

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ОЛОВОРУДНОГО КАВАЛЕРОВСКОГО РАЙОНА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА НА ГИДРОСФЕРУ МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В. П. Зверева^{а,б}, А. Д. Пятаков^а, А. М. Костина^{а,б}, К. Р. Фролов^б, А. И. Лысенко^б

^а Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, Владивосток, 600091 Россия
e-mail: zvereva@fegi.ru

^б Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН,
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия

Поступило в редакцию 25 октября 2012 г.

Проведенное в статье моделирование позволило показать Eh-pH параметры системы техногенного минералообразования в горнопромышленной техногенной системе Кавалеровского района, изучить процесс кристаллизации гипергенных минералов из растворов, рассмотреть качественный и количественный ионный состав растворов, показать роль гипергенеза в загрязнении поверхностных и грунтовых вод района и провести оценку.

Ключевые слова: гипергенез, физико-химическое моделирование, хвосты, хвостохранилище, оценка экологического состояния, верификация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее актуальных вопросов развития горнорудной промышленности являются ее экологические последствия. Хвостохранилища в горнорудных районах занимают десятки гектар площадей и изымают их из полезного землепользования. Как показали исследования многочисленных авторов, они активно воздействуют на атмо-, лито-, био- и гидросферу района, в котором находятся [1–8 и др.].

Объекты Кавалеровского района (Хрустальненского горно-обогатительного комбината) расположены в основном в бассейне р. Зеркальной. Это шесть рудников и четыре обогатительные фабрики. Комбинат начал свое существование в 1941 г. с рудника Центральный (Дубровское месторождение). Остальные рудники и вторая фабрика вступили в строй в 60–70-х гг., а к 1992 г. разрабатывалось 15 месторождений в основном закрытым способом. В Кавалеровском районе основным и единственным добываемым элементом

всегда было олово, 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. В районе пять хвостохранилищ общей площадью 17.7 га, где накоплено 37.72 млн тонн отходов горнорудного производства – хвостов. Большинство месторождений давно отработано и закрыто. В годы перестройки разрабатывалось только медно-оловянное рудопроявление Искра, и повторно перерабатывались хвосты первого хвостохранилища с содержанием олова от 0.5 до 1.0%. В 2001 г. оловорудная промышленность в Кавалеровском районе прекратила свое существование, хотя запасы руд не отработаны.

Хвосты на всех хвостохранилищах представлены тонкодисперсной массой серого цвета и состоят из: пирита, пирротина, галенита, сфалерита, арсенопирита, халькопирита, кварца, флюорита, турмалина, хлорита и других минералов. Иногда гидроксиды железа, которые

образуются за счет окисления сульфидов, окрашивают хвосты в коричневые цвета разных оттенков. Количественный и полуколичественный спектральный анализы семи образцов, взятых на трех хвостохранилищах, показали, что содержание рудных элементов в хвостах изменяется в следующих пределах (в %): 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.

Благодаря увеличению поверхности соприкосновения тонкоизмельченных сульфидов с агентами выветривания, в их толще происходит активизация гипергенных процессов. При этом кристаллизуются такие минералы, как халькантит, гипс, галотрихит, мелантерит, питтицит и др., которые будут уже техногенными. Некоторые из этих минералов называются сезонными, так как в засушливое время они образуются, а в период дождей растворяются и исчезают.

Основной целью данной работы является оценка воздействия гипергенных и техногенных процессов, протекающих на хвостохранилищах оловорудного Кавалеровского района, на его гидросферу методом физико-химического моделирования. Исходя из цели, сформулированы следующие задачи:

- (1) проследить процесс окисления сульфидов на пяти хвостохранилищах района;
- (2) установить техногенные минералы, кристаллизующиеся из растворов дренажных и шламовых вод;
- (3) определить качественный и количественный ионный состав этих вод;
- (4) оценить их воздействие на гидросферу района;
- (5) провести верификацию полученных данных.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование техногенных процессов, протекающих в отходах горнорудного производства, хвостах, проводилось с помощью программного продукта Селектор-Windows (адаптированная для операционных систем Windows версия продукта Селектор-С). Подобные задачи на примере других

систем и объектов успешно решались И.К. Карповым [9], В.О. Худоложкиным [10], Е.М. Дутовым [11], В.А. Бычинским с соавт. [12] и другими исследователями. Моделирование гипергенных процессов, протекающих в горнопромышленной техногенной системе Кавалеровского района, проводилось впервые. Для моделирования авторами были выбраны единые термобарометрические условия: температура 25°C, давление 1 атм. Отношение вода–порода принималось равным 10:1. При моделировании учитывалось годовое количество осадков, составляющее 800 кг воды на 1 м², температура воздуха, которая сезонно изменяется от –35 до +35°C [13]. Использовался следующий состав дождевой воды [9]: N_3^- , N_2^- , NH_4^+ , NH_4N_3^0 , HNO_2^0 , NH_4NO_3^0 , NH_4OH^0 , NH_4NO_2^0 , NH_3^0 , H_2CO_3^0 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_4^0 , O_2 , H_2^0 , N_2^0 , Ar^0 , He^0 , Kr^0 , Ne^0 , OH^- , H^+ , H_2O , NO_3^- , HNO_3 (pH = 5.66). Модели были открыты к атмосфере. Химический состав атмосферы рассчитан по Р. Хорну [14]. Состав 10 кг атмосферы в молях включает: Ar – 3.209, C – 0.1036, N – 539.478, O – 144.8472. В расчетах учитывались 19 независимых компонентов (Al, Ar, As, B, C, Ca, Cu, Fe, K, Mg, N, Na, Pb, S, Si, Zn, H, O, e), 373 зависимых компонентов, из которых 284 растворенных частицы, 18 газов и 69 минералов и твердых растворов, т. е. наиболее вероятные гипогенные и гипергенные минералы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все стадии, через которые проходит хвостохранилище, и изменения, происходящие с хвостами, можно представить в виде ряда физико-химических моделей. Начальный процесс изменения отходов горнорудного производства – хвостов – начинается на стадии переработки руд, извлечения концентрата и сброса пульпы на хвостохранилище с помощью трубопровода. На этой стадии, вероятно, происходит частичное, но кратковременное взаимодействие руды и хвостов с реагентами, а поэтому его можно не учитывать. После попадания жидких хвостов на хвостохранилище они подвергаются воздействию гипергенных агентов (вода, кислород воздуха и др.), а также происходит активное разбавление пульпы осадками – дождевыми и тальными водами. Пока горнорудное предприятие работает и сбрасывает отходы на хвостохранилище, оно действующее и сверху закрыто шламовым озером.

Содержание гипогенных и гипергенных минералов в моделируемых системах окисления хвостов в контакте с вмещающей породой (в %)

Минерал	м. Хрустальное			м. Высокогорское	м. Дубровское
	хв. 1	хв. 2	хв. 3		
Гипогенные					
Пирит	11.3	29.3	18	15	30
Пирротин	1.3	8.7	4.7	20	10
Арсенопирит	14.7	6.7	5.3	20	10
Халькопирит	9.3	19.3	23.3	5	20
Галенит	43.3	29.3	43.3	5	20
Сфалерит	20	29.3	43.3	10	20
Гипергенные					
Гидромусковит	12.2	12.1	12.3	9.3	19.2
Амфибол моноклинный	13.2	13.9	13.2	0.5	–
Амфибол ромбический	21.5	20.1	22.2	1.3	–
Каолинит	0.9	0.9	0.7	9.3	29.4
Гетит	24.3	24.9	24.7	15.2	15.3
Гиббсит	4.6	4.3	4.7	23.2	23.4
Магнезит	9.1	9.1	8.6	9.3	9.1
Дюфтит	14.2	15.5	13.7	3	1.1
Вудвардит	–	–	–	1.1	3.8
Гипс	–	–	–	4.8	–

В этот период времени хвосты находятся в жидком состоянии (I модель). Шламовые воды частично дренируют и далее в виде дренажных попадают в поверхностные и грунтовые. После прекращения поступления отходов на хвостохранилище и до момента высыхания шламового озера проходят десятки лет (II модель). Далее хвосты десятилетиями находятся в сухом виде (III модель). С того момента, когда отходы перестают поступать на хвостохранилище и до исчезновения шламового озера, работают совместно II и III модель. Каждое хвостохранилище в зависимости от развития горнорудной промышленности в районе и его возраста проходит все три стадии, а длительность стадий различна и составляет десятки лет. В настоящее время два хвостохранилища полностью осушены, а три остальные частично (не более 1/5 части) закрыты шламовыми озерами. Для каждого из хвостохранилищ моделировалось два варианта:

с соотношением вмещающая порода–сульфиды, равным 95:5 и 90:10, что объясняется неоднородностью состава хвостов в разных точках хранилищ.

Для создания моделей окисления сульфидов в контакте с вмещающей породой на трех хвостохранилищах м. Хрустальное использовался минеральный состав хвостов, приведенный в таблице.

В моделируемых системах этих хвостохранилищ раствор имеет слабощелочную реакцию (pH от 8.98 до 9.12) и величину Eh 0.68–0.69 В. Из раствора кристаллизуются следующие минералы зоны гипергенеза и коры выветривания: гетит, дюфтит, магнезит, гиббсит, гидромусковит, каолинит и амфиболы (см. таблицу), наличие которых в данном районе подтверждается минералогическими исследованиями [8]. Раствор характеризуется высоким содержанием серы (в виде иона SO_4^{2-}) от 1140 до 2980 мг/л и свинца

(PbHCO_3^+) от 354 до 2820. В нем находятся ионы калия K^+ , натрия Na^+ , кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} , алюминия в виде AlO_2^- . Алюминий участвует в образовании гипергенных минералов гиббсита и каолинита, а в растворе его концентрация мала. Железо идет на образование гетита, а в водной фазе его содержание незначительно. Цинк остается в растворе в виде ионов ZnHCO_3^+ и ZnCO_3^+ в суммарном количестве от 674 до 1340 мг/л. Мышьяк участвует в формировании гипергенного минерала дюфтита. В растворе он представлен ионом HAsO_4^{2-} , где его содержание изменяется от 135 до 285 мг/л. Кремний находится в растворе в виде ионов SiO_2 , NaHSiO_3 и HSiO_3^- в незначительном количестве. Главным образом он выпадает в виде минералов: каолинита, гидромусковита и амфиболов. Общая минерализация растворов на хвостохранилищах м. Хрустальное (1, 2 и 3) составляет 8590, 8690 и 9400 мг/л соответственно.

Окисление сульфидов в контакте с вмещающей породой на хвостохранилище м. Высокогорское проводилось с минеральным составом хвостов, показанном в таблице.

Моделируемый раствор хвостохранилища м. Высокогорское имеет pH 8.39–7.63 и Eh 0.72–0.77 В. Из него произошло образование минералов, которые кристаллизуются из растворов на хвостохранилищах м. Хрустальное и к ним добавились вудвардит (1.1%) и гипс (4.8%). Количество гетита, дюфтита, гидромусковита и амфиболов в этой системе меньше, чем в предыдущих, а гиббсита и каолинита значительно возросло. Полученный при моделировании раствор, как и в предыдущих вариантах, характеризуется высоким содержанием ионов серы, мышьяка, цинка и свинца. Содержание элементов в растворе (мг/л): серы 1570 и 3150, свинца 229 и 458, цинка 352 и 709, мышьяка 464 и 928 и кремния 0.17 и 2.3. Минерализация данного раствора выше, чем в предыдущих моделях окисления хвостов на хвостохранилищах м. Хрустальное и достигает 14100 мг/л.

Окисление сульфидов в контакте с вмещающей породой на хвостохранилище м. Дубровское проводилось при соотношении минералов в хвостах, показанном в таблице.

При моделировании окисления сульфидов на рассматриваемом хвостохранилище образуются растворы с параметрами pH 8.57 и 9.06 и Eh 0.68 и 0.71 В, близкими к предыдущим системам,

рассмотренным выше. Общая минерализация полученных растворов составляет 9710 и 11200 мг/л. Раствор характеризуется высоким содержанием ионов сульфидов, отмеченных ранее. Из него кристаллизуются следующие минералы: гетит, гиббсит и магнезит практически в том же количестве, что и в модели хвостохранилища м. Высокогорское, содержание гидромусковита, каолинита и вудвардита значительно выше, количество дюфтита в системе уменьшилось почти в три раза, а амфиболы исчезли совсем. Концентрация элементов в растворе (мг/л): цинка 702 и 1400, мышьяка 25 и 52, свинца 340 и 686, серы 1550 и 3100.

Исходя из результатов моделирования взаимодействия хвостов с атмосферными водами, растворы на всех хвостохранилищах района будут наиболее обогащены (мг/л): S от 7.95 до 1690; В – 1.51–1070; Mg – 13.4–949; Na – 1.08–757; Ca – 0.001–181; Si – 0.169–2.88; K – 0.04–0.41 и Al – 0.0001–0.028.

При снеготаянии и выпадении ливневых дождей в системе увеличивается водная составляющая и происходит разбавление поровых растворов, которые получены в предыдущих моделях, поэтому авторами было проведено моделирование окисления хвостов всех хвостохранилищ с увеличением в системе водной составляющей в 10, 100 и 1000 раз. Суммарное содержание всех элементов в поровых водах хвостохранилищ месторождений составляет (с разбавлением и без него, в г/л): Высокогорское – 0.24–2.36; Дубровское – 0.2–9.17; Хрустальное 1 – 0.23–12.58; Хрустальное 2 – 0.165–6.06 и Хрустальное 3 – 0.159–5.15. Общая концентрация элементов в растворе по району изменяется от 0.159 до 12.58 г/л.

Моделирование показало, что хвостохранилища м. Высокогорское и в меньшей степени м. Дубровское оказывают большее воздействие на поверхностные воды по сравнению с каждым из трех хранилищ м. Хрустальное, но суммарный вынос последних в два раза выше, чем каждого из первых двух. Больше всего Си содержится в поровых водах хвостохранилищ м. Высокогорское и м. Дубровское, Pb – м. Дубровское и м. Хрустальное 3, а S – м. Высокогорское и м. Хрустальное 2. Содержание Fe и Si во всех системах примерно одинаковое. Na, Ca и В в большем количестве содержатся в поровых водах хвостохранилищ м. Высокогорское и м. Дубровское, а Mg – м. Хрус-

тальное 2 и 3. Суммарное количество элементов, выносимых со всех пяти хвостохранилищ, около 500 г/л. Понятно, что чем больше сульфидная составляющая хвостов, тем выше минерализация растворов при их окислении, и тем больше вероятность кристаллизации техногенных минералов из них. При этом будет выше и содержание элементов в дренажных водах и их вынос в поверхностные и грунтовые воды

Верификация, проведенная ионным и минеральным составом [8], а также сравнением содержания элементов в моделируемых растворах с гидрохимическими данными по шламовым и дренажным водам [2, 5–8], подтвердила правильность полученных результатов.

Проведенное авторами моделирование процессов гипергенеза, протекающих круглогодично в отходах горнорудного производства хвостах при разных условиях существования системы, дает полную картину системы атмосфера–вода–порода. В поровых растворах хвостохранилищ формируются и дренируют высокоминерализованные растворы, содержащие широкий спектр токсичных элементов, которые после разбавления грунтовыми и поверхностными водами в виде дренажных вод ничем не очищаемые круглосуточно десятилетиями попадают в поверхностные воды и загрязняют их. Следует заметить, что в рассматриваемом районе водозабор питьевых вод для пос. Кавалерово происходит из рек Высокогорская и Зеркальная, куда и дренируют шламовые воды. Будь то горная выработка или хвостохранилище с разным минеральным составом, гидросфера подвергается сильнейшей техногенной нагрузке как элементами сульфидов S, Zn, Cu, Pb, Fe, так и вмещающих пород В, Mg, K, Na, Ca, Si и Al. Концентрации отдельных элементов достигают десятки граммов на литр, и большинство из них превышает фоновые и предельно допустимые значения в десятки, сотни и даже тысячи раз. Такие минерализованные воды, попадая в грунтовые и поверхностные, приводят к изменению гидрохимического фона района.

Учитывая, что окисление сульфидов происходит на протяжении столетий [7], следует заметить, что хвостохранилища, пока все сульфидные минералы в хвостах не окислятся полностью, являются потенциальным источником загрязнения гидросферы токсичными элементами. Следова-

тельно, хвостохранилища следует рекультивировать, но прежде необходимо извлечь широкий спектр полезных компонентов основных и редких элементов, которые в них находятся и являются токсичными. Хвостохранилища фактически являются техногенными месторождениями, готовыми к переработке и извлечению полезных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химическое моделирование основных этапов существования хвостохранилищ в Кавалеровском оловорудном районе позволило раскрыть полную картину процессов окисления сульфидов, определить условия образования гипергенных минералов, оценить вероятную интенсивность выноса токсичных элементов и дать количественную оценку их воздействия на гидросферу. Физико-химические модели окисления сульфидов показали, что из высококонцентрированных растворов кристаллизуются гипергенные минералы Cu, Pb, Zn, Fe и As из класса сульфатов, арсенатов, силикатов, оксидов и гидроксидов. Образующиеся в равновесии с ними поровые растворы, содержащие широкий спектр ионов тяжелых металлов и вмещающих пород, предопределяют состав шламовых и дренажных вод. Минерализация этих растворов достигает 14 г/л, а общий вынос со всех хвостохранилищ составляет 500. Проведенная оценка воздействия окисления минералов сульфидных руд на хвостохранилищах показала, что роль гипергенеза в загрязнении окружающей среды значительна на всем протяжении существования горнопромышленной техногенной системы. Концентрация основных элементов сульфидов и вмещающих пород, большинство из которых токсичны, превышает фоновые значения и ПДК в десятки, сотни и даже тысячи раз. Моделирование позволяет оценить состояние горнопромышленной техногенной системы в пространстве и времени, сделать прогноз на будущее, получить новые данные параметров современного техногенного минералообразования и показать области их существования. Полученные результаты можно использовать в рассматриваемом районе при проведении мониторинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аржанова, В.С., *Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека*, Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976, С. 87.

2. Елпатьевский, П.В., Чудаева, В.А., Зазыкина, Е.Ф., Аржанова, В.С., *Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека*, Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976, С. 17.
3. Колотов, Б.А., Вагнер, Б.Б., Миначева, Л.И., Спаская, Т.С., Соколовская, Л.А., *Вопросы формирования химического состава подземных вод*, М.: ВСЕГИНГЕО, 1979, С. 20.
4. Крупская, Л.Т., *Влияние процессов горного производства на объекты природной среды*, Владивосток: Дальнаука, 1998, С. 80.
5. Елпатьевский, П.В., Луценко, Т.Н., Тез докл. междунар. совещ., *Научные и практические аспекты добычи цветных и благородных металлов*, Хабаровск, 2000, Т. 2, С. 407.
6. Зверева, В.П., *Рудные месторождения континентальных окраин*, Владивосток: Дальнаука, 2000, С. 263.
7. Бортникова, С.Б., Дис. ... докт. геол.-минерал. наук, Новосибирск, 2001.
8. Зверева, В.П., *Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока*, Владивосток: Дальнаука, 2008.
9. Карпов, И.К., *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*, Новосибирск: Наука, 1981.
10. Худоложкин, В.О., *Экологическая химия*, 2008, Т. 17, № 1, С. 35.
11. Дутова, Е.М., Дис. ... докт. геол.-минер. наук, Томск, 2005.
12. Бычинский, В.А., Диденков, Ю.Н., Головных, Н.В., Шепелев, И.И., Тупицын, А.А., Чудненко, К.В., *Геоэкология*, 2008, № 3, С. 22.
13. Нестеров, В.Н., Нестерова, Е.С., *Исследования вторичных биогеоценозов среднего Сихотэ-Алиня*, Владивосток: ДВО РАН, 1978, С. 134.
14. Хорн, Р., *Морская химия*, М.: Мир, 1972.

Estimation of Tailing Dump Action of Kavalеровsky Tin-Ore District of the Far East on Hydrosphere Using the Method of Physicochemical Modeling

V. P. Zvereva^{a,b}, A. D. Pyatakov^a, A. M. Kostina^{a,b}, K. R. Frolov^b, and A. I. Lysenko^b

^a *Far East Federal University, ul. Oktyabr'skaya 27, Vladivostok, 690950 Russia*
e-mail: zvereva@fegi.ru

^b *Far East Geological Institute, FEB of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

Abstract—Modeling performed in the work revealed the Eh-pH parameters of the technogenic mineral formation in the mining-industrial technogenic system of Kavalеровsky district and allowed us to study the process of the hypergene mineral crystallization from solutions, to discuss their qualitative and quantitative ion composition, to show the role of hypergenesis in the contamination of the surface and ground waters of the district, and to estimate the situation.

Key words: hypergenesis, physicochemical modeling, tailings, tailing dump, estimation of ecological state, verification.