

врахована під час планування випробувань у виробничих умовах. Але на КачГЗК в усі зимові місяці середньомісячна відносна вологість повітря завжди на (2...3)% нижча, ніж на ССГЗК, у зв'язку з чим краще випробування проводити у зимовий період на КачГЗК у січні – лютому.

Найбільш сприятливі кліматичні умови у літній період для проведення випробувань на ЕСІБ під час розвантаження ВР з м'яких контейнерів МКО-1.0 С на ССГЗК у червні, а у зимовий період – на КачГЗК у січні – лютому.

Беручі до уваги щорічні значні зміни клімату на теперішній час доцільно постійно виконувати аналіз метеорологічних даних (вологість та температура атмосферного повітря) з метою визначення періодів року для одержання найбільш вірогідних результатів під час проведення випробувань на ЕСІБ процесу розвантаження сипких вибухових речовин з м'яких контейнерів.

УДК 504.4.054: 622 + 553.45 (571.62) + 004.94

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ШЛАМОВЫХ И ДРЕНАЖНЫХ ВОД ХВОСТОХРАНИЛИЩА ВЫСОКОГОРСКОЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ГИДРОСФЕРУ РАЙОНА

В.П. Зверева, Дальневосточный федеральный университет, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия

А.Д. Пятаков, Дальневосточный федеральный университет, Россия

А.М. Костина, Дальневосточный федеральный университет, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия

В статье описано моделирование окисления сульфидов в хвостах хвостохранилища м. Высокогорское в широком интервале температур от 0 до +45 °С, что позволило показать Eh-pH параметры системы, изучить процесс кристаллизации гипергенных минералов из растворов шламовых и дренажных вод, рассмотреть их качественный и количественный ионный состав, показать роль гипергенеза в загрязнении поверхностных и грунтовых вод района и провести оценку.

Введение. В последнее десятилетие 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.].

Месторождение Высокогорское было открыто в 1945 году, а в 1959 была заложена фабрика. Оно входило в состав ОАО Хрустальненского ГОКа и обрабатывалось закрытым способом. Месторождение находится в Приморском крае в 35 км от пос. Кавалерово в направлении к г. Дальнегорск. Площадь, занимаемая хвостохранилищем 3,6 га. Здесь складировано 0.9 млн. т хвостов. Из руды извлекалось олово, а индий, висмут, кадмий, медь и серебро, содержание которых промышленное, складировались на хвостохранилище. Хвосты на хвостохранилище представлены тонкодисперсной массой серого цвета и состоят из: пирита, пирротина, галенита, сфалерита, арсенопирита, халькопирита, кварца, флюорита, турмалина, хлорита и других минералов. В 2001 г. оловорудная промышленность в Кавалеровском районе прекратила свое существование, хотя запасы руд не отработаны.

Благодаря увеличению поверхности соприкосновения сульфидов с агентами выветривания в горных выработках и на хвостохранилищах происходит активизация гипергенных процессов. При этом кристаллизуются такие минералы, как халькантит, гипс, галотрихит, мелантерит, питтицит и др., которые будут уже техногенными.

Основной целью данной работы является оценка воздействия гипергенных и техногенных процессов, протекающих на хвостохранилище м. Высокогорское, на его гидросферу методом физико-химического моделирования. Исходя из цели, сформулированы следующие задачи: 1. Проследить процесс окисления сульфидов на хвостохранилище. 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, В.А. Бычинским и другими исследователями [9-12].

Для моделирования авторами были выбраны единые термо-барометрические условия: температура 25 °С, давление 1 атм. Отношение вода – порода принималось 10:1. При моделировании учитывалось годовое количество осадков, составляющее 800 кг воды на 1 м² [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-} , $C_2O_4^{2-}$, 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 [14]. 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), 373 зависимых компонентов, из которых 284 растворенные частицы, 18 газов и 69 минералов и твердых растворов, т. е. наиболее вероятные гипогенные и гипергенные минералы.

Результаты исследования и их обсуждение. Для создания моделей окисления хвостов и формирования шламовых и дренажных вод на хвостохранилище месторождения Высокогорское использовался следующий минеральный состав – таблица 1.

Моделирование проводилось из расчета 100 г хвостов при разных соотношениях вмещающая порода – сульфид (%): 95:5, 90:10, 80:20 и 60:40. Для каждого соотношения было создано 10 моделей. Окисление происходило в широком интервале температур от 0 до +45 °С, с шагом в 5 градусов, что соответствует климатическим условиям района [13].

Величина Eh с увеличением доли сульфидов в среднем растет. Ее значения находятся в пределах от 0,72 до 0,82. Зависимость от температуры нелинейная (кроме 5 %, где она падает от 0 до +45 °С). Параметр рН изменяется от 9,1 до 6,2. Он снижается как при увеличении доли сульфидов, так и температуры.

Элементы сульфидных руд в растворах находятся в виде следующих ионов: AsO_4^{3-} , $Cu(CO_3)_2^{2-}$, Cu^{+2} , $CuCO_3$, $CuHCO_3^+$, CuO , $CuOH^+$, $CuSO_4$, $HCuO_2^-$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 , $HAsO_4^{2-}$, $HFeO_2$, FeO^+ , FeO_2^- , $FeOH^{2+}$, $HZnO_2^-$, ZnO_2^{2-} , $NaAsO_4^{2-}$, $Pb(SO_4)_2^{2-}$, Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbHCO_3^+$, $PbNO_3^+$, PbO , $PbOH^+$, $HPbO_2^-$, $PbSO_4$, $Pb(CO)_2^{2-}$, SO_4^{2-} , HSO_4^- , $Zn(CO_3)_2^{2-}$, $Zn(SO_4)_2^{2-}$, Zn^{2+} , $ZnCO_3$, $ZnHCO_3^+$, ZnO , $ZnOH^+$, $HZnO_2^-$, $ZnSO_4$. Разрушение вмещающих пород и их взаимодействие с сульфидными компонентами приводит к образованию в растворах следующих ионов: $Al(OH)^{2+}$, Al^{3+} , AlO^+ , AlO_2^- , $B(OH)_3$, BO_2^- , $Ca(HCO_3)^+$, $CaHSiO_3^+$, Ca^{2+} , $CaCO_3$, $CaOH^+$, $CaSO_4$, H_2O_2 , $HAIO_2$, HCO_3^- , $HSiO_3^-$, K^+ , KCl , $KHSO_4$, KSO_4^- , KOH , $Mg(HCO_3)^+$, $MgHSiO_3^+$, Mg^{2+} , $MgCO_3$, Na^+ , $NaHSiO_3$, $NaOH$, $NaSO_4^-$, SiO_2 . С увеличением температуры ионный состав более разнообразен.

В растворах отмечаются высокая концентрация рудных элементов (мг/кг): серы – 968-5969 воды (в основном SO_4^{2-}), мышьяка – 463-3849 ($HAsO_4^{2-}$ и $HAsO_4^-$), цинка – 353-2938 ($ZnHCO_3^+$), свинца – 62,5-1896 ($PbHCO_3^+$), меди – 0,561-944 ($CuHCO_3^+$), магния – 569-4238 (Mg^{2+}), бора – 670-1035 ($B(OH)_3$ и BO_2^-), натрия – 475-733 ($NaSO_4^-$), кальция – 127-629 ($CaSO_4$ и Ca^{2+}), калия – 0,005-506,3 (KSO_4^- и K^+). Его общая минерализация с увеличением доли сульфидов и ростом температуры возрастает при всех соотношениях вмещающая порода – сульфиды и находится в пределах от 13,8 до 36,1 г/кг. Эти растворы формируют шламовые и дренажные воды, которые попадают в поверхностные и грунтовые.

Таблица 1 – Содержание гипогенных минералов в моделируемых системах окисления хвостов в контакте с вмещающей породой

Минерал	Формула	Доля, %
Сульфиды		
Пирит	FeS ₂	15
Пирротин	Fe _{1-x} S _n	20
Арсенопирит	FeAsS	20
Халькопирит	CuFeS ₂	30
Галенит	PbS	5
Сфалерит	ZnS	10
Вмещающая порода		
Хлорит	AlMg ₅ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₈	45,94
Серицит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	13,51
Турмалин	NaFe ₃ Al ₆ [BO ₃] ₃ [Si ₆ O ₁₈](OH) ₄	35,14
Эпидот	Ca ₂ Al ₂ Fe[Si ₂ O ₇][SiO ₄]O(OH)	3,24
Кальцит	CaCO ₃	2,16

Из таких высококонцентрированных растворов произошла кристаллизация гипергенных минералов из класса оксидов и гидроксидов, сульфатов, карбонатов, арсенатов и силикатов (таблица 2). Это минералы Fe (гетит), Pb и Cu (дюфтит), Al (каолинит, гиббсит и алуноген), Cu и Al (вудвардит), K и Al (гидромусковит и мусковит), Mg (магнезит), Ca (гипс)

Таблица 2 – Содержание гипергенных минералов в моделируемых системах окисления хвостов в контакте с вмещающей породой

Минерал	Формула	Масса, г
Гидромусковит	K[Al ₃ Si ₃ O ₁₀](OH) ₂ · 4H ₂ O	0,0001-15,82
Мусковит	K[Al ₃ Si ₃ O ₁₀](OH) ₂	7,69-13,14
Кварц	SiO ₂	0,57-16,25
Каолинит	Al ₂ [SiO ₃] ₂ (OH) ₄	2,62-43,09
Гетит	FeO · OH	24,19-35,43
Гиббсит	Al(OH) ₃	0,37-2,42
Магнезит	MgCO ₃	0,33-9,92
Дюфтит	PbCu[AsO ₄](OH)	0,14-3,61
Вудвардит	Cu ₄ Al ₂ [SO ₄](OH) ₁₂ · H ₂ O	1,35-10,70
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	0,01-4,11
Алуноген	Al ₂ [SO ₄] ₃ · 18H ₂ O	1,08-79,90

Общая масса минералов, образующихся в системах, находится в пределах от 101 до 139 г. С увеличением температуры, этот показатель снижается, но зависимость от температуры не линейная.

Чем больше в исходной системе было сульфидных минералов, тем больше образуется минералов из классов оксидов и гидроксидов (кварц, гетит), арсенатов (дюфтит) и сульфатов (вудвардит, алуноген). Исключение составляет гипс, количество которого возрастет при переходе от 5 до 20 % сульфидов, а в системах с 40 % – снижается. Содержание минералов из класса силикатов (каолинит, гидромусковит, мусковит) и карбонатов (магнезит) напротив, уменьшается с увеличением доли сульфидов, а количество кремнезема в растворе возрастает, как отмечалось выше, при этом главным образом происходит кристаллизация минералов из класса сульфатов.

Для некоторых минералов характерна линейная зависимость их содержания в системе с ростом температуры: прямая у гиббсита, дюфтита и гипса (в системах с 5 и 10 % сульфидов), обратная у магнезита, алуногена и гипса (40 % сульфидов). В случае с гетитом, каолинитом, вудвардитом, кварцем, гидромусковитом, мусковитом и гипсом в системе с 20 % сульфидов четкой зависимости их содержания от температуры не прослеживается.

Гетит и вудвардит образуются во всех моделях и во всем рассматриваемом интервале температурах. Магнезит отсутствует только в интервале $+(35-45)^\circ\text{C}$ системы с содержанием сульфидов 40 %. Каолинит выпадает при всех температурах, а в моделях с сульфидной составляющей 40 % отмечается только при $+35-45^\circ\text{C}$. Гиббсит кристаллизуется во всем интервале температур только в системе с 5 % сульфидов, а в остальных отсутствует.

Гидромусковит и мусковит выпадают во всех моделях, но первый существует только в диапазоне температур от 0 до $+25^\circ\text{C}$, а второй с $+30^\circ\text{C}$. Алуноген присутствует во всех моделях кроме – с содержанием сульфидов 5 %. Дюфтит характерен только для систем с температурой выше $+35^\circ\text{C}$ и моделей с содержанием сульфидов выше 10 %. В них также отмечается кварц.

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

Заключение. Физико-химическое моделирование основных этапов существования хвостохранилища м. Высокогорское Кавалеровского оловорудного района 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 Fe, Cu, Pb, Al, Mg, K и Ca из класса сульфатов, карбонатов, силикатов, оксидов и гидроксидов. Образующиеся в равновесии с ними поровые растворы, содержащие широкий спектр ионов тяжелых металлов и вмещающих пород, определяют состав шламовых и дренажных вод. Минерализация этих растворов достигает 36,1 г/кг. 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 хвостохранилища в пространстве и времени, сделать прогноз его воздействия на будущее, получить новые данные параметров современного техногенного минералообразования и показать области их существования.

Список литературы

1. Аржанова В.С. Индикация пылевых атмосферных выпадений методом отмытки листьев древесной растительности // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 87-97.
2. Елпатьевский П.В., Чудаева В.А., Зазыкина Е.Ф., Аржанова В.С. Роль техногенного фактора в формировании ионного стока (на примере одной из рек Приморья) // Геохимия зо-

ны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 17-27.

3. Колотов Б.А., Вагнер Б.Б., Миначева Л.И., Спасская Т.С., Соколовская Л.А. Особенности формирования химического состава вод рудных месторождений северо-востока СССР // Вопросы формирования химического состава подземных вод. М.: ВСЕГИНГЕО, 1979. С. 20-37.

4. Крупская Л.Т. Оценка воздействия горного производства на почвы Дальнего Востока // Влияние процессов горного производства на объекты природной среды. Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 80-86.

5. Елпатьевский П.В., Луценко Т.Н. Горнопромышленный комплекс как фактор формирования химического состава вод // Научные и практические аспекты добычи цветных и благородных металлов. Тез докл. междунар. совещ. Хабаровск, 2000. Т. 2. С. 407-415.

6. Зверева В.П. Экологические последствия техногенеза на оловорудных месторождениях Дальнего востока // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 263-274.

7. Бортникова С.Б. Геохимия тяжёлых металлов в техногенных системах (вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы): Автореф. дис. докт. геол.-минерал. наук. Новосибирск, 2001. 48 с.

8. Зверева В.П. Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2008. 166 с.

9. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.

10. Дутова Е.М. Гидрогеохимия зоны гипергенеза Алтая-Саянской складчатой области: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. Томск.: Изд-во ТГАСУ, 2005. 46 с.

11. Бычинский В.А., Диденков Ю.Н., Головных Н.В., Шепелев И.И., Тупицын А.А., Чудненко К.В. Комплексные мероприятия по снижению загрязнения природных вод в районе шламохранилищ глиноземных комбинатов // Геоэкология. 2008. № 3. С. 22-231.

12. Худоложкин В.О. Физико-химическое моделирование процессов формирования состава поверхностных вод хвостохранилищ Pb, Cu, Zn – месторождений Дальнегорского рудного района ДВ // Экологическая химия. 2008. Т. 17. № 1. С. 35-46.

13. Нестеров В.Н., Нестерова Е.С. Режим температуры и влажности в бассейне ручья Волковского // Исследования вторичных биогеоценозов среднего Сихотэ-Алиня. Владивосток: ДВО РАН, 1978. С. 134-138.

14. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 398с.