. P. 34–43.

Smith R.J. Swifter action sought on food contamination. Science. 1980. Vol. 207. P. 163.

Sposito G. The Surface Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 1984.

Stromberg B., Banwart S. Kinetic modeling of geochemical processes at the Aitic mining waste rock site in northern Sweden // Appl. Geochem. 1994. Vol. 9. P. 583–595.

Takaynagi K., Cossa D. Vertical distribution of Sb(III) and Sb(V) in Pavin lake, France // Water Res. 1997. Vol. 31, N 3. P. 671–674.

Tessier A., Cambell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. Vol. 51, issue 7. P. 256–273.

Tessier A., Cardigan R., Dubreul B., Rapin F. Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. N 3. P. 1511–1522.

- Uboldini S., Veglio F., Fornari P., Abbruzzese C.* Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite // Hydrometallurgy. 2000. Vol. 57. P. 187–199.
- Udachin V.N., Williamson B.J., Purvis O.W. et al.* Assesment of Environmental impacts of active smelter operations and abandoned mines in Karabash, Ural Mountains of Russia. Sustainable Development. 2003. Vol. 11. P. 133–142.
- Warren L.A., Zimmerman A.P.* The importance of surface area in metal sorption by oxides and organic matter in a heterogenous natural sediment // Appl. Geochem. 1994. Vol. 9. P. 45–254.
- Watten B.J.* Process and apparatus for carbon dioxide pretreatment and accelerated limestone dissolution for treatment of acidifield water. U.S. Patern 5914046, U.S. DOC, Washington, DC. 1999.
- Wen X., Du Q., Tang H.* Surface complexation model for the heavy metal adsorption on natural sediment // Environ. Sci. Technol. 1998. Vol. 32. P. 870–875.
- Whiting K.S.* The thermodynamic and geochemistry of arsenic, with application to subsurface waters at the Sharon Steel superfund site at midvale, Utah. Thesis. Master's-Colorado School of Mines, Golden, Co-T-4128. 1992. 220 p
- Wunderly M.D., Blowes D.W., Frind E.O. et al.* A multicomponent reactive transport model incorporating kinetically controlled pyrite oxidation // Paper presented at Sudbery'95: Conf. on Mining and the Environment, Sudbery, Ontario, May 28–June 1. 1995. P. 10.
- Yelpatyevsky P.V.* Factors controlling metal content of mining waters // Proc. of the 8th Intern. Symp. on Water-Rock Interaction – WRI-8. Vladivostok, Russia, 15–19 Aug. 1995 / Ed. Y.K. Kharaka, O.V. Chudaev, A.A. Balkema. Rotterdam: Brookfield, 1995. P. 901–904.
- Zhu C.* Estimation of surface precipitation constants for sorption of divalent metals onto hydrous ferric oxide and calcite // Chem. Geol. 2002. Vol. 188. P. 23–32.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	8
Глава 1. Объекты исследования	13
1.1. Джидинский отвал сульфидного промпродукта	14
1.2. Берикульский отвал кеков цианирования сульфидного флотоконцентра центра	16
1.3. Комсомольское хвостохранилище	18
1.4. Отвал клинкеров Беловского цинкового завода	20
1.5. Хвостохранилище Талмовские Пески	21
1.6. Хову-Аксинские хранилища	23
1.7. Отходы Карабашской обогатительной фабрики	26
Глава 2. Методология исследования	28
2.1. Полевые исследования	—
2.2. Лабораторное изучение	29
2.3. Экспериментальные исследования	31
2.4. Теоретическое моделирование	37
Глава 3. Геохимия процессов перераспределения элементов в насыпных отвалах	40
3.1. Джидинский отвал сульфидного промпродукта	41
3.2. Берикульский отвал кеков цианирования сульфидного флотоконцентра	49
3.3. Комсомольское хвостохранилище	58
3.4. Отвал клинкеров Беловского цинкового завода	66
3.5. Хвостохранилище Талмовские Пески	69
3.6. Хову-Аксинские хранилища	79
3.7. Основные закономерности гипергенного изменения насыпных отвалов	100
Глава 4. Водный вынос тяжелых металлов	106
4.1. Берикульский дренаж	—
4.2. Беловский дренаж	111
4.3. Дренаж Комсомольского озера	116
Глава 5. Лабораторные эксперименты	120
5.1. Определение закономерностей распределения металлов в техногенных телах	—
5.2. Экспериментальное моделирование выщелачивания рассеянных элементов из отходов обогащения Co-Ni-арсенидных руд	124
Глава 6. Численные модели процессов трансформации вещества в хранилищах основных типов	132
6.1. Сульфидная модель	—
6.2. Карбонатная модель	134
6.3. Силикатная модель	136
Глава 7. Натурные эксперименты	138
7.1. Эксперименты с веществом карабашских отходов	—
7.2. Эксперименты с веществом отвала клинкеров Беловского цинкового завода	148
Глава 8. Обобщенная модель и практические рекомендации	151
Литература	160

Тематический план
выпуска изданий СО РАН
на 2006 г., № 61

Научное издание

Светлана Борисовна Бортникова,
Ольга Лукинична Гаськова,
Елизавета Павловна Бессонова

ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМ

Утверждено к печати Ученым советом
Института геологии и минералогии СО РАН

Редактор *В.И. Варламова*
Художественный и технический редактор *О.М. Вараксина*
Корректор *И.А. Абрамова*
Компьютерная верстка *С.Ю. Бадалян*

Подписано в печать 10.03.07. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Гарнитура Petersburg. Усл. печ. л. 13,7.
Уч.-изд. л. 13,0. Тираж 350 экз. Заказ № 170.

НП "Академическое издательство "Гео"
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3
<http://www.izdatgeo.ru>



Бортникова Светлана Борисовна

Доктор геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией ИГМ СО РАН (Новосибирск), профессор, специалист в области геохимии современных процессов миграции химических элементов в регионах с повышенной антропогенной нагрузкой. Исследования касаются влияния отходов горно-рудной промышленности на окружающую среду и способов минимизации риска для экологии населенных территорий.

e-mail: sveta@uiggm.nsc.ru



Гаськова Ольга Лукинична

Доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН, преподаватель кафедры геологии рудных месторождений ГГФ НГУ. В последние годы основное внимание в своей работе уделяет проблемам, связанным с моделированием теоретическими и экспериментальными методами загрязнения окружающей среды токсичными отходами горно-перерабатывающих предприятий.

e-mail: gaskova@uiggm.nsc.ru



Бессонова Елизавета Павловна

Кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник ИГМ СО РАН. Занимается исследованиями техногенных систем и их взаимодействия с компонентами биосферы, а также вулканогидротермальных процессов в областях активного вулканизма (Камчатка, Курильские острова).

e-mail: liza@uiggm.nsc.ru