

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА В МУССОННОМ КЛИМАТЕ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Н.И. Грехнев¹, Э.Я. Жовинский²

*1 – Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук
680000, ул. Герасимова, 51, г. Хабаровск*

E-mail: grh@igd.khv.ru

*2 – Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко
НАН Украины, 03680, просп. акад. Палладина, 34, Киев 143, Украина*

В статье рассмотрены гипергенные реакции в поверхностных хвостохранилищах горнопромышленных районов, содержащих значительные количества сульфидных минералов, в условиях муссонного климата Дальнего Востока. Под влиянием обильных дождей и растворенных в их воде газов образуются промежуточные химические соединения: серная кислота, гидроксид трехвалентного железа, плумбозит и др., которые окисляют рудные сульфиды и преобразуют их в сульфаты, интенсивно растворимые в кислотной обстановке. При растворении сульфатов происходит отделение катионов, которые представляют собой токсичные металлы и активно вовлекаются в дренажные водные растворы и участвуют в химическом загрязнении экологических систем прилегающих районов.
Ключевые слова: хвостохранилище, сульфиды, сульфаты, тяжелые металлы.

Вступление. Минерально-сырьевой потенциал Дальневосточного региона в XX столетии – это, в значительной мере, разработка месторождений золота, серебра, олова, свинца, вольфрама, цинка, платины, некоторых видов горно-химического сырья (флюорит, боросиликаты) и энергетических ресурсов (каменные и бурые угли), а также строительных материалов. В регионе функционировало свыше десятка крупных горнопромышленных комбинатов (ГОКи), сотни различных частных предприятий, разрабатывавших золотороссыпные месторождения, строительные материалы и другие виды сырья [3]. Сейчас горнопромышленный комплекс занимает одно из ведущих мест по масштабам и интенсивности преобразования природных экосистем в техногенную окружающую среду (ОС) и локальные пустоши.

В настоящее время основной упор ставится на освоение валютоёмкого металла – золота, реже – платиноидов и серебра. В целях удешевления горнопромышленного производства разработка месторождений ведется преимущественно открытым способом, что ухудшает ее экологические последствия. В виду низкого уровня диверсификации производства показатель использования промышленных отходов невысок (менее 10 %) и не позволяет использовать в полном объеме накопленные отходы. Складирование хвостов обогащения обогатительных фабрик (ОФ) ведется в открытых хвостохранилищах, для чего отчуждаются значительные площади ценных сельскохозяй-

ственных земель в долинах рек, которые достигают, вместе с золотодобывающими полигонами, десятков тысяч гектаров. Металлургический передел добываемых руд в регионе развит незначительно и связан с аффинированием золота, поэтому не оказывает масштабного техногенного воздействия на окружающую среду.

Цель работы – изучить гипергенные реакции в поверхностных хвостохранилищах горнопромышленных районов в условиях муссонного климата Дальнего Востока.

Результаты и обсуждение. В результате освоения месторождений полезных ископаемых в отвалах горных предприятий накоплено более 5 млрд тонн твердых минеральных отходов, в том числе свыше 200 млн м³ в хвостах обогащения [3, 7]. В последнее время произошло резкое снижение темпов добычи рудного сырья, однако объем минеральных отходов в хвостохранилищах постоянно растет в связи с вовлечением в разработку месторождений с бедными и труднообогатимыми рудами. На это влияет также ряд причин технического, технологического и хозяйственного свойства:

1. Противоречие между изменением характера минерально-сырьевой базы, т. е. вовлечение в переработку труднообогатимых и бедных руд, и отсутствие прогрессивных технологий добывающих и обогатительных производственных процессов;
2. Низкий уровень извлечения попутных металлов и реальное отсутствие комплексности извлечения ценных компонентов в регионе;
3. Отсутствие диверсификации горного производства по рекуперации ценных компонентов и

широкой реутилизации горнотехнических отходов в период завершения работ на горных объектах.

Вследствие этого в лежалых хвостохранилищах почти всех ныне закрытых ГОКов накоплены огромные объемы минеральных отходов, зачастую содержащие в промышленных масштабах ценные металлы (медь, вольфрам, олово, мышьяк, серебро, висмут, редкоземельные элементы и др.). Это комплексные техногенные месторождения со значительными запасами цветных, редких, драгоценных металлов, которые десятилетиями хранятся в хвостохранилищах и загрязняют ОС (табл. 1) [1, 3, 5]. Известно, что в развитых странах уровень использования отходов горнодобывающих предприятий составляет 60–65 %, что влияет не только на повышение рентабельности горных предприятий, но и приводит к снижению негативного воздействия на природные экосистемы.

Функционирование горнодобывающего производства (ГДП) и накопления огромных объемов

минеральных отходов сопровождается механическим нарушением литогенного субстрата и разрушением целостности почвенно-растительного покрова, уничтожением и безвозвратным отчуждением земель, нарушением гидросети, уничтожением местных биогеоценозов и природных экосистем, и особенно накоплением огромных отвалов вскрышных пород и хвостов обогащения.

Состав минеральных отходов и их трансформация в зоне гипергенеза. Известно, что подавляющее большинство месторождений Тихоокеанского рудного пояса содержит значительное количество сульфидов, а месторождения полиметаллов вообще представлены сульфидной рудной формацией, поэтому отходы их переработки содержат массу высокотоксичных элементов (As, Pb, Cd, Sb и др.). Пески открытых хвостохранилищ подвергаются интенсивному окислению, особенно сульфиды, которые преобразуются в сульфатные минералы. Сульфаты, как соли серной кислоты – это проме-

Таблица 1. Горно-экологическая характеристика крупных хвостохранилищ юга ДВ региона

Горнопромышленные предприятия, место дислокации	Хвосты ОФ: количество / объем песков, млн т	Металлы в хвостах и их содержание, тыс. т / %	Соли загрязнителей ОС
Кавалеровский рудный район (Приморье)	6/48,9	Sn – 64,83 / 0,23	Cd, As, Cu, Zn, Pb, SO ₄
		Cu – 19,46 / 0,05–0,18	
		Zn – 95,32 / 0,27	
		Pb – 32,4 / 0,01–0,089	
“Дальполиметалл” (Приморье)	5 / >100	Pb – 0,776 / н.д.	Tl, As, Sb, Ag, Pb, Zn, SO ₄
		Zn – 1,268 / н.д.	
Химкомбинат “Бор” (Приморье)	2 / >100	н.д.	B, SO ₄ , Zn, Pb
Лермонтовская ГРК (Приморье)	1 / 9,2	WO ₃ – 42,32 / 0,46	As, Cu, Zn, Cd, Ag
		Cu – 36,8 / 0,4	
		P ₂ O ₅ – 50,6 / 0,55	
		Sn – 4,6 / 0,05	
		As – 13,8 / 0,15	
		Pb – 4,6 / 0,05	
“Дальолово”, Солнечный ГОК (Хабаровский кр.)	3 / 36,0	Sn – 48,7 / 0,202	Pb, Zn, Cu, As, Bi, Sb, Cd
		Cu – 110,8 / 0,46	
		Pb – 29,6 / 0,23	
		WO ₃ – 14,4 / 0,04	
		Zn – 22,5 / 0,094	
Ярославский ГОК (Приморье)	2 / 16,8	CaF ₂ – 240,2 / 14,3	F, Be, TR
		Be ₂ O – 1,95 / 0,116	
		Li ₂ O – 9,91 / 0,59	
		Rb ₂ O – 5,38 / 0,32	
Хинганский ГОК (ЕАО)	1 / 3,95	н. д.	F, TR, Ag
Многовершинный (Хабаровский кр.)	1 / >15,0	Ag – 15 г/т	Ag, цианиды, соли синильной кислоты
Всего	21 / 380		

Примечание: н. д. – нет данных.

Таблица 2. Вероятные реакции в поверхностных хвостохранилищах по преобразованию сульфидов и основные агенты этих реакций (с использованием материалов [8])

Первичный сульфид	Процессы гипергенного окисления при pH << 5,0			
	Вероятные реакции	Агенты воздействия	Продукты реакций	Вторичный сульфат и растворимость в воде, при t 20 °С, г/л
Пирит, Пирротин	$2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$; $2\text{Fe}_7\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O} + 31\text{O}_2 = 7\text{FeSO}_4 + 7\text{Fe}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	H_2O , O_2 , SO_3^- , CO_2 , H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Мелантерит – FeSO_4 , SO_4^- , H_2SO_4	Мелантерит – 440
Халькопирит	$2\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2$	O_2 , H_2O , SO_3^- , H_2SO_4	Мелантерит – FeSO_4 ; халькантит – CuSO_4 , серная кислота H_2SO_4	Халькантит – 266; Мелантерит – 440
Арсенопирит	$2\text{FeAsS} + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeAsO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	O_2 , H_2O , H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Скородит – HAsO_4^- , мелантерит – FeSO_4 , H_2SO_4	Скородит – растворим в кислотах, Мелантерит – 440
Сфалерит	$2\text{ZnS} + 15\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{ZnSO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	O_2 , H_2O , H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Госларит – ZnSO_4 , H_2SO_4 , мелантерит, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Госларит – 541
Галенит	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{PbS} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O} = \text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{SO}_4$	O_2 , H_2O , H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Англезит – PbSO_4 ; плюмбоярозит – $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Англезит – 41 плюмбоярозит – н/д
Буланжерит	$(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{PbSO}_4 \cdot \text{Sb}(\text{SO}_3)(\text{OH}) + \text{H}_2\text{SO}_4$	O_2 , H_2O , H_2SO_4	H_2SO_4 , сульфат оксида $\text{Fe}[(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)]$ переходит в гидроксид $\text{Fe} - [\text{Fe}_3(\text{OH})_3]$	Сурьмяные охры (труднорастворимые)

жуточный продукт окисления в системе гипергенных преобразований, конечными же минералами оказываются карбонаты, оксиды, гидроксиды и пр. Однако, отличительной особенностью сульфатов служит их высокая растворимость и выщелачиваемость катионных металлов, что обеспечивает более высокую токсичность дренажных растворов, вытекающих из хвостохранилищ в поверхностные водотоки (табл. 2).

Основными агентами гумидного техногенеза служат летние муссонные осадки, составляющие более 80 % годового объема, обогащенные кислородом и другими газами. Они вызывают активные геохимические процессы с образованием серной кислоты и гидроксида Fe^{3+} , за счет которых происходит окисление гипогенных минералов, прежде всего рудных сульфидов, и преобразование их в растворимые сульфаты. Таким образом, главными агентами окисления сульфидов выступают вновь образованные химические соединения, еще более активные окислители: серная кислота (H_2SO_4), гидроксид железа ($\text{Fe}_3(\text{OH})_3$) и более сложные минералы, например, плюмбоярозит ($\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Сульфатная стадия для большинства катионов, судя по величине растворимости

минералов, – это стадия активной миграции в кислой среде, следовательно, интенсивность миграции снижается с повышением значения pH.

Весьма показательно разделение в водных потоках свинца и цинка, обусловленное разной величиной растворимости их в сульфатной фазе. Аналогичное разделение происходит между медью и железом (при разложении халькопирита), где сульфат меди (халькантит CuSO_4) хорошо растворим и устойчив в водных растворах, тогда как сульфат железа легко гидролизует с образованием гидроксидов железа.

Во время конечной стадии разрушения сульфидов в зоне гипергенеза происходит образование большого количества гидроксидов железа, отлагающихся в виде ноздреватых агрегатов или метаморфоз по первичным минералам. В промежуточных стадиях отмечаются сульфаты железа: мелантерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), феррагексагидрит ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), роценит (FeSO_4 и др.); магнезия и кальция: эпсомит ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); свинца: англезит (PbSO_4), плюмбоярозит ($\text{PbFe}_6\{(\text{OH})_6 - (\text{SO}_4)_2\}_2$); цинка: госларит ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), а также карбонаты: смитсонит (ZnCO_3) и др. [4, 5, 7, 8]. Однако некоторые сульфаты (напри-

мер, англезит) труднорастворимы, а карбонат свинца (церуссит $PbCO_2$) практически не растворим в этих условиях [5].

В числе важных факторов окисления сульфидных минералов С.С. Смирнов [4] для зоны окисления выделяет влияние климата и вещественного состава рудного поля. Действительно, дождевая вода, насыщенная кислородом и другими газами, обладает высокими окисляющими и растворяющими свойствами. Просачиваясь в зоне окисления она теряет кислород и насыщается растворимыми солями, которые выходят с дренирующим потоком в поверхностные водотоки или подземные воды. При окислении сульфидов и переводе их в сульфаты происходит потеря энергии кристаллической решетки, снижается поляризуемость ионов, значительно увеличивается растворимость минералов и выщелачиваемость катионов. Последнее обстоятельство имеет весьма важное значение для оценки и характеристики источников загрязнения. Поскольку растворимость сульфидов, как и большинства первичных рудных минералов, составляет лишь миллионные доли грамм-молекул, (по [4]), а растворимость сульфатов достаточно высока (см. табл. 2), то перевод первой категории минералов во вторую значительно повышает химическое загрязнение экосистем подвижными токсикантами.

Вещественный состав пород рудного поля, как и состав хвостов обогащения, влияет на характер и интенсивность окисления. При прочих равных условиях, присутствующие карбонатные породы способствуют просачиванию растворов и более интенсивному окислению, однако при этом ускоряется процесс перевода сульфатов в карбонаты. Это хорошо подтверждает соотношение содержания окисленных минералов из хвостохранилищ АО “Дальполиметалл” (табл. 3).

Как видно из табл. 3, фазовый состав свинца и цинка в старых и новых хвостохранилищах Краснореченского ГОКа и “Дальполиметалла”,

обсчитанный по фактическим данным [5], показывает, что различия обусловлены физико-химическими параметрами, прежде всего рН. Старое хвостохранилище (КОФ) имеет кислую реакцию среды (рН = 1,86–2,0), новое – щелочную. В хвостохранилищах “Дальполиметалла” (ДОФ) среда остается щелочной в разных хвостохранилищах (рН = 10,16 – 11,9), т. к. это связано с наличием известковых толщ в рудных полях и широким развитием жильного комплекса кальцита, т. е. хвосты КОФ представлены преимущественно силикатами, тогда как в песках ДОФ преобладают карбонаты. Это существенно отражается на новообразованных минералах.

Количество вкрапленного пирита влияет на интенсивность окисления, так как этот минерал генерирует и форсирует процесс окисления других сульфидов. Поэтому степень “пиритности” руд имеет весьма важное значение в экологических исследованиях.

Расчет водного баланса летних муссонных осадков для хвостохранилища ЦОФ (Солнечный ГОК, Хабаровский край) проведен, исходя из следующего расчета: годовая сумма осадков – 800 мм, причем около 80 % их выпадает в летний период, т. е. с учетом испарения на площадь хвостохранилища приходится свыше 500 мм на 1 см². Площадь водосбора – это сумма площади хвостохранилища (90 га) и прилегающих к нему склонов (~ 90 га), т. е. ~180 га. Таким образом, ежегодное количество осадков, приходящихся только на одно хвостохранилище, составляет 9,27 км³, а на весь объем песков хвостохранилища ЦОФ объемом 24091090 т (около 12045545 м³) приходится почти 1,3 м³ воды на 1 м³ песка. Нет смысла подсчитывать количество кислорода и других газов, содержащихся в этом объеме воды, можно лишь предполагать, что их содержание в дождевых осадках предельное.

Поэтому широкое площадное распространение хвостохранилищ в южной части Дальневосточного региона представляет собой не только

Таблица 3. Минеральные фазы свинца и цинка в хвостохранилищах Краснореченского ГОК (КОФ) и “Дальполиметалла” (ДОФ, Приморский край), %

Хвостохранилище	Количество проб	Содержание Pb				Содержание Zn		
		Сумма	Сульфидная	Сульфатная	Карбонатная	Сумма	Сульфидная	Окисленная (сульфатная)
КОФ -1	11	100	48	26	25	100	90	10
КОФ-2	6	100	31	64	5	100	83	17
ДОФ -1	4	100	59	2	39	100	85	15
ДОФ-2	13	100	39	9	52	100	67	33

потенциальную, но и реальную угрозу химического загрязнения экосистем горнопромышленных районов и почти всей гидросети региона токсичными элементами I и II класса опасности (Pb, Zn, Cd, As, Hg, Bi и др.) [1, 6].

Для месторождений сульфидных типов требуются более совершенные технологические схемы обогащения руд с попутным извлечением сульфидных минералов, что полнее будет соответствовать экологическим требованиям к охране природной среды.

Заключение. Основными источниками химического загрязнения окружающей природной среды в старых горнопромышленных районах служат отходы обогатительных фабрик, которые накапливаются в крупных хвостохранилищах и представляют собой активные и долговременные источники химического загрязнения поверхностных водотоков, подземных вод и долинных ландшафтов, часто выбираемых в горных районах для строительства поселений. Измельченные до песчаной фракции сульфидные минералы в муссонных условиях окисляются и, таким образом, трансформируются в легко растворимые минеральные формы.

Время перевода сульфатных минералов в окисленные, устойчивые в зоне гипергенеза минеральные формы, составляет в среднем 150–200 лет, следовательно все это время хвостохранилища будут представлять собой активные источники химического загрязнения ОС. Период полуудаления их из почвогрунтов (удаления половины от начальной концентрации) составляет: для цинка – от 70 до 510 лет, кадмия – от 13 до 110, меди – от 310 до 1500 и для свинца – от 740 до 5900 лет [6].

Рекультивацию поверхностных хвостохранилищ, содержащих большое количество сульфидов, рекомендуется проводить посредством их консервации, ограничивающей поступление дождевых вод в тело хвостохранилища, чтобы исключить или замедлить химические реакции по трансформации первичных сульфидов в сульфатные минеральные формы. Замедление химических реакций позволит не только снизить интенсивность преобразования нерастворимых сульфидов в подвижные сульфатные формы и уменьшить загрязнение экосистем высокотоксичными элементами, но и сохранить запасы ценных металлов в хвостохранилищах (техногенных месторождениях) на более длительный срок.

Список литературы

1. Грехнев Н.И. Региональные экономические и экологические проблемы, связанные с минеральными отходами горных производств / Н.И. Грехнев, В.И. Усиков. Региональные проблемы. – 2011. – 14, № 1. – С. 21–25.
2. Зверева В.П. Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока. – Владивосток : Дальнаука, 2008. – 165 с.
3. Основные проблемы изучения и добычи минерального сырья. Минералого-сырьевой комплекс на рубеже веков. – Хабаровск : Изд-во ДВИМС, 1999.
4. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – М.-Л. : Изд-во АН СССР, 1955. – 332 с.
5. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb- Zn руд (Приморье, Дальнегорский район). – Владивосток : Дальнаука, 2001. – 194 с.
6. Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник / Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мотузова и др. – М. : Агропромиздат, 1991.
7. Чантурия В.К., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Инженерная геология: особенности гипергенных процессов в заскларированных горнопромышленных отходах // Инж. геология. – 1999. – № 48.
8. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии зоны гипергенеза. – Владивосток : Дальнаука, 2000. – 331 с.

Grehnev N.I., Zhovinsky E.Ya. Geochemical processes in the supergene zone monsoon climate South of the Far East. Geochemical processes in the supergene zone monsoon climate south of the Far East. The article deals with the reaction of surface supergene tailings mining areas in a monsoon climate of the Far East, containing significant amounts of sulfide minerals. Influenced by heavy rains and dissolved gases formed therein a chemical intermediate sulfuric acid, ferric hydroxide, plumbogazozit et al. Sulfides are oxidized ore and their prebrazut group sulfates soluble in acidic intensive conditions. When dissolved sulfates is separated cations which are toxic metals are actively involved in the drainage water solutions and participate in chemical contamination of the surrounding areas of ecological systems.

Key words: tailing, sulfide, sulfite, heavy metals.

Грехнев М.І., Жовинський Е.Я. Геохімічні процеси зони гіпергенезу в муссонному кліматі півдня Далекого Сходу. Розглянуто гіпергенні реакції в поверхневих хвостосховищах гірничопромислових районів, що містять значну кількість сульфідних мінералів, в умовах муссонного клімату Далекого Сходу. Під впливом рясних дощів і розчинених в їхній воді газів утворюються проміжні хімічні сполуки: сірчана кислота, гідроксид тривалентного заліза, плумбогарозит та ін., які окиснюють рудні сульфіди і перетворюють їх на сульфати, інтенсивно розчинні у кислотних умовах. Внаслідок розчинення сульфатів відбувається вивільнення катіонів, які є токсичними металами. Вони активно надходять до дренажних водних розчинів і беруть участь в хімічному забрудненні екологічних систем прилеглих районів.

Ключові слова: хвостосховище, сульфіди, сульфати, важкі метали.

Поступила 18.06.2014