

Зверева Валентина Павловна,

доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт
ДВО РАН; профессор
Дальневосточный федеральный университет
690022, г. Владивосток,
просп. 100 лет Владивостоку, 159
Тел. +7 (423) 231-87-50,
e-mail: zvereva@fegi.ru

Фролов Константин Русланович

аспирант
Дальневосточный геологический институт
ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
просп. 100 лет Владивостоку, 159
Тел. +79084532586,
e-mail: konstantin.fk@gmail.com

Костина Алена Михайловна

кандидат химических наук, научный сотрудник,
Дальневосточный геологический институт
ДВО РАН;
старший преподаватель
Дальневосточный федеральный университет
690022, г. Владивосток,
просп. 100 лет Владивостоку, 159
Тел. +79147272315,
e-mail: alyona5vbc@mail.ru

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ
НА ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ
КОМСОМОЛЬСКОГО РАЙОНА
ХАБАРОВСКОГО КРАЯ В ШИРОКОМ
ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ИХ
ВЛИЯНИЕ НА ГИДРОСФЕРУ**

Аннотация:

Приводятся результаты моделирования дренажных вод на хвостохранилищах месторождений Комсомольского оловорудного района (Хабаровский край) в интервале температур от -10 до $+45$ °C. Установлены Eh – pH параметры систем техногенного минералообразования при разных соотношениях порода – сульфиды (95:5, 90:10, 80:20 и 60:40) в хвостах. Рассмотрен процесс кристаллизации гипергенных минералов из микропоровых растворов, установлен их качественный и количественный состав, показано их влияние на поверхностные и грунтовые воды района.

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

Zvereva Valentina Pavlovna

Doctor of geological and mineralogical sciences, chief research scientist and professor. **1.** Department of Chemical and Alternative Technologies, School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University; **2.** Laboratory of Mineralogy, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159, Prospekt 100-letiya, Vladivostok 690022, Russia
Tel. +74232318750,
e-mail: zvereva@fegi.ru

Frolov Konstantin Ruslanovich – postgraduate

student. Laboratory of Mineralogy, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159, Prospekt 100-letiya, Vladivostok 690022, Russia
Tel. +79084532586,
e-mail: konstantin.fk@gmail.com

Kostina Alyona Mikhailovna – PhD candidate,

research fellow, senior lecturer. **1.** Department of Chemical and Alternative Technologies, School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University; **2.** Laboratory of Mineralogy, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159, Prospekt 100-letiya, Vladivostok 690022, Russia
Tel. +79147272315,
e-mail: alyona5vbc@mail.ru

**MODELING OF SULFIDE OXIDATION
PROCESSES IN THE TAILING DUMPS
OF KOMSOMOLSKY REGION IN A
WIDE TEMPERATURE RANGE AND
THEIR IMPACT ON THE HYDRO-
SPHERE**

Abstracts:

The article presents modeling results of drainage water in the tailing dumps of the deposits of Komsomolsky tin ore district in the temperature range from -10 to $+45$ °C. The authors researched Eh-pH parameters of technogenic mineral systems for different ratios host rock - sulfides (95:5, 90:10, 80:20 and 60:40) in the tailings. The process of crystallization of hypergene minerals from micropore solutions was considered, their qualitative and quantitative composition was determined, their impact on the surface and ground water of the area was shown.

Key words: physicochemical modeling, hypergenesis, tailings, tailing dump, assessment of ecological situation, verification.

Развитие горнорудной промышленности в Комсомольском районе Хабаровского края происходило около 70 лет. Это привело к накоплению многочисленных канав, карьеров, штолен и хвостохранилищ, что способствовало созданию горнопромышленной техногенной системы площадью в десятки гектар, в которой гипергенные процессы активизируются благодаря увеличению поверхности соприкосновения сульфидов с агентами выветривания.

В районе две обогатительные фабрики и три хвостохранилища площадью 80,8 га, где накоплено 41,5 млн т отходов горнорудного производства. Тонкодисперсная масса хвостов состоит (%) из: жильного кварца – 37,5, турмалина – 12,1, роговиково-осадочных пород – 45 и сульфидов (пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, галенит и сфалерит) – 3,8. Они содержат следующие полезные компоненты (г/т): Sn – 0,2, Cu – 0,46, Zn – 0,094, Pb – 0,123, Ag – 1,227, Bi – 0,03, As – 0,629.

Отрицательное воздействие горнопромышленных систем на экосферу в целом и гидросферу в частности показано во многих литературных источниках [1 – 3 и др.].

Основной целью данной работы является оценка воздействия гипергенных и техногенных процессов, протекающих на трех хвостохранилищах района в широком интервале температур, на гидросферу района. По климатической характеристике [4] температура в районе изменяется от -40 до $+40$ °С, но при окислении сульфидов она повышается, поэтому верхний предел был взят на пять градусов выше. Исходя из цели, сформулированы следующие задачи: 1. Проследить процесс окисления сульфидов на трех хвостохранилищах района в интервале температур от -10 до $+45$ °С. 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 хвостах, проводилось с помощью программного продукта «Селектор-Windows». В предыдущей работе моделирование проводилось при температуре $+25$ °С [5]. В данной работе рассматриваются системы с давлением 1 атм и с температурным интервалом от -10 до $+45$ °С. Отношение вода – порода принималось 10:1. При моделировании учитывалось годовое количество осадков, составляющее 400 – 500 кг воды на 1 м^2 и выбранный интервал температур. Использовался следующий состав дождевой воды [6]: 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_2^0 , H_2^0 , N_2^0 , Ar^0 , He^0 , Kr^0 , Ne^0 , OH^- , H^+ , H_2O , NO_3^- , HNO_3 (рН=5,66). Модели были открыты к атмосфере. Химический состав атмосферы рассчитан по Р. Хорну [7]. Состав 10 кг атмосферы в молях включает: Ar – 3,209, С – 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), 452 зависимых компонента, из которых 360 растворенные частицы, 18 газы и 74 наиболее вероятные гипогенные и гипергенные минералы.

Результаты исследования и их обсуждение. Отходы горнорудного производства на всех хвостохранилищах представлены тонкодисперсной массой серого цвета и состоят из пирита, пирротина, галенита, сфалерита, арсенопирита, халькопирита, кварца, турмалина и других минералов. Для создания моделей окисления сульфидов в контакте с минералами вмещающих пород использовался их различный состав, приведенный в табл. 1. Для каждого из хвостохранилищ моделировались системы с соотношениями вмещающая порода – сульфиды 95:5, 90:10, 80:20 и 60:40, так как в разных его частях состав отходов различен. Гипергенные минералы, выпавшие из концентрированных растворов рассматриваемых моделей, приведены в табл. 2.

В моделируемой системе хвостохранилища м. Солнечное – оловянного типа оруденения Центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) растворы близки и имеют рН 5,98 – 12,29 и Eh 0,58 – 0,843 В. В рассматриваемом интервале температур в моделях формируются минералы зоны гипергенеза и коры выветривания из класса оксидов и

гидроксидов, сульфатов, карбонатов, арсенатов и силикатов. Это минералы следующих катионов (г): Fe (гётит и скородит) 2,15 – 27,15 и 0,03 – 1,19 (кроме соотношения 95:5), Cu и Al (вудвардит) 0,02 – 2,56, Pb и Cu (дюфтит) 0,19 – 2,43 (кроме соотношения 95:5), Al (каолинит, алуноген и ростит), соответственно, 1,41 – 61,61, 2,29 – 55,88 и 0,49 – 7,02 (кроме соотношения 95:5), Mg (магнезит и старкеит) 0,26 – 6,6 и 0,4 – 0,5 (последний только при соотношении 60:40), Ca (гипс и кальцит) 0,33 – 3,55 и 0,20 – 1,35 (95:5), K и Al (гидромусковит и мусковит) 0,3 – 3,74 и 1,82 – 12,62, Mg, Al и Fe (монтмориллонит) 14,91 – 15,56 (только при соотношениях 95:5 и 90:10).

В моделируемой системе хвостохранилища м. Солнечное – медно-оловянного типа Солнечной обогатительной фабрики (СОФ) растворы близки и имеют pH 6,02 – 12,12 и Eh 0,59 – 0,83 В. В рассматриваемых системах кристаллизуются те же гипергенные минералы, что и в предыдущих, но они отличаются количественной характеристикой. Часть из них выпадает при всех соотношениях (г): гётит 2,15 – 27,55, вудвардит 0,15 – 3,76, каолинит 1,25 – 60,74, магнезит 0,32 – 6,33, гипс 0,41 – 5,53, гидромусковит 0,13 – 3,7, мусковит 0,81 – 3,07. Другие – при всех соотношениях, кроме 95:5 (г): скородит 0,07 – 1,34 и ростит 0,33 – 6,87. Остальные минералы выпадают только при определенном соотношении (г): кальцит 0,16 – 1,86 (95:5), дюфтит 0,13 – 0,68 (80:20 и 60:40), алуноген 14,53 – 54,9 (80:20 и 60:40), старкеит 0,27 – 0,48 (60:40) и монтмориллонит 13,63 (90:10).

Таблица 1

Состав гипогенных минералов моделируемых систем окисления хвостов в контакте с вмещающей породой (%)

Минерал	Хвостохранилище		
	СОФ	ЦОФ	3-е
Сульфиды			
Пирит FeS ₂	18	25	31
Пирротин Fe _{1-x} S _n	27,5	25	23,5
Арсенопирит FeAsS	25	22	11
Халькопирит CuFeS ₂	25	16	9,5
Галенит PbS	1,5	5	13
Сфалерит ZnS	3	7	12
Вмещающая порода			
Гроссуляр Ca ₃ Al ₂ [Si ₃ O ₁₂]	6,2	5	5,7
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	5	6,2	5,5
Клинохлор Si ₃ Al ₂ Mg ₅ H ₈ O ₁₈	10	10	10
Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	4,4	4,4	4,4
Биотит NaFe ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	4,4	4,4	4,4
Турмалин NaFe ₃ Al ₆ [BO ₃] ₃ [Si ₆ O ₁₈](OH) ₄	70	70	70

В моделируемой системе 3-го хвостохранилища, где складировались отходы переработки руд оловополиметаллического типа м. Перевальное, параметры растворов близки и имеют величины pH 6,09 – 12,06 и Eh 0,60 – 0,83 В. В них при всех соотношениях выпадают минералы (г): гётит 85,76 – 90,07, каолинит 2,76 – 61,57, магнезит 0,32 – 6,1, гипс 0,38 – 2,72, гидромусковит 0,3 – 3,74, мусковит 0,9 – 3,12. Некоторые минералы формируются при всех соотношениях, кроме 95:5 (г): скородит 0,37 – 5,33, вудвардит 0,1 – 1,96, дюфтит 0,37 – 5,33, алуноген 0,44 – 55,58, ростит 0,4 – 7,21. Другие минералы кристаллизуются при определенных соотношениях: старкеит 0,31 (60:40), кальцит 0,13 – 1,63 (95:5) и монтмориллонит 14,25 (90:10).

Таблица 2

**Содержание гипергенных минералов в моделируемых системах окисления хвостов
в контакте с вмещающей породой (г)**

Минерал	Хвостохранилище		
	ЦОФ	СОФ	3-е
Лёд H ₂ O	85,32-89,99	85,18-89,91	85,76-90,07
Гётит FeOOH	2,15-27,15	2,15-27,55	2,12-26,34
Магнезит MgCO ₃	0,26-6,6	0,32-6,33	0,32-6,1
Кальцит CaCO ₃	0,20-1,35	0,16-1,86	0,13-1,63
Гипс CaSO ₄ · 2H ₂ O	0,33-3,55	0,41-5,53	0,38-2,72
Старкеит Mg[SO ₄] · 4H ₂ O	0,4-0,5	0,27-0,48	0,31
Гидромусковит K[Al ₃ Si ₃ O ₁₀](OH) ₂ · 4H ₂ O	0,3-3,74	0,13-3,7	0,30-3,74
Мусковит K[Al ₃ Si ₃ O ₁₀](OH) ₂	1,82-12,62	0,81-3,07	0,9-3,12
Кварц SiO ₂	0,45-12,62	0,08-12,43	0,09-12,01
Каолинит Al ₂ [SiO ₃] ₂ (OH) ₄	1,41-61,61	1,25-60,74	2,76-61,57
Вудвардит Cu ₄ Al ₂ [SO ₄](OH) ₁₂ · H ₂ O	0,02-2,56	0,15-3,76	0,1-1,96
Ростит Al[SO ₄](OH) · 5H ₂ O	0,49-7,02	0,33-6,87	0,4-7,21
Алуноген Al ₂ [SO ₄] ₃ · 18H ₂ O	2,29-55,88	14,53-54,9	0,44-55,58
Дюфтит PbCu[AsO ₄](OH)	0,19-2,43	0,13-0,68	0,37-5,33
Скородит Fe[AsO ₄] · 2H ₂ O	0,03-1,19	0,07-1,34	0,04-0,59
Монтмориллонит m{Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ } · p{Al, Fe ³⁺ } ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ } · nH ₂ O	14,91-15,56	13,63	14,25

Следует отметить, что количество кристаллизующихся минералов во всех системах при температуре ниже 0 °С низкое, а минерализация этих растворов очень высокая. Так, в моделях хвостохранилища ЦОФ она составляет 144 – 284, СОФ 142 – 280, а на третьем 146 – 287 г/л. С увеличением температуры от 0 до +20 °С минерализация раствора возрастает (г/л): на хвостохранилище ЦОФ от 21,08 до 22,21, а затем уменьшается до 20,55, СОФ – 20,37-21,63 – до 20,37, на третьем – 21,48-22,24 – до 21,89.

При температуре ниже 0 °С в моделях присутствует вода в твердом виде (лёд), содержание которой изменяется от 85,18 до 90,07 г, причем с увеличением сульфидов и уменьшением вмещающих пород в системе ее количество снижается. Кристаллизация одних минералов (скородита, старкеита и ростита) в моделях происходит при отрицательной температуре в интервале от 0 до –10 °С, а других (кальцит, алуноген, вудвардит, дюфтит, монтмориллонит) – при положительной – от 0 до +45 °С. Остальные минералы (гётит, каолинит, гипс, магнезит) выпадают во всем интервале от –10 до +45 °С, но их количество при отрицательных значениях температуры значительно ниже, чем при положительных. Следовательно, кристаллизация при низких температурах затруднена. Для выпадения в системе монтмориллонита необходимы высокая температура от +40 до +45 °С и большое содержание кремния от 90 до 95 %. Дюфтит, наоборот, характерен для систем с большим содержанием сульфидов (от 10 до 40 %), причем, чем их больше, тем раньше минерал выпадает, т. е. при более низкой температуре. Например, в моделях 3-го хвостохранилища, где в системе больше галенита, температурный интервал существования этого минерала от +20 до +45 °С, а на шламоохранилище СОФ он появляется только при +30 °С. Мусковит относится к гипогенным минералам, а полученные при моделировании результаты свидетельствуют о том, что он может иметь и гипергенное происхождение, так как выпавший во всех моделях гидромусковит при температуре +25 °С теряет воду и переходит в мусковит, о чем свидетельствуют и результаты моделирования, полученные нами при моделировании гипергенных процессов в Кавалеровском районе [8].

Кристаллизация одних минералов в большинстве систем с увеличением температуры возрастет, например, гидромусковита, каолинита, ростита и дюфтита, а других в

большинстве вариантов уменьшается (магнезита, кварца, алуногена, скородита и мусковита), количество третьих до какой-то температуры возрастает, а затем уменьшается (вудвардит и гипс). Содержание одних минералов (гётит, каолинит, алуноген) высокое – десятки грамм, а других низкое – сотые доли (пирролюзит 0,02 и миметезит 0,01).

Ионный состав полученных растворов представлен следующими ионами:

– атмосферных газов: CO_2^0 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , HNO_2^0 , HNO_3 , $^0\text{N}_2$, NO_2^- , NO_3^- , O_2^0 , OH^- , H^+ ;

– сульфидных элементов: As_5^+ , CuCO_3^{2-} , Cu^{2+} , CuCO_3^0 , CuO^0 , CuOH^+ , CuSO_4^0 , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4^0 , HAsO_4^{2-} , HCuO_2^- , HFeO_2^0 , FeO^+ , FeO_2^- , FeOH^{2+} , HPbO_2^- , HSO_4^- , HZnO_2^- , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, Pb^{2+} , PbHCO_3^+ , PbNO_3^+ , PbO^0 , PbOH^+ , PbSO_4^0 , $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, Zn^{2+} , ZnCO_3^0 , ZnHCO_3^+ , ZnO^0 , ZnOH^+ , ZnSO_4^0 , SO_4^{2-} ;

– вмещающих пород: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, Al^{3+} , AlO^+ , AlO_2^- , AsO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_3^0$, BO_2^- , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, CaHSiO_3^+ , Ca^{2-} , CaCO_3^0 , CaCl^+ , CaOH^+ , CaSO_4^0 , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2PO_4^- , H_3PO_4^0 , HAlO_2^0 , $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, HPO_4^{2-} , HSiO_3^- , K^+ , KHSO_4^0 , KOH^0 , MgCO_3^0 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$, MgHSiO_3^+ , Mg^{2+} , MgCl^+ , Mn^{2+} , MnOH^+ , MnSO_4^0 , Na^+ , NaAsO_4^{2-} , NaCl^0 , NaHSiO_3^0 , NaOH^0 , NaSO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} , SiO_2^0 .

Наибольшее количество рудных элементов (Cu, Pb, Zn, S) в растворах отмечается при отрицательной температуре. В диапазоне положительных температур ионный состав становится более разнообразным, а содержание вышеприведенных элементов в водных растворах постепенно снижается на порядок или два.

Моделируемые растворы дренажных вод на всех хвостохранилищах характеризуются высокой концентрацией (мг/л): серы 1330 – 9600, свинца 66 – 66800, цинка 731 – 53600, мышьяка 244 – 46600 и меди 33 – 53900. В них содержатся ионы кальция, калия, натрия, железа, марганца, кремния, алюминия, бора и других элементов.

Общая минерализация растворов на хвостохранилищах (г/л): ЦОФ 20 – 397, СОФ 21 – 462, 3-м 20 – 428. Если оценить влияние каждого отдельно взятого хвостохранилища, то максимальный ущерб гидросфере наносит шламоохранилище СОФ, а минимальный – ЦОФ. Суммарный вынос элементов со всех хвостохранилищ изменяется от 61 до 1287 г/л.

Верификация, проведенная ионным и минеральным составом [1], а также сравнением содержания элементов в моделируемых растворах с гидрохимическими данными по шламовым и дренажным водам [2 – 3], подтвердила правильность полученных результатов.

Заключение

Проведенное авторами физико-химическое моделирование основных этапов существования осушенных хвостохранилищ Комсомольского оловорудного района в интервале температур от -10 до $+45$ °С дает полную картину формирования дренажных вод, которые ничем не очищаемые круглосуточно десятилетиями попадают в поверхностные воды (реки Силинка и Холдами, причем из первой производится водозабор питьевых вод для пос. Горный) и загрязняют их. Гидросфера подвергается сильнейшей техногенной нагрузке как элементами сульфидов S, Zn, Cu, Pb, Fe, так и вмещающих пород B, Mg, K, Na, Ca, Si и Al.

Полученные результаты позволяют показать процесс 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 Fe, Cu, Pb, Al, Mg, K и Ca из класса сульфатов, карбонатов, силикатов, арсенатов, оксидов и гидроксидов. Образующиеся в равновесии с ними поровые растворы, содержащие широкий спектр ионов тяжелых металлов и вмещающих пород, определяют состав дренажных вод. Минерализация этих растворов достигает 462 г/л. Концентрация основных элементов сульфидов и вмещающих пород, большинство из которых токсичны, превы-

шает фоновые значения и ПДК (рыбохозяйственные) в десятки, сотни и даже тысячи раз. Моделирование позволяет оценить состояние горнопромышленной техногенной системы в пространстве и времени, получить новые данные параметров современного техногенного минералообразования и показать Eh – pH условия их существования.

Литература

1. Зверева В.П. Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока / В.П. Зверева. - Владивосток: Дальнаука, 2008. - 166 с.
2. Zvereva V.P. Anthropogenic Waters in the Komsomolsk, Kavalerovskii, and Dalnegorsk Mining Areas of the Far East and Their Impact on the Hydrosphere / V. P. Zvereva, L. T. Krupskaya // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. - Vol. 82, No. 13. - P. 2244 - 2252.
3. Елпатьевский П.В. Горнопромышленный комплекс как фактор формирования химического состава вод / П.В. Елпатьевский, Т.Н. Луценко // Научные и практические аспекты добычи цветных и благородных металлов: тез. докл. междунар. совещ. Хабаровск. - 2000. - Т. 2. - С. 407 - 415.
4. Витвицкий Г.Н. Дальний Восток. Физико-географическая характеристика / Г.Н. Витвицкий. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - Гл. Климат. - С. 93 - 115.
5. Костина А.М. Оценка воздействия хвостохранилищ оловорудного Комсомольского района Дальнего Востока на гидросферу / А.М. Костина и др. // Химическая технология. - 2012. - № 5. - С. 316 - 320.
6. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И.К. Карпов. - Новосибирск: Наука, 1981. - 247 с.
7. Хорн Р. Морская химия / Р. Хорн. - М.: Мир, 1972. - 398 с.
8. Зверева В.П. Моделирование процессов окисления сульфидов на хвостохранилищах Кавалеровского района и их влияние на гидросферу (Приморский край) / В.П. Зверева, А.Д. Пятаков, А.М. Костина // Экологическая химия. - Т. 22. - Вып. 3. - 2013. - С. 151 - 155.