

УДК 502.55:622(571.6)

В.П. Зверева

**СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ГИПЕРГЕНЕЗА
В ГЕОЭКОЛОГИИ (НА ПРИМЕРЕ ГОРНОРУДНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА)**

Введение

Известно, что рудные тела на месторождениях в процессе разработки, особенно когда вскрываются, подвергаются активному воздействию агентов выветривания, к которым относятся атмосферные факторы (кислород, азот, углекислота), поверхностные воды, градиенты температуры и т. д. В результате в большинстве случаев образуется довольно мощная (иногда до 300 м и более) зона быстрого преобразования руд — зона гипергенеза, которая включает в себя зону окисления, зону вторичного сульфидного обогащения, а также измененные вмещающие породы [1]. Отработка месторождений открытым и закрытым способом на протяжении многих десятилетий привела к появлению многочисленных канав, расчисток, карьеров, штолен и хвостохранилищ, занимающих сотни квадратных метров, где накоплены десятки миллионов тонн отходов горнорудного производства — хвостов. Все это способствовало образованию в рассматриваемых районах крупномасштабных горнопромышленных техногенных систем, в которых гипергенные процессы активизируются, благодаря увеличению поверхности соприкосновения агентов выветривания с открытыми рудами в горных выработках или с тонкоизмельченными сульфидами в хвостохранилищах.

Горнорудная промышленность на Дальнем Востоке развивается около ста лет. Это оловорудные районы Комсомольский и Кавалеровский, а также полиметаллические и борные месторождения Дальнегорского района. Руды в этих районах отрабатывались как открытым, так и закрытым способом, что привело к формированию практически на всех месторождениях карьеров размером до сотен квадратных метров и многочисленных горных выработок — што-

лен на разных горизонтах, протягивающихся на десятки километров.

В Комсомольском районе оловорудная промышленность развивается более 50 лет. С момента работы горно-обогатительных фабрик из руды добывали Sn, Cu, Pb и Zn. В период перестройки повторно только на олово перерабатывались хвосты первого хвостохранилища открытым способом в виде карьера, так как все рудники были закрыты, хотя запасы руды не отработаны. В последние два года для переработки руд вновь открыто медно-оловянное месторождение Фестивальное. Хвосты отработанной руды здесь, как и в других рудных районах, складировались рядом с горно-обогатительными фабриками. В районе две фабрики и три хвостохранилища. Первое хвостохранилище находится рядом с фабрикой и в непосредственной близости с пос. Горный (около 100 м). Отходы там накапливались с 1963 по 1997 г. его площадь 20 га, объем 10,4 млн. т, среднее содержание олова в хвостах 0,13 %. Второе — расположено около другой фабрики и вблизи г. Солнечный (500-700 м). Здесь накапливались отходы с 1969 по 2001 г. Оно по площади самое большое — 40,3 га, объем 24,09 млн. т, среднее содержание олова в хвостах — 0,207 %. Хвосты на этих двух хвостохранилищах находятся в сухом виде, что способствует их переносу на значительные расстояния в направлении жилых районов, в соответствии с “розой ветров”. Самое молодое третье хвостохранилище закрыто сверху шламовыми водами. Объем его составляет 6,8 млн. т, площадь 30,5 га, а находится оно в 5 км от пос. Горный в направлении к г. Солнечный. Содержание всех полезных компонентов в хвостохранилищах следующее (г/т): Sn — 0,2, Cu — 0,46, Zn — 0,094, Pb — 0,123, Ag — 1,227, Bi — 0,03, As — 0,629. Тонкодисперсная масса хвостов Комсомольского района состоит из (в %): жильного кварца — 37,5, турмалина — 12,1, роговиково-осадочных пород — 45 и сульфидов (пирит, пирротин, арсенопирит и др.) — 3,8.

Оловорудная промышленность в Кавалеровском районе развивалась более 60 лет. Объекты Кавалеровского района (Хрустальненского ГОКа) расположены в основном в бассейне р. Зеркальной. Это пять рудников и две обогатительные фабрики. Комбинат начал свое существование в 1941 году с рудника Центральный (Дубровское месторождение). Остальные рудники и вторая фабрика вступили в строй в 60-70-х годах, а к 1992 году разрабатывалось

15 месторождений в основном закрытым способом. В Кавалеровском районе основным и единственным добываемым элементом всегда было Sn, хотя в последние годы попутно извлекались In и Ag, а сульфиды, содержащие Cu, Pb, Zn в промышленных количествах всегда уходили в хвосты и складировались на хвостохранилищах. На первом хвостохранилище складировались отходы с 1948 по 1968 г. Его площадь 4 га, а объем 8 млн. т. Среднее содержание олова в хвостах — 0,183 %. Второе шламоохранилище действовало с 1968 по 1988 г. и по размерам несколько превосходит первое: площадь 7 га, объем 21,6 млн. т; среднее содержание олова в хвостах 0,14 %. Отходы третьего хвостохранилища накапливались с 1989 по 1997 г. Его площадь 4 га, объем 5,2 млн. т, содержание олова в хвостах 0,122 %. В конце 60-х годов в Кавалеровском районе произошла экологическая катастрофа, в результате которой большая часть хвостов была смыта в р. Зеркальную. В настоящее время первое хвостохранилище осушено, а второе и третье закрыто шламовым озером менее чем на 1/5 часть. Оловорудная промышленность в 2003 г. в Кавалеровском районе прекратила свое существование. Количественный и полуколичественный спектральный анализы семи образцов, взятых на трех хвостохранилищах показали, что содержание рудных элементов в хвостах изменяется в следующих пределах (%): Sn — 0,04-0,10; Cu — 0,0062-0,2600; Pb — 0,0039-0,0760; Zn — 0,08-1,00; As — 0,01-0,05; Ni — 0,0014-0,0033; Co — 0,0002-0,0009; Cr — 0,0019-0,0030; V — 0,0043-0,0100; Ag — 0,0003-0,0030; Ga — 0,0011-0,0016; B — 0,01-0,05; Bi — 0,0001-0,0003; Sr — до 0,01, Ca — до 0,1.

Хвосты Комсомольского и Кавалеровского районов представлены тонкодисперсной массой серого цвета, иногда окрашены в коричневые цвета разных оттенков гидроксидами железа, которые образуются за счет окисления сульфидов и состоят из: пирита, пирротина, галенита, сфалерита, арсенопирита, халькопирита, кварца, флюорита, турмалина, хлорита и других минералов.

В Дальнегорском районе горная промышленность развивается 100 лет. Добыча и переработка полиметаллических руд началась в 1907 году. Открытым и закрытым способом в районе отрабатывается 20 скарново-полиметаллических (Николаевское, Верхнее, Партизанское и др.) и жильных полиметаллических (Лидовское, Смирновское, Южное и др.) месторождений. В районе

также работают горно-обогачительные фабрики. В 1930 г. введен в эксплуатацию свинцовый плавильный завод, который за столь длительный период времени ни разу не претерпел радикальной реконструкции. Руды месторождений — комплексные. Главные рудные минералы — сфалерит и галенит, а второстепенные арсенопирит, халькопирит, пирротин и пирит. Помимо цинка и свинца объединение производит олово, серебро, висмут, кадмий и индий. На центральной обогащательной фабрике г. Дальнегорска ежегодно перерабатываются миллионы тонн руды.

Длительная работа горно-обогащательных фабрик ПО «Дальполиметалл» по переработке свинцово-цинковых руд привела к появлению хвостохранилищ: «старое» площадью 300 тыс. м² и объемом уложенных хвостов 7,2 млн. т и «новое» — 525 тыс. м² и 40 млн.т, в котором заполнено 25 млн.т. «Старое» хвостохранилище осушено, а «новое» — сверху закрыто шламовым озером. Естественной границей хвостохранилищ является сопочный склон. Краснореченские хвостохранилища, сформировались в результате переработки комплексных олово-полиметаллических и серебро-свинцово-цинковых руд. Здесь также два хвостохранилища «старое», которое заполнялось с 1956 по 1972 г., где накоплено 2,9 млн. т хвостов, а его площадь 272 тыс. м² и «новое», которое заполнялось с 1972 по 1995 г., площадью 27 тыс. м² и объемом накопленных хвостов 3,9 млн. т. Хвостохранилища Краснореченской фабрики в настоящее время практически осушены. Что касается минерального состава хвостов, то он представлен рудными минералами — пирротином, пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом и др. К числу нерудных минералов относятся: кварц, кальцит, флюорит, хлорит и др. Химический состав хвостов (%): Zn — 0,27-0,29; Pb — 0,11-0,18; Cu — 0,01-0,03; Fe — 4,37-4,60; Ag — 5-6.

Кроме того, в районе имеются месторождения бора и объединение ППО «Бор», которое также находится в пределах г. Дальнегорска. Оно занимается добычей и переработкой руды, обеспечивая 3/4 потребности страны в боропродуктах. Часть продукции идет на экспорт. В объединении имеются цеха борной кислоты, борного кальция, пербората натрия, плавленной боропродукции, рудник и две обогащательные фабрики. Объем перерабатываемой руды на бор до 1 млн. 600 тыс. т в год. Руды месторождений бора представлены датолитом, кальцитом,

кварцем, гранатом, пироксеном, волластонитом и гизингеритом. Последствием работы ППО “Бор” в Дальнегорском районе являются два хвостохранилища, где складировано более 30 млн.т отходов. Химический состав хвостов представлен (в %): B_2O_3 — 0,4; CaO — 27,5; MgO — 0,2; Fe_2O_3 — 1,8; MnO — 0,25; SiO_2 — 27,0; SO_4 — 43.

Когда находишься на хвостохранилищах или в непосредственной близости от них, то чувствуется сильный запах сернистых газов, что свидетельствует о протекании процессов гипергенеза в хвостах. В результате этих процессов на поверхности и в толще хвостов происходит кристаллизация гипергенных минералов. В горнопромышленных техногенных системах гипергенные процессы, можно сказать, переходят на техногенную стадию. Кристаллизация современных техногенных минералов происходит из концентрированных поровых и рудничных вод. Современное минералообразование из рудничных вод отмечается повсеместно на стенах и кровле горных выработок мощностью до 0,5 м; на бортах карьера повторно перерабатываемых хвостов, мощностью до 2 см и площадью до 5-10 м²; на поверхности и в толще хвостов. Основой для окисления и проявления гипергенных и техногенных процессов являются сульфиды: пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, станнин, галенит, сфалерит и другие, которые являются главными составляющими руд рассматриваемых районов.

Гипергенные и техногенные минералы образуются разными способами — в результате выполнения пустот и трещин, путем замещения гипогенных минералов, при кристаллизации из насыщенных рудничных и поровых вод. Огромные объемы высококонцентрированных растворов рудничных вод ничем не сдерживаемые выносятся круглосуточно на протяжении десятилетий в поверхностные и грунтовые воды. Например, из шахты отработанного Карпухинского месторождения (Средний Урал) больше 20 лет происходит самоизлив “кислой” воды с расходом 20 м³/ч, рН=3,4, содержание Cu — 44 и Zn — 64 мг/дм³ [2]. Рудничные воды м. Фестивальное содержат Cu в количестве превышающим фоновые значения в 75000 раз, а — м. Перевальное содержат Pb — в 10000 раз [3].

Процесс окисления сульфидов начинается в микропорах и микротрещинах, где образуется раствор с повышенной концентрацией кислых ионов, в том числе и HSO_4^- , в связи с чем первыми продуктами окисления сульфидов будут комплексные катионы типа $[\text{AHSO}_4]^+$, где А — Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cu , Pb , Zn — в зависимости от окисляющегося сульфида — это комплексные катионы $[\text{FeHSO}_4]^+$, $[\text{FeHSO}_4]^{+2}$, $[\text{CuHSO}_4]^+$ и другие, которые в дальнейшем при разбавлении растворов могут испытывать гидролизные превращения по схеме $[\text{AHSO}_4]^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{A}(\text{OH})\text{SO}_4]^+ + 2\text{H}^+$ [4]. При этом в составе катионов в сернокислом растворе при $\text{pH} \leq 3$ отмечаются Fe^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+4} , а среди анионов — HSO_4^- , SO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-4}$, AsO_4^{-3} и $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^0$. При $\text{pH} \geq 3$ к вышеперечисленным катионам следует добавить Fe^{+3} , $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{+4}$, а к анионам — HAsO_4^{-2} . Гипергенные процессы приводят к кристаллизации широкого спектра гипергенных и современных техногенных минералов из классов сульфатов и арсенатов, состав которых соответствует — окисляемых сульфидов, а в случае наличия карбонатных вмещающих пород и протекания диагенетических процессов формируются соответственно карбонаты и силикаты [4, 5]. Замеры величины кислотности-щелочности растворов рудничных вод, проведенные автором в Комсомольском районе, показали пределы колебания от 2,9 до 8, а в Кавалеровском — 2,8-7,45.

Кристаллизация из насыщенных растворов техногенных минералов происходит в виде мономинеральных и полиминеральных образований [5, 6]. Среди мономинеральных образований кристаллизуются: при $\text{pH} \sim 3$ — питтицит и роценит, ~ 4 — познякит, ~ 6 — вудвардит, 4-5 — глоккерит, 6-8 — гизингерит. Глоккерит и гизингерит встречаются чаще, чем питтицит, роценит, познякит и вудвардит и кристаллизуются главным образом в подземных горных выработках. К числу мономинеральных образований относятся и такие минералы, как халькантит, гипс и кальцит, которые отмечаются часто как в горных выработках, так и на хвостохранилищах, а роуволфит, ктенасит, серпиерит, эвансит и лискирдит встречаются реже и главным образом в горных выработках штольнях и карьерах. Рудничные воды, из которых кристаллизуются

вышеперечисленные минералы, содержат катионы Fe, Cu, Al, Zn, Ca, Mg и анионы S, C, As, Si.

Реже формируются минералы сложного состава, где катионы и анионы содержат одновременно два или более двух элементов, к ним относятся питтицит, серпиерит, эвансит и т. д. К числу полиминеральных техногенных образований сложного состава относятся белые и голубые корочки, которые состоят из аллофана, гидраргиллита, ростита, вудвардита, халькантита, малахита и др. К числу главных катионов которых относятся Al, Ca, и Cu, а Fe, Zn и Mg присутствуют в виде значительной примеси. Их анионный состав достаточно сложный и включает одновременно кремний, серу и углерод. Высокоглиноземистые белые продукты техногенеза, вероятно, кристаллизуются из слабокислых и близнейтральных растворов pH от 3,8 до 5,5, формирующихся в условиях глубокого выветривания пород, вмещающих оруденение, — кварцево-слюдистых метасоматитов и осадочно-вулканогенных комплексов, которые глубоко затронуты процессами естественного выветривания.

Современные техногенные образования разных оттенков голубого цвета кристаллизовались из слабокислых растворов рудничных вод при pH ~ 5. Такие техногенные образования по своему химическому составу близки к белым, но в их составе отмечается медь до 10%. Зеленоватые корочки — это смеси минералов скородита и фиброферрита, а коричневые продукты техногенеза глоккерит и гизингерит, иногда с примесью сидерита, кальцита, гидрогетита и гидроксидов марганца. Эти техногенные образования состоят из следующих основных элементов: Fe, Si, S, As, а в виде примесей содержат — Cu, Pb, Zn, Mn, Al, Mg, Ca, K и Na [6].

Современные техногенные образования на бортах карьера, повторно обрабатываемых хвостов в Комсомольском районе, а также на бортах расчистки первого хвостохранилища вблизи горно-обогажительной фабрики в Кавалеровском районе представлены алуногеном, галотрихитом, пиккеренгитом, халькантитом и дитрихитом. Это минералы Al, Fe, Mg, S, но содержащие ZnO до 6,3% и MnO до 2,2% [7].

Анализ данных окисления сульфидов, минерального состава как самих гипергенных минералов, так и примесей показывает, что их химический состав, включающий: Cu, Pb, Zn, Sn, Co, Ni, Bi, Cr,

As, Sb, Cd, W, Fe, Mn, Ag, B, Ba, Li, Sr, Ga, Ge, Al, Ca, Mg, K, Na, C, P и S, является показателем широкого спектра элементов, выносимых из зоны гипергенеза и горнопромышленной техногенной системы в природные воды [8]. Все перечисленные элементы, как широко распространенные, так и редкие, достаточно активно и в значительных количествах просачиваются и выносятся из техногенной системы с помощью не только рудничных, но и дренажных, шламовых и поровых вод в поверхностные и грунтовые воды и загрязняют их, что приводит к значительному изменению геохимического фона района [3, 9]. Например, при хранении отходов месторождения медно-никелевых руд Седбери в результате инфильтрации и вымывания хвостов в окружающую среду поступает примерно 41000 кг/год токсичных металлов. Вода, выделяющаяся из хвостохранилища, имеющая $pH=3,5-6,3$ характеризуется повышенным содержанием металлов, в частности концентрация Cu в ней превышает содержание в речной воде в 670 раз [10]. Шламовые и дренажные воды рассматриваемых районов содержат до (в мг/л): Zn-9,4; Cu-6,8; Pb-0,9; Fe-139; Al-9,6 [3].

Процесс окисления сульфидов может продолжаться столетиями. Пирит, например, окисляется на протяжении 800 лет [11]. Все это время горнопромышленные техногенные системы, благодаря процессам гипергенеза более активно воздействуют на экосферу и загрязняют ее. В пределах горнопромышленной техногенной системы происходит накопление широкого спектра металлов руд (Pb, Zn, Cu, Cd, Fe, Mn и др.) в почве, растениях и в воздухе, который загрязняется не только поднимаемыми ветром тонкодисперсными хвостами, но и сернистыми газами, о чем говорилось выше [10, 12]. Рудничные, шламовые и дренажные воды, вытекающие круглосуточно ничем не сдерживаемые и не очищаемые, значительно изменяют геохимический фон района и загрязняют поверхностные и подземные воды [3].

Развитие горнорудной промышленности, создание техногенных систем и гипергенные процессы, активно протекающие в них, все это привело к тому, что Кавалеровский и Дальнегорский районы по показателям почв и донных осадков характеризуются опасным и высокоопасным уровнем, а экологическая ситуация в них считается напряженной и даже критической [13]. Комсомольский район согласно литературным данным [14] по показателям воз-

душного и водного бассейнов имеет кризисную экологическую ситуацию.

В заключение следует заметить, что длительное развитие горнорудной промышленности на Дальнем Востоке привело к формированию горнопромышленного техногенного комплекса с ярко выраженной спецификой негативного воздействия на экосферу. Загрязнение наносит также и экономический ущерб. Ситуация, создавшаяся в рассматриваемых районах, требует проведения соответствующих мероприятий по рекультивации в пределах техногенных систем в самое ближайшее время. До тех пор пока проблемы охраны окружающей среды не будут решены, а техногенные системы рекультивированы они будут активно воздействовать на экосферу, т. к. самопроизвольно гипергенные процессы не прекратятся.

Прежде, чем рекультивировать хвостохранилища хвосты необходимо переработать вторично, чтобы извлечь широкий спектр полезных компонентов, который они содержат в промышленных количествах, пока процессы гипергенеза не зашли столь далеко и не окислили полностью тонкоизмельченные сульфидные руды. Повторная переработка хвостов позволит значительно сократить их объем, подлежащих рекультивации и снизит ее стоимость. Хвосты, переработанные повторно, также можно использовать в виде добавок при производстве кирпича в строительстве, так как рудные элементы будут извлечены. Вероятно, через 10-15 лет перерабатывать хвосты будет поздно, так как активность гипергенных процессов, как показано выше, очень велика, и они сильно окислятся, а рудные элементы в результате попадут в экосферу. Кроме того, имеющиеся технологии не позволяют перерабатывать окисленные руды. Практически все имеющиеся способы рекультивации, связанные с закрытием хвостов: химическими пленками, почвами и т. д. могут привести к активизации гипергенных процессов, повышению в них температуры и даже к их самовозгоранию, что неоднократно имело место на Урале. Следовательно, не только отсутствие мероприятий по рекультивации, и неправильно проведенная рекультивация могут привести к ухудшению и без того критической экологической ситуации в районах Дальнего Востока.

Исследования, проведенные автором, показывают, что в единую систему знаний о Земле, решающих геоэкологические проблемы, несомненно, должна быть внесена и минералогия.

Практически все экологические проблемы, возникающие в минерально-сырьевом комплексе, первоначально порождены минералами, их качественным и количественным составом, формой, размерами, строением и генетической историей. Оценка участия минералов в массообмене экосистем (например, в доставке токсичных элементов) является важнейшим направлением работ минералогов при рассмотрении экологических проблем. Поэтому очень важно использовать все накопленные к настоящему моменту знания о гипергенных и техногенных процессах и минералах. Для минералогии как науки появляется реальная возможность и обязанность участвовать в рассмотрении и разрешении экологических проблем. Только такой подход поможет решить многие вопросы, вызванные воздействием различных факторов на среду обитания, которые приводят к качественным и количественным изменениям в различных рангах экосистемы, особенно в сфере обитания человека, живых организмов и их популяций, и которые затронуты кризисом: технологическим, физико-географическим, медицинским и экономическим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов С.С.* Зона окисления сульфидных месторождений. - М.: АН СССР, 1951-1955. - 334 с.
2. *Грязнов О.Н., Новиков В.П., Фельдман А.Л.* Гидрогеологические и геоэкологические аспекты разработки рудных месторождений горно-складчатого Урала // Изв. высш. учеб. завед. Горный журнал. - 1995. - № 5. - С. 95-101.
3. *Зверева В.П.* Техногенные воды оловорудных месторождений ДВ // Геоэкология. - 2007. - №1. - С. 51-56.
4. *Постникова В.П., Яхонтова Л.К.* Минералогия зоны гипергенеза оловорудных месторождений Комсомольского района. - Владивосток: Дальнаука, 1984. - 122 с.
5. *Яхонтова Л.К., Зверева В.П.* Основы минералогии гипергенеза. - Владивосток: Дальнаука, 2000. - 331 с.
6. *Зверева В.П.* Современное минералообразование в техногенных системах оловорудных месторождений ДВ // Минералогия и геохимия ландшафта горно-рудных территорий: Труды I всероссийского симпозиума с международным участием - 2006. - С 150-154.
7. *Техногенные сульфаты оловорудных месторождений Дальнего Востока / В.П.Зверева, Т.Б. Афанасьева, Н.Н. Баринов и др. //Записки Российского минералогического общества. - 2005. - № 3. - С. 101-104.*
8. *Зверева В.П.* Гипергенные и техногенные минералы как показатель экологического состояния оловорудных районов ДВ // Геоэкология. - 2005. - № 6.

9. *Зверева В.П.* Техногенная система Дальнегорского района (Приморье) и ее экологические последствия // Горный журнал. – 2006. - № 4. - С. 78-80.

10. *Минералообразование* при очистке растворов сульфата меди карбонатными материалами / В.Н. Макаров, Д.В. Макаров, И.П. Кременецкая, С.И. Мазухина // Минералогия техногенеза - 2003. - Миасс: Имин УрО РАН, 2003. - С. 56-66.

11. *Геохимия* и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа / С.Б. Бортникова, А.А. Айриянц, Г.Р. Колонин, Е.В. Лазарева // Геохимия. - 1996. - № 2. - С. 171-185.

12. *Зверева В.П.* Экологические последствия гипергенных и техногенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока: Автореф. дисс ... д-ра геол.-минерал. наук. - Владивосток: Дальнаука, 2005.

13. *Бураго А.И., Шлыков С.А.* Комплект геохимических карт южной половины Приморского края. Масштаб 1:1000000 и объяснительная записка к ним: Пром. отчет ТОО МИФ “Экоцентр” по объекту участок Приморский за 1994-1997. - Владивосток, 1997. - 156 с.

14. *Мирзеханова З.Г., Дебелая И.Д., Булгаков В.А.* Тенденция изменения геоэкологической обстановки в Хабаровском крае // География и природные ресурсы. - 2003. - № 1. - С. 93-99. **ИИЭ**

Коротко об авторах

Зверева В.П. – доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Геологический институт ДВО РАН.