

В. А. БЕРЕЖНОЙ (СЗТУ), Е. Б. СУНЦОВА (Севморгео), В. И. АРТЕЕВА (ИГД РАН),  
Н. Г. БЕРЕЖНАЯ (ВСЕГЕИ), А. В. ШАЙДУРОВА (ЦГЭИ)

## ТЕХНОГЕННЫЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ

Рассмотрены наиболее характерные условия и закономерности формирования, существования и разрушения техногенных титаномагнетитовых месторождений, представляющих собой накопители и аккумуляторы твердых отходов (золы, шлаков, огарка, шлама) тепловых и электрических станций на горючих ископаемых, цехов (предприятий) по производству серной кислоты, предприятий по производству аммофоса и комбинатов целлюлозно-бумажной промышленности.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в каждом отдельном накопителе может находиться до 15 млн т рудного концентрата, состоящего в основном из железа и серы. К наиболее распространенным попутным компонентам относятся Al, Mn, Co, Ni, Ti, Th, V, Zn и Ba. Как правило, эти элементы образуют минеральную ассоциацию из гидроксидов, ильменита, альмандина, амфибола, эпидота и монацита.

Коэффициенты кондиционности не превышают 0,86–1,26. Однако по совокупности признаков эти рудные месторождения могут рассматриваться в качестве чрезвычайно перспективных для промышленной разработки.

In article are considered the most typical conditions and regularities of the shaping, existence and destroying of technogenous titanium-magnetite ore deposits, presenting itself storage device and catching basins of hard waste products (the ashes, slag, candle and shlamе) from heat and electric station on combustibile fossilized, shop (the enterprise) on production by chamois of the acid and combine cellulose-paper industry.

The results of the investigation witness, that in each waste basin can be before 15 millions ton ore concentrate, consisting of ferric and sulphurs basically. A most wide-spread passing component are Al, Mn, Co, Ni, Ti, Th, V, Zn and Ba.

As a rule, these elements form the mineral assotiation, presented by hydroxides of ferric, ilmenite, almandine, amphibole, epidote and monazite.

The condition's factors does not exceed 0,86–1,26. However, on the basis of sign this type of ore deposits can be considered as exceedingly perspective for industrial exploit.

Резкий рост населения планеты и современная практика производства интенсифицируют процессы антропогенного массо- и энергообмена в природной среде. Наиболее активно эти процессы протекали в XX в. из-за роста потребительских тенденций в обществе и необходимости повышения объемов добычи минеральных ресурсов.

Так, при удвоении численности населения Земли каждые 40 лет двукратное увеличение добычи в XX в. наблюдалось каждые 15 лет (Обзор ВИЭМС, 1984). При этом наиболее активно возрастает добыча металлов подгруппы бора (добыча алюминия возросла в 1100 раз), подгруппы хрома (извлечение молибдена выросло в 2500 раз), а также извлечение горючих полезных ископаемых (более чем в 120 раз за 70 лет) и металлов подгруппы никеля (в 75 раз). Суммарная добыча за этот период составила более  $25 \times 10^{12}$  м<sup>3</sup> газа, более  $10^{10}$  т угля и  $5 \times 10^{10}$  т нефти, более  $2 \times 10^{10}$  т железных руд, сотни миллионов тонн серы, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка, миллионы тонн

молибдена, вольфрама, сурьмы и сотни тысяч тонн ртути, золота и т. д.

При «цивилизованном» уровне жизни европейского города численностью в 1 млн человек в природную среду (ПС) ежедневно сбрасывается 500 000 м<sup>3</sup> сточных вод разной степени очистки, 2 000 т твердых отходов, 150 т сернистого газа, 100 т нитратов, 450 т CO<sub>2</sub> и т.д. Совершенно очевидно, что максимальный объем отходов формируется вблизи территориально-промышленных комплексов (ТПК).

В этих условиях вокруг ТПК образуется контур наземных и подземных накопителей бытовых и промышленных отходов: разнообразных свалок, отстойников, компостных площадок, полей аэрации, галерей, скважин подземного хранения и т.д. Для северо-запада РФ одним из основных очагов загрязнения почв, подземных и поверхностных вод являются многочисленные накопители золы городских и промышленных ТЭС.

Следует признать, что на сегодня отсутствуют классификации техногенных месторождений, корректные методы и технология их поисков и раз-



Рис. 1. Накопитель пиритного огарка в г. Сясьстрой Волховского района Ленинградской области

ведки. Прежде всего это объясняется специфическими особенностями формирования, структуры и состава техногенных рудопроявлений.

Цель настоящей работы — оценка перспектив рудоносности концентрата в золонакопителях ТЭС и на участках складирования твердых отходов (пиритного огарка) при децентрализованном производстве серной кислоты (рис. 1).

При проведении исследований нами были использованы как традиционные методы изучения ПС, так и новые, в определенной степени учитывающие особенности их формирования и разубоживания.

К реализованным традиционным методам изучения относятся сбор и анализ фондовых материалов, инструментальные геодезические работы, бурение скважин, отбор проб почв, золы, пиритного огарка, донных отложений, отбор проб снега, подземных, поверхностных и сточных вод, различные виды лабораторных работ по определению концентрации компонентов в разных средах, определение минералогического состава и инженерно-геологических свойств техногенных отложений, создание специализированных баз данных, статистическая обработка результатов исследований.

К реализованным «нетрадиционным» методам решения поставленной задачи относятся анализ технологии производства, геоэкологическое обследование, отбор проб отложений без нарушения их сплошности, структуры и газового состава, полевой химический анализ *in situ*, детерминированное моделирование гидродинамических, гео- и гидрохимических процессов в природной среде в естественных и нарушенных условиях, «комплексный» метод оценки «кондиционности» рудопроявлений.

## Результаты изучения состава концентрата и оценка кондиций техногенных рудопроявлений по массе и концентрациям полезных компонентов

**Общие закономерности.** Комплексные исследования, проведенные на накопителях золы, шлаков и пиритного огарка в Ленинградской, Вологодской областях и в Карелии, позволили выявить наиболее общие особенности их строения и состава:

— объем отдельных накопителей составляет 1–7 млн м<sup>3</sup>, что соответствует компактному хранению до 15 млн т рудного концентрата;

— каждый накопитель представляет собой техногенное рудопроявление с чрезвычайно широким спектром главных и попутных компонентов;

— к главным компонентам относятся железо и сера, к наиболее распространенным попутным элементам — Ni, Al, Mn, Co, Th, V, Zn и Ba, которые могут образовывать самостоятельные кристаллы или находиться в виде изоморфных примесей;

— индивидуальный набор попутных элементов определялся составом сжигавшегося топлива, технологией производства серы, способом транспортировки отходов, составом рабочей жидкости при использовании гидротранспорта, а также интенсивностью физико-химических процессов в зоне аэрации и в грунтовом горизонте;

— состав макро- и микрокомпонентов оруденения чрезвычайно специфичен и не имеет аналогов среди природных железорудных и полиметаллических месторождений.

**Ассоциации минералов.** Статистическая обработка результатов количественного спектрального анализа\* точечных, бороздковых и керновых проб рудного концентрата позволила оценить качество техногенных рудопроявлений, однородность их состава и наличие корреляционных связей между концентрациями элементов.

Так, по результатам анализа коэффициент вариации полезных компонентов в отдельных накопителях колеблется от 25 до 50%. Это позволяет отнести рассматриваемый тип накопителей к рудопроявлениям с равномерным и неравномерным распределением (второго и третьего классов). Однако при рассмотрении результатов анализов из всей совокупности изученных территорий фиксируется крайне неравномерное распределение ( $K > 150\%$ ) концентраций полезных компонентов с выделением четырех групп элементов (табл. 1), связь между которыми отражена на рис. 2.

Мы считаем, что выделение четырех групп элементов по наличию—отсутствию положительных и/или отрицательных корреляционных связей отражает разнообразие технологических и природных условий формирования техногенных рудопро-

\* Анализ проводился в лаборатории изотопных исследований ИГГД РАН, геохимической лаборатории ПО «Севморгео» и в химической лаборатории Дрезденской высшей технической школы.

## ВЫДЕЛЕННЫЕ ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ СВЯЗЯМИ

Группа	Подгруппа	Ассоциации	Отрицательная связь с элементами
1	1a	FeO–Mn	Y–Pb–Th–Ba–V–Cu–Zn
2	1б	Mn–Ti–Cr–Ni	Y–Pb–Th–Ba–V–Cu
3		Ba–Zr–V–Sr	Ti–Mn–Cr–Ni–Co
4		Co–Pb–Th–(Zn)	Ti–Mn–Fe–Y–Zr
		Rb–Y–Cu	Ti–Pb–Zn–Co

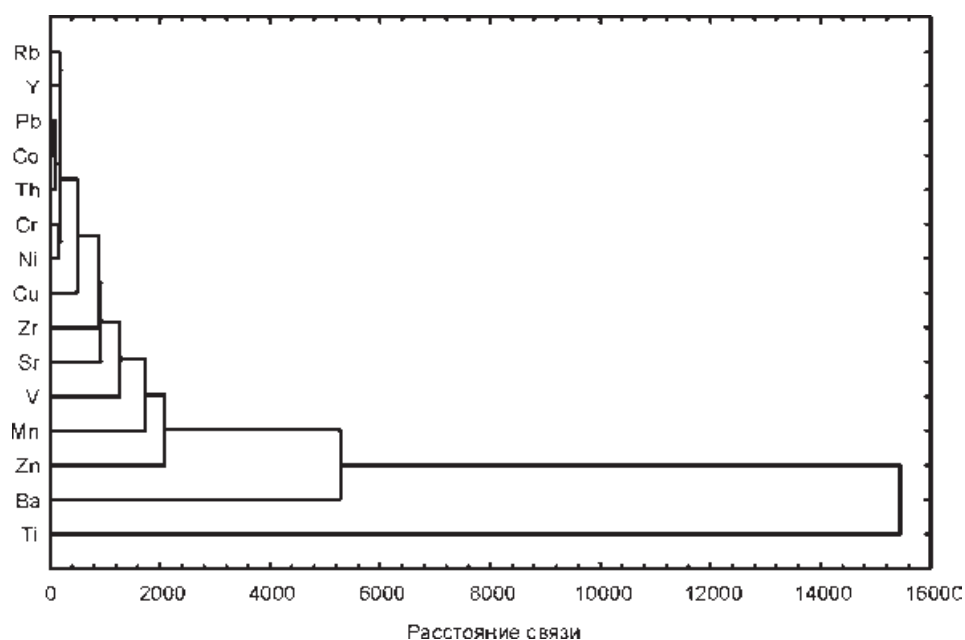


Рис. 2. Древовидная диаграмма кластерного анализа данных о концентрации полезных компонентов

Из рассмотрения исключены данные о высоком (в 3–5 раз выше фона) содержании радиоактивных изотопов  $Ra^{226}$  и  $Th^{232}$  (100 и 70 Вк/кг соответственно), а также данные об аномально высоком содержании железа

роявлений и возможное наличие дополнительных источников поступления компонентов.

Наиболее вероятно, что высокие концентрации первой группы металлов обусловлены тремя технологическими причинами: производством серной кислоты из сульфидов, обогащением золы при сгорании углей, а также выпадением из атмосферы в результате ее загрязнения выбросами ТЭС. Объединение двух подгрупп в одну обусловлено отнесением всех элементов группы к слабоподвижным, инертным и практически неподвижным (коэффициент миграции в воде 0,001–0,1), а также ассоциацией элементов, имеющих обратную корреляционную связь с элементами первой группы.

Вторая и третья группы элементов могли быть сформированы в результате наложения двух процессов: обогащения золы и использования при гидротранспорте промышленных сточных вод с

высокой плотностью. Как правило, элементы второй и третьей групп относятся к подвижным и легковыносимым с коэффициентом водной миграции 0,1–10.

Наиболее вероятной причиной обособления металлов четвертой группы является их высокая концентрация в коренных породах и выпадение твердых частиц из выбросов ТЭС.

**Минеральный состав концентрата.** Разнообразие исходного химического состава и сочетание естественных и техногенных термодинамических условий определяют сохранение и/или формирование широкого спектра рудообразующих, акцессорных и вторичных минералов и образований. Так как изучение минералогического состава концентрата чрезвычайно важно при разработке технологии обогащения и/или извлечения полезных компонентов, оно выделено нами в

самостоятельную задачу, которая была реализована специалистами СЗТГУ.

Как и следовало ожидать, легкая фракция представлена преимущественно кварцем (80–98%) и техногенными образованиями (до 18%). В качестве вторичного минерала широко распространен флогопит  $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot x4\text{H}_2\text{O}$ . Содержание полевых шпатов не превышает 1%.

В составе магнитной фракции от 80 до 100% имеются техногенные образования (оплавленные магнитные шарики\*) и до 10% магнетита и мартита  $[\text{FeFeO}_3]$ , которые также можно отнести ко вторичным минералам. В отдельных пробах содержание магнетита и мартита увеличивается до 85%.

Первая электромагнитная фракция (ЭМФ-1), как правило, представлена гидроксидами железа  $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$  — до 99%, ильменитом  $\{\text{FeTiO}_3\}$  — до 65% и альмандином  $(\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3)$ .

Вторая электромагнитная фракция (ЭМФ-2) по составу близка к первой. Однако диапазон вариаций содержания основных минералов может существенно отличаться от первой ЭМФ и составлять 17–100% для гидрооксидов железа, 12–55% для альмандина и 2–10% для ильменита. Дополнительно в ЭМФ-2 отмечается высокое (до 50%) содержание амфиболов  $[(\text{Mg}, \text{Fe})_7(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]$  и эпидота (до 8%).

В составе третьей ЭМФ соотношения между содержанием основных компонентов еще больше изменяются. На первое место по содержанию выходят амфиболы (30–50%), на второе — флогопит и мусковит (до 30%), а на третье — эпидот (до 25%). Содержание гидрооксидов железа не превышает 15–20%. Дополнительно встречаются отдельные зерна монацита  $[(\text{Ce}, \text{La})(\text{PO}_4)]$ , ставролита и турмалина.

В составе НФ преобладают апатит  $[\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl})(\text{PO}_4)_3]$  — 60–70% или барит  $[\text{BaSO}_4]$  до 80%. Существенно ниже содержание сфена  $[\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)]$  — 5–15% и циркона  $[\text{Zr}(\text{SiO}_4)]$  1–25%.

Кроме того, в пробах встречаются дистен, силлиманит, топаз, киноварь, анатаз, шпинель и ряд других минералов. Особо следует выделить наличие муассонита.

Из приведенных результатов минералогического анализа видно, что как главные, так и попутные полезные химические элементы либо формируют самостоятельные минералы и техногенные зерна, либо находятся в виде примесей. Это диктует необходимость разработки комбинированных методов обогащения металлов.

**Оценка кондиций рудопроявлений.** Так как применение существующих стандартных требований и кондиций к специфическим по составу и строению рудопроявлениям представляется нам

некорректным, то при оценке кондиций рассматриваемых рудопроявлений мы считали возможным ориентироваться на расчетные значения «приведенного» коэффициента кондиционности.

Как известно, концентрация и суммарные запасы полезного компонента рудных месторождений должны быть выше некоторых критических значений (кондиций), т. е.  $C_{\text{ср}} > C_{\text{кондиц}}$  и  $G_i > G_{\text{кондиц}}$ . Тогда для техногенных рудопроявлений многокомпонентного состава можно принять, что  $\Sigma C_{\text{ср}}/C_{\text{кондиц}}$  и  $\Sigma G_i/G_{\text{кондиц}}$  должны быть больше единицы.

Использование сведений о содержаниях элементов, о линейных размерах накопителей и кондициях месторождений [8] рудных полезных ископаемых\*\* позволяет определить перспективность разработки рудопроявлений данного типа (табл. 2).

Во-первых, следует отметить, что суммарные вероятные запасы полезных компонентов составляют как минимум 280 000–390 000 т в каждом накопителе.

Во-вторых, необходимо признать, что параметры «кондиционности» природных рудопроявлений существенно превышают соответствующие условия на накопителях. Наиболее близки к кондиционным содержания в концентрате Y, Ti, V, FeO и Al, а по запасам полезного компонента — Ti, FeO и Mn.

В-третьих, расчетные значения приведенных коэффициентов «кондиционности», равные 0,87 (по концентрациям) и 1,26 (по запасам), даже по неполному перечню полезных компонентов свидетельствуют о теоретически возможной экономической эффективности разработки данного типа рудопроявлений и о возможности их отнесения к титаномагнетитовым техногенным месторождениям ванадия.

Дополнительное изучение гранулометрического состава техногенных отложений показало, что коэффициент неоднородности частиц золы и пиритного огарка варьирует от 2,1 до 2,8, что соответствует классу однородных по составу пород. При этом значения  $d_{60}$  изменяются от 0,08–0,11 мм, а частицы диаметром до 0,25 мм составляют от 88 до 98% всего объема рудного тела, что свидетельствует о хорошей сортированности техногенных отложений.

Таким образом, следует признать, что рассматриваемый тип техногенных рудопроявлений может быть отнесен к перспективным многокомпонентным, россыпным, хорошо отсортированным титаномагнетитовым месторождениям ванадия второго и третьего классов с эксплуатационными запасами по категории  $C_1$  более 280 000 т.

\* Учитывая технологию производства серной кислоты, можно предположить, что техногенные образования представляют собой сульфиды металлов.

\*\* Для стандартных технологических методов добычи и обогащения руд.

СВОДНАЯ ТАБЛИЦА ОЦЕНКИ КОНДИЦИОННОСТИ ТЕХНОГЕННЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ

Параметры	Rb	Sr	Y	Zr	Pb	Th	Ti	Ba	V	Cu	Zn	FeO	Mn	Cr	Ni	Co	Al	As	Rb	Hg	$\Sigma$	
Среднее содержание, г/т	54,8	369	47,3	208	32,8	18	3316	1053,5	180	103	267,6	53224	456,7	70,05	63,1	24,6	34000	30	37	85		
Ориентировочные кондиции по содержанию, кг/т			0,6		10		20	360	2	3	50	400	150	370	6	0,37	280					
Отношение $C_{ср}/C_{контин}$			0,19		0,003		0,17	0,0029	0,14	0,04	0,005	0,133	0,003	0,0002	0,01	0,07	0,12				0,9	
Масса элемента в накопительном объеме 100 000 м <sup>3</sup> при среднем содержании, тыс. т	0,16	1,11	0,14	0,62	0,1	0,05	9,95	3,160	0,54	0,31	0,803	159,7	1,37	0,21	0,189	0,074	102	0,09	0,11	0,26	281	
То же, при максимальном содержании, тыс. т	0,36	2,48	0,2	1,38	0,18	0,15	21,3	15,634	4,50	1,60	5,310	183,3	4,725	0,432	0,307	0,106	147	0,33	0,24	0,36	390	
Ориентировочные кондиции по запасам, тыс. т						25				100	1000	1000	25	100	100	10	15x10 <sup>3</sup>					
Отношение $G_i/G_{контин}$						0,85				0,02		0,183	0,189	0,004	0,003	0,01	0,01					1,26
Оценка уровня загрязнения [5,7]																						
Класс опасности содержания металлов в почвах		III			I			III	III	II	I		III	II	II	II		I			I	
Среднее содержание в Ленинградской области, г/т		102		143	18	4,2	3024	348	52	25	68		388	32	2	4,8						
ПДК, г/т					6				150	3	23		140	6	4	5		2			2,1	
$C_{ср}/ПДК$					5,466				1,2	34,3	11,63		3,262	11,67	15,8	4,93		15			40	134
$C_{макс}/ПДК$					11,33				34,7	178	19,74		11,25	24	27,3	15,6		55			57	424
ИЗ (по фону, 13 элементов)		3,62		1,46	1,822	4,3	1,097	3,0273	3,46	4,12	3,935		1,177	2,189	31,5	5,13					54	

Примечание. Средние концентрации элементов в почвах Ленинградской области рассчитаны на основании геохимических исследований второй половины XX в. и не могут рассматриваться в качестве естественного фона. В результате расчетные значения индекса загрязнения могут быть существенно занижены. Кондиции по концентрациям и запасам естественных рудных месторождений рассчитаны не для всех элементов.

## Процессы разубоживания техногенных месторождений

Особые условия формирования техногенных месторождений, их приуроченность к зоне аэрации и участкам распространения «верховодки» и грунтовых водоносных горизонтов, специфический состав полезных и вредных компонентов, а также физико-механические свойства техногенных отложений обуславливают высокую интенсивность процессов ветрового и водного выветривания, существенно превышающую интенсивность естественных геологических процессов внешней динамики Земли.

Процессы выдувания наиболее тонких фракций из общей массы концентрата и интенсивное растворение соединений атмосферными водами приводят к разубоживанию техногенных месторождений. При этом формирование первичных и вторичных очагов рассеяния характеризуется целым рядом специфических особенностей.

**Ветровое выветривание.** Сопоставление компонентного состава рудного концентрата и почв на прилегающих к накопителям участках показало следующее:

- концентрации основных компонентов FeO, Zn, Al и Co в составе концентрата в 10–55 раз выше, чем в почвах. В то же время в минеральном составе почв прилегающих участков часто наблюдаются оплавленные магнитные шарики, которые могли быть перенесены только воздушным путем;

- в химическом составе почв выделяется группа элементов, для которой характерно повышенное (в 1,5–2 раза по сравнению с накопителями)

содержание компонентов. В эту группу входят Rb–Y–Cu, а также Zr и Th. Подобное повышение концентрации в почвах свидетельствует о дополнительном источнике загрязнения. О том же свидетельствует и превышение фоновых концентраций на 10–500%.

**Ветровое и водное выветривание и обогащение.** Не менее интересны и результаты изучения динамики изменения концентрации полезных компонентов по глубине. Так, в скважинах, расположенных на расстоянии 15–30 м от границ накопителей, динамика изменения содержания металлов с глубиной соответствует трем трендам, которые отражают влияние как ветрового, так и водного выветривания.

Первый тип тренда соответствует закономерно и существенно (в 1,5–2,5 раза) увеличению содержания элементов с глубиной (рис. 3), что характерно для промывного режима зоны аэрации и интенсивного водообмена в грунтовом горизонте. Данный тип тренда фиксируется для Th, Rb, Nb и Zr. При этом рост концентраций Y и Cu менее интенсивный, чем у остальных компонентов.

Второй тип тренда (рис. 3) диаметрально противоположен первому и отражает снижение содержания металлов с глубиной, что характерно для таких элементов, как Zn, Co и Pb. Это подтверждает корректность их выделения в самостоятельную группу (табл. 1) и позволяет предположить, что загрязнение верхней части разреза этими элементами является повсеместным (региональным) и вызвано влиянием разнообразных источников загрязнения.

Третий тип тренда наиболее распространен и является комбинированным (Fe, Mn, Ti, Cr, Ni,

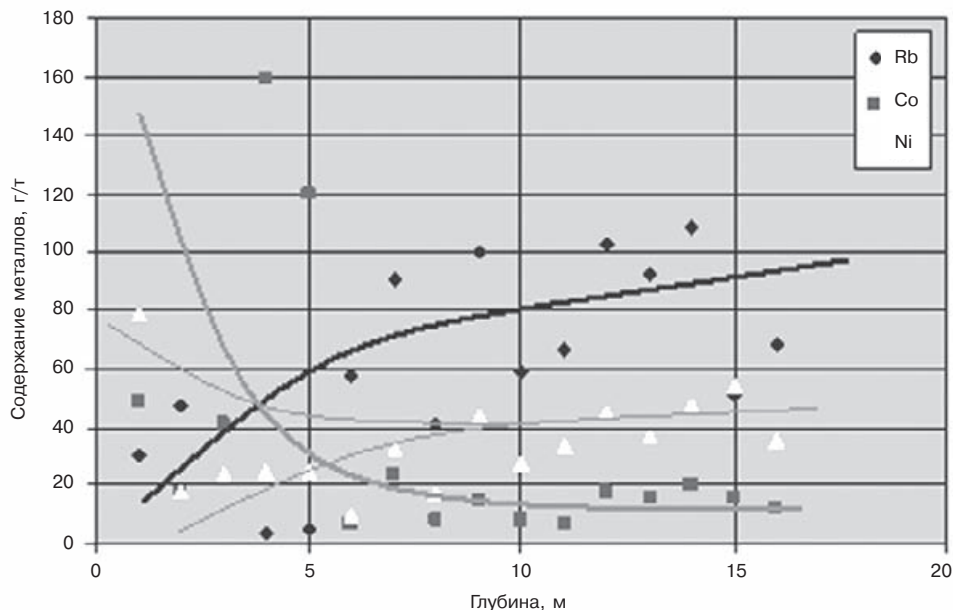


Рис. 3. Основные закономерности изменения концентрации металлов с глубиной. Rb и др. — тренд первого типа, Co и др. — тренд второго типа, Ni и др. — тренд третьего типа

Sr, V, Ba). Для данного типа характерно увеличение концентраций с глубиной на одних участках и снижение на других. Подобный тип может свидетельствовать о локальных зонах оруденения. Характерно, что выход на относительно постоянные значения концентраций наблюдается на глубине 3–6 м, что соответствует мощности зоны аэрации и верхней части грунтового водоносного горизонта.

**Водное выветривание.** Ранее [1,2] мы уже рассматривали вопросы оценки интенсивности процессов ремобилизации–элиминирования в системе подземные воды–сточные воды–минеральный скелет горных пород–газ. Как правило, процесс формирования первичных и вторичных ореолов рассеяния на техногенных месторождениях является результатом взаимодействия четырех самостоятельных процессов — молекулярной диффузии, растворения минеральных агрегатов рудного тела, конвективного массопереноса и осаждения компонентов на термодинамических барьерах и непосредственно в рудном теле при превышении пределов растворимости и энергии активации.

Радиус ореолов рассеяния не превышает 500–700 м. Дальность миграции отдельных элементов

(Zn, Pb, Cu) может достигать 2000–3000 м. При этом, как правило, к главным ореолообразующим элементам относят [3,6,8] U, Mo и Pb; несколько реже — As, Zn и Cu, а Fe, Al, Ti, Th, V, Mn; В и Hg принято относить к элементам с минимальной возможностью образования ореолов рассеяния из-за их низкой миграционной способности, которая обычно составляет менее 0,01.

К легко и энергично выносимым элементам с коэффициентом водной миграции  $> 0,1$  и высоким коэффициентом концентрирования в водной среде (более  $n \times 100$ ) дополнительно относят Br, S, Ca, Mg, Na, Sr. Менее подвижны Ni, Co, K и Si ( $0,01 < K_m < 0,1$ ) с коэффициентом концентрирования  $10 < K_k < 100$  (табл. 3).

Специфика процессов растворения и формирования ореолов рассеяния на техногенных месторождениях рассматриваемого типа проявляется прежде всего в исключительно высокой суммарной минерализации рудничных вод и аномальной концентрации отдельных компонентов. Так, например, формулы усредненного солевого состава грунтовых вод на двух принципиально разных по химическому составу и времени заполнения накопителях имеют следующий вид:

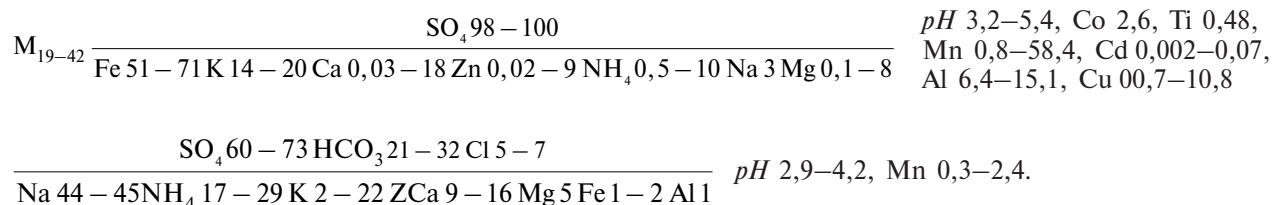


ТАБЛИЦА 3

**АССОЦИАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ПОДЗЕМНЫХ РАСТВОРАХ ПО ВЕЛИЧИНЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВОДНОЙ МИГРАЦИИ**

Номер группы по $K_k$	$K_k$ металлов в растворе	Ассоциации ионов в подземных водах рудного тела	Номер группы по величине $K_m$	$K_m$ водной миграции	Ассоциации ионов металлов в подземных водах	
					рудного тела	источников
—	$< 0,1$	Al, Ni, Cu, Pb	1 (инертные)	$< 0,01$	Al, Hg, As, Cr, Ba, V, Ti	Hg, Ba, V, Ti
—	0,1–1	Fe, Mn, Zn	2 (подвижные)	0,01–1,00	Ni, Pb, Sr	Al, As, Cr, Sr, Ni, Pb, Fe
1	1–10	Co	4 (легко выносимые)	1–100	Zn, Cu, Fe, Mn, Co	Zn, Mn, Co
2	10–100	—	5 (энергично выносимые)	100–1000	—	Cu
3	100–1000	—	—	—	—	—

Совершенно очевидно, что при подобном уровне суммарной минерализации (до 42 г/л) и кислотности раствора (рН до 2,9) подземные воды должны рассматриваться в качестве разбавленных кислот с аномально высокими концентрациями металлов.

Как правило, процессы растворения, диффузии и осаждения при гетерогенном и многокомпонентном составе рудного тела и изменяющейся во времени минерализации флюидов нестационарны и часто характеризуются не только изменением интенсивности протекания отдельных ступеней, но и направленностью процессов [9].

Поэтому следовало ожидать существенного искажения установившихся ранее закономерностей формирования ореолов рассеяния вблизи рудопоявлений естественного происхождения. Расчетные значения коэффициентов концентрирования и коэффициента водной миграции (табл.3) подтвердили данное предположение: они существенно отличаются от принятых в практике поисков рудных месторождений величин и формируют специфические ассоциации металлов.

Анализируя результаты расчета параметров, в первую очередь следует отметить, что реальное концентрирование металлов в рудничных водах характерно только для кобальта, концентрация которого незначительно превышает его содержание в рудном теле. Содержание всех остальных металлов в рудном теле в десятки и сотни раз выше их концентраций в рудничных водах, т.е. «концентрирование» как процесс фактически отсутствует, что, на наш взгляд, обусловлено особенностями строения, состава рудопоявлений\*, а также скоростью фильтрации подземных вод. Состав групп элементов по величине коэффициента водной миграции существенно отличается от ассоциаций, характерных для природных рудных месторождений:

— к энергично выносимым из рудного концентрата металлам относится только медь ( $K_m$  до 212), которую в естественных условиях формирования ореолов рассеяния принято относить к группе подвижных с  $K_m < 0,1$ ;

— группа легко выносимых элементов кроме прогнозируемого цинка ( $K_m = 30-36$ ) включает в себя Fe, Mn и Co, которые обычно относят к группам инертных и подвижных металлов;

— группа подвижных элементов включает в себя элементы, которые обычно относятся к разным, часто противоположным группам — от практически неподвижных (Fe, Al) до легко выносимых (Sr);

— группа инертных, практически неподвижных металлов включает в себя максимальное количество металлов, которые, как правило, относятся к 1- и 2-й группам.

По убыванию коэффициентов водной миграции\*\* ряды рудных элементов имеют следующий вид:

$Zn > Co > Cu > Mn > Fe > Sr > Ni > Pb > Al > Cr > As > V > Ti$  — в рудничных водах накопителей золы и пиритного огарка;

$Fe > Cu > Ni > Cd > Mn$  — в подземных водах золонакопителей;

$Cu > Zn > Co > Mn > Fe > Sr > Al > Ni > Cr > Pb > As > (Ba) > V > Ti > Hg$  — в источниках, дренирующих накопитель пиритного огарка.

Данные показывают, что специфический характер растворения техногенного рудного тела проявляется на разных уровнях. Частичное обоснование подобных явлений приведено в работах Файфа и Томпсона (1981), рассматривавших причины увеличения растворимости металлов в специфических условиях высоких концентраций сульфидов и галогенов и высокой кислотности раствора. Экспериментальные исследования [9] показали, что при термодинамических условиях, близких к условиям рассматриваемых рудопоявлений, максимальная растворимость сульфида цинка (сфалерита ZnS) может достигать 2700 г/т, т.е. фиксируемая концентрация 580 г/т не является предельной.

Вероятно, не меньшее значение для интенсификации процесса растворения одних металлов и снижения растворимости других имеют такие параметры состояния системы, как наличие лигносульфиновых кислот, хлорорганических соединений (хлороформа и четыреххлористого углерода), серной, фосфорной и кремниевой кислот, растворенного сероводорода, а также аморфного (оплавленного) стекла (кремнезема). Однако количественная оценка значимости данных параметров пока невозможна.

В то же время известно, что общая скорость минеральных реакций определяется скоростью протекания наиболее медленной ступени, к которой относится химическая реакция на поверхности зерен. В первом приближении скорость растворения кристаллов прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, площади контакта флюида и твердого тела и разнице концентрации  $i$ -того компонента на границе фаз и в общей массе раствора и обратно пропорциональна приведенному радиусу минеральных зерен. Реальные условия техногенных рудопоявлений — высокая скорость диффузии вследствие высокой кислотности и минерализации раствора, значительная площадь поверхности тонко- и мелкозернистых кристаллов и зерен, низкие значения сферического радиуса частиц и одновременно высокий градиент концентраций компонентов — соответствуют наиболее благоприятным условиям для быстрого растворения минералов, поэтому аномально высокая соленость рудничных вод закономерна.

\* При подобном соотношении концентраций и при сохранении естественных параметров промывного режима зоны аэрации процесс выноса компонентов из рудного тела может продолжаться сотни лет.

\*\* Использованы среднегодовые значения концентраций металлов.



Однако скорость растворения является конечной величиной — при поступлении атмосферных (пресных) вод из зоны аэрации в грунтовый горизонт наблюдается значительное первоначальное разубоживание подземных растворов с последующим медленным ростом их суммарной минерализации в течение нескольких недель. Максимальная минерализация растворов (рис. 4) достигается только при полном прекращении дополнительного питания в зимнюю межень (февраль–март).

Различия в строении и составе естественных и техногенных рудных тел обуславливают и различия в реакции параметров рудничных вод на дополнительное инфильтрационное питание. Так, проведенные серии экспериментов с интервалом в две недели показали, что высокая степень разбавления рудничных вод атмосферными осадками возможна даже при относительно непродолжительном периоде выпадения осадков (скачки концентраций на рис.4). Подобный результат прямо противоположен данным [3] о росте суммарной минерализации и концентрации отдельных металлов в подземных водах различных по генезису и составу месторождений Сибири и Дальнего Востока.

Опираясь на результаты выполненных исследований, была определена интенсивность выноса металлов из накопителей золы и пиритного огарка. Наиболее высокая интенсивность характерна для ионов железа — она может достигать 15 000 т/год из золонакопителей и 44 000 т/год из накопителей пиритного огарка\*. Интенсивность выноса других металлов существенно ниже. Так, вынос свинца составляет от 1 т/год из накопителей пиритного огарка до 100 т из золонакопителей, а цинка — от 200 кг/год из накопителей золы до 5 т/год из накопителей пиритного огарка.

При сохранении подобной интенсивности выноса компонентов из накопителей в течение от-

носительно продолжительного периода запасы техногенных месторождений данного типа могут полностью истощиться за несколько десятилетий. И соответственно единичные локальные очаги загрязнения будут трансформированы в региональные очаги значительной площади распространения.

Учитывая результаты ранее проведенных исследований по изучению ореолов рассеяния и распределения концентраций металлов [1, 2] на естественных —магнетитовых месторождениях, следует отметить некоторые не рассмотренные в данной работе аспекты процессов конвективного переноса и осаждения металлов.

Во-первых, процесс переноса металлов в подземных и поверхностных водах техногенных месторождений не может рассматриваться с использованием схем конвективного массопереноса в истинных растворах, так как в результате химического взаимодействия имеется возможность образования комплекс-ионов металлов с органическими соединениями и коллоидных частиц, дальность переноса которых значительно выше.

Во-вторых, часто используемая схема механического разбавления загрязнения поверхностными водами может рассматриваться только в качестве приближенной. Реальные изменения концентраций не могут быть описаны уравнениями механического смешения. При рассчитанном (по расходам) значении разубоживания в 600–1000 раз фактическая интенсивность снижения концентрации каждого из металлов является индивидуальной и составляет для меди и цинка 100–1100 раз, а для алюминия, железа, кадмия, хрома и стронция всего 20–60 раз. Подобные различия в интенсивности разубоживания хорошо видны (рис. 5) при анализе гидрохимической ситуации по линии тока: источники рудничных вод из накопителя пиритного огарка > руч.Черный > р.Валгомка.

В-третьих, наибольшая интенсивность падения концентраций металлов и индекса загрязнения вод (ИЗВ) металлами наблюдается непосредственно на участке разгрузки рудничных вод: ИЗВ снижается с 1640 в рудном теле до 57.

\* Расчеты выполнены с учетом фактических (или модельных) значений расхода инфильтрации атмосферных и промышленных вод и средних концентраций металлов в рудничных водах.

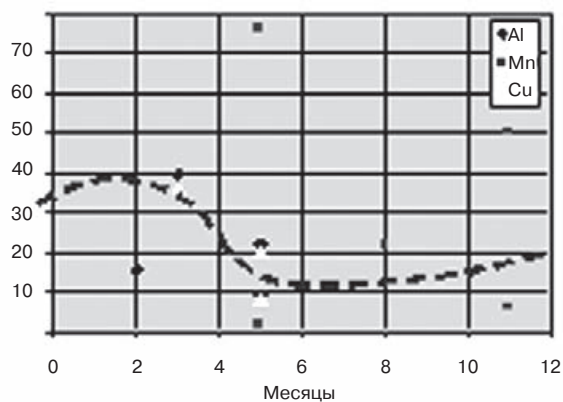
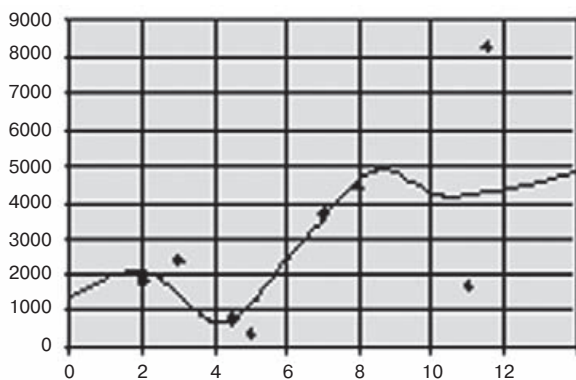


Рис.4. Динамика сезонного изменения концентраций (г/т) железа и других металлов (Al, Mn, Cu) в рудничных водах

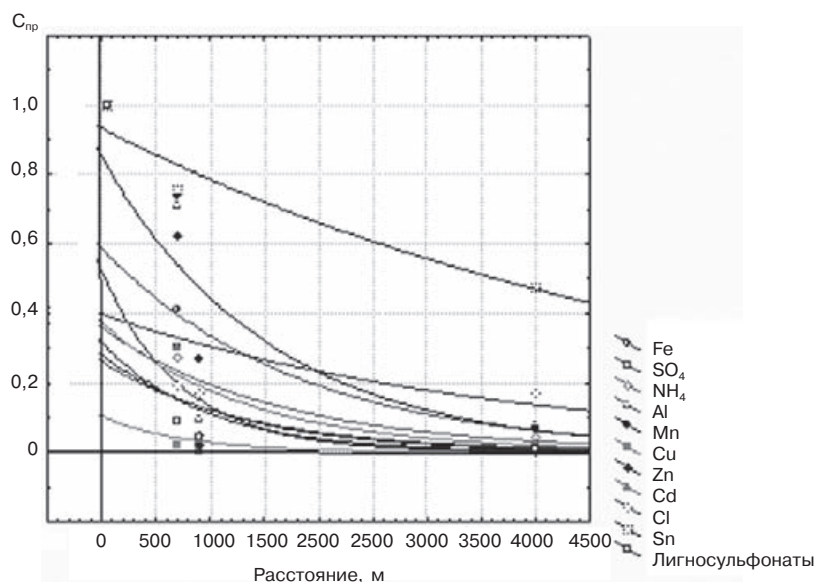


Рис. 5. Динамика снижения приведенных концентраций металлов ( $C_i/C_0$ ) в поверхностных водотоках по мере удаления от источника

В-четвертых, осаждение вторичных минералов из растворов начинается в пределах самого рудного поля и приводит к образованию гидрооксидов Fe, мартита, магнетита, барита, флогопита и апатита. Процесс контролируется степенью перенасыщенности раствора и энергией образования центров кристаллизации. При наличии термодинамических барьеров в поверхностных водах преобладают железо-марганцевые конкреции (реже пирит) со значительным содержанием примесей других металлов.

В-пятых, термодинамические барьеры распространены как в подземных, так и в поверхностных водах. В первом случае они, как правило, обусловлены наличием других очагов загрязнения и формированием смежных очагов рассеяния с индивидуальными параметрами (например, накопителя шлама ЦБК с  $pH > 10$ ). Другой тип термодинамического барьера характерен для участков разгрузки подземных вод в поверхностные — резко изменяются температура, соленость и концентрация растворенного  $O_2$ .

Суммируя результаты выполненных комплексных исследований, особо подчеркнем следующее:

- накопители золы и пиритного огарка вблизи крупных территориально-промышленных комплексов представляют собой особый тип техногенных титаномагнетитовых месторождений с уникальной ассоциацией рудных компонентов;

- кондиции для данного типа месторождений могут быть обоснованы только после разработки и апробации технологии извлечения полезных компонентов. Однако при расчете «кондиционности» и стоимости продукта необходимо дополнительно учитывать и то, что в результате отработки данных месторождений будут ликвидированы

мощные очаги химического загрязнения природной среды, наносящие значительный эколого-экономический ущерб;

- процессы водного выветривания техногенных рудопроявлений протекают с аномально высокой интенсивностью и могут приводить к полному истощению за относительно короткий период. Динамика процессов растворения, диффузии, осаждения (кристаллизации) и переноса элементов в рудных зонах и в окружающих подземных и поверхностных водах существенно отличается от фиксируемых на естественных месторождениях и требует дополнительного детального изучения;

- внедряемая в последние годы практика использования рудного концентрата в качестве строительного материала совершенно недопустима как по экологическим, так и по экономическим соображениям. Контроль за соблюдением «целостности» техногенных месторождений должен осуществляться в соответствии с законом [10];

- по результатам единичного опробования предполагается, что и другие участки компактного складирования отходов промышленных предприятий и промышленно-бытовых отходов крупных городов представляют собой не менее интересные и перспективные площади для поисков и разведки других типов техногенных месторождений. Применительно к Ленинградскому региону это относится к полигонам хранения высокотоксичных отходов (полигон Красный Бор), к компостным площадкам ЦСА и ССА (Пулковские высоты), к отвалам коры и шламонакопителям твердых и жидких отходов на крупных ЦБК (Сясьском, Приозерском, Выборгском, Светогорском и т. д.);

— выявленные закономерности формирования ореолов рассеяния отражают только специфические особенности техногенных месторождений и не могут быть перенесены на условия массопереноса природных титаномагнетитовых месторождений ванадия (т. е. принцип геологической аналогии в данном случае неприменим).

Работа выполнена при реализации исследований по гранту INCO «Sorernicus».

---

1. *Бережной В.А., Шайдурова А.В., Гуткин В.И., Сунцова Е.Б.* Динамика изменения состояния природной среды вблизи территориальных промышленных комплексов // VI Международная конференция «Экология и развитие северо-запада России». СПб.: МАНЭБ, 2001.

2. *Бережной В.А., Шайдурова А.В., Шебеста А.А., Бережной И.В., Шебеста Е.А., Сунцова Е.Б.* Значимость процессов элиминирования—ремобилизации при фильтрации загрязнений через зону аэрации и донные отло-

жения водных объектов // Неразрушающий контроль и диагностика окружающей среды, материалов и промышленных изделий. Межвузовский сборник, Вып. 5. СПб.: СЗПИ, 2002.

3. *Кирюхин В.А., Никитина Н.В., Судариков С.М.* Гидрогеохимия складчатых областей. М.: Недра, 1989.

4. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. СПб: Экометрия, 1998.

5. Методические указания МУ 2.1.7.7.30-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. М.: Минздрав России, 1999.

6. *Перельман А.И.* Геохимия. М: Высшая школа, 1969.

7. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве. М: 1993.

8. *Погребницкий Е.О., Парадеев С.В., Воротов Г.С* и др. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1977.

9. *Файф У., Прайс Н, Томпсон А.* Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981.

10. Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», 1998.