

УДК 550.424.6

## Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область)

И. Н. ЩЕРБАКОВА, М. А. ГУСТАЙТИС, Е. В. ЛАЗАРЕВА, А. А. БОГУШ

*Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: sherbachok@ngs.ru*

(Поступила 04.08.09; после доработки 29.03.10)

### Аннотация

Исследован полный химический состав поверхностных вод, дренажных растворов и снесенного вещества в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища. Выявлены закономерности миграции тяжелых металлов по мере удаления от источника загрязнения. Установлено, что складирование высокосульфидных отходов в виде незакрепленных куч привело к разносу материала и, как следствие, к формированию ореола рассеяния. Обнаружено, что воды естественного ручья, дренируя материал отходов, минерализуются и подкисляются. В нижней части хранилища кислые воды ручья контактируют с торфяным веществом заболоченного поля. При впадении в р. Ур (приток р. Ини) кислые Fe–Al сульфатные воды ручья смешиваются с пресными Ca–Mg гидрокарбонатными водами реки. Как следствие, содержание металлов в воде реки возрастает, а восстановление состава вод р. Ур до фоновых значений происходит на расстоянии 5 км от устья дренажного ручья. Установлено, что в результате гравитационной дифференциации вещество вблизи отвала обогащено более крупными и тяжелыми фракциями; более легкие и тонкие частицы уносятся далее по логу. Максимальные содержания Fe и Cu в веществе снесенных отходов приурочены к сульфидному материалу. Илистое вещество переслаивается с органическими остатками и характеризуется повышенным содержанием Zn и Pb. Обнаружено, что в захороненном торфе содержание элементов сопоставимо с их содержанием в перекрывающем торф материале отходов.

**Ключевые слова:** высокосульфидные отходы, тяжелые металлы, кислый дренаж

### ВВЕДЕНИЕ

Проблемы загрязнения тяжелыми металлами (ТМ) территорий заброшенных выработок стали актуальны с началом развития горнодобывающей промышленности. При хранении материала отходов переработки сульфидсодержащих руд формируются кислые дренажные растворы с высокими концентрациями Cu, Pb, Zn, Fe, Cd. Высвобождение и миграция этих элементов приводит к их широкому распространению и последующему концентрированию в различных объектах окружающей среды [1–3]. Ситуация обостряется и тем обстоятельством, что в 30–40-е годы прошлого века поселки организовывались вокруг рудников, и на данный момент складированные отходы обогатительного производ-

ства располагаются в непосредственной близости от жилых кварталов.

После складирования сульфидсодержащих отходов обогащения золотых руд в хранилище начинают развиваться процессы окислительного выщелачивания, растворения и пе-реотложения вещества. Для изучения хвостохранилищ необходимо проведение фундаментальных исследований процессов современного окислительного выщелачивания в техногенных системах. Пионерами в этой области стали канадские исследователи [4–7]. Известно, что растворимость и степень окисления элементов зависят, в первую очередь, от химических процессов и контролируются параметрами среды  $E_h$ –рН. Выделено шесть основных факторов, влияющих на окисление сульфидов [8]: 1) величина рН растворов,

контактирующих с сульфидными минералами; 2) происхождение, химия, площадь поверхности и морфология минеральных зерен; 3) концентрация кислорода и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах; 4) температура; 5) гальваническое взаимодействие сульфидов с сосуществующими минералами; 6) бактериальное воздействие.

Указанные факторы характерны для природных зон окисления сульфидных месторождений [9]. Но в случае зон окисления хвостохранилищ одним из важных факторов является состав технологических растворов. Отходы цианирования в большей мере, нежели отходы флотации, подвержены процессам окислительного преобразования по причине, во-первых, тонкого измельчения материала; во-вторых, активного разложения сульфидных минералов на технологической стадии. В щелочных условиях, поддерживаемых при цианировании (рН 11), поля устойчивости большинства сульфидных минералов (а главное, пирита – основного кислотопродуцирующего минерала) ограничиваются значениями  $E_h \leq 0.2$  В. В нейтральных условиях (рН 7) пирит устойчив при значениях  $E_h \leq 0.4$  В [10]. После складирования отходы начинают взаимодействовать с атмосферными осадками и кислородом воздуха. Наиболее активно окислительные процессы протекают в зоне аэрации, куда попадают полностью техногенные тела, сформированные в виде насыпных куч. Концентрация кислорода с глубиной резко падает, и уже в приповерхностных слоях (первые десятки сантиметров) механизмы окисления отдельных минералов определяются составом поровых растворов. Совместно с кислородом в качестве окислителя выступает  $\text{Fe(III)}$  [6].

Ряды относительной устойчивости сульфидных минералов в зоне окисления, предлагаемые разными авторами, значительно отличаются. В различных обстановках, при различных концентрациях и сочетаниях окислителей положение минералов в ряду относительной устойчивости изменяется. Автором [11] был предложен ряд (в порядке уменьшения устойчивости), полученный с использованием стандартного электродного потенциала для условий водного раствора, соответствующего начальной стадии окисления кислородом (рН 6–8): сфалерит – галенит – пирротин – блеклые руды – арсенопирит – халь-

копирит – пирит. По мнению авторов, при вариациях величины рН происходит изменение электродного потенциала минералов, что приводит к изменению их относительной устойчивости. Используя данные наблюдений и экспериментов, выполненных для различных обстановок, автор [12] предложил следующий ряд относительной устойчивости (в порядке уменьшения): магнетит – борнит – халькопирит – пирит (арсенопирит) – галенит (сфалерит) – пирротин. Второй ряд – ряд уменьшения скоростей реакции сульфидов с  $\text{Fe(III)}$  – был выделен в результате экспериментальных исследований, проводимых при рН 2: пирротин – галенит – арсенопирит – пирит – сфалерит – халькопирит [13]. Исследования, проводимые на природных объектах, подтвердили более высокую устойчивость халькопирита при окислении за счет  $\text{Fe(III)}$  [14, 15]. На скорость реакции окисления пирита, основного кислотопродуцирующего минерала, влияют величина поверхности образцов, начальная концентрация окислителя и (в небольшой степени) начальное значение рН. С учетом величины поверхности образцов положение минералов в ряду выглядит следующим образом (в порядке убывания устойчивости): халькопирит – тонкозернистый пирит – сфалерит – галенит – грубозернистый пирит [16].

Вторичные минеральные фазы, образующиеся в процессах окислительного растворения сульфидов и переотложения вещества в зоне окисления, образуют следующий ряд: простые водные сульфаты (купоросы) – основные сульфаты – гидроксиды [17]. Наиболее ранними вторичными минералами являются гидратированные сульфаты двухвалентного железа (мелантерит, розенит), цинка (госларит), меди (халькантит) и свинца (англезит). Зачастую в хвостохранилищах из простых сульфатов присутствует только англезит. Канадскими исследователями в отходах с высоким содержанием сульфидов были исследованы мелантерит и гипс, образующие на глубине 0.5–1 м литифицированные слои, получившие название hardpan [6]. Металлы, образующие хорошо растворимые сульфаты, активно выносятся ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ). Полный спектр простых сульфатов проявляется в сезонных выцветах на поверхности техногенных тел [12, 18]. Из основных сульфатов в отсут-

ствии карбонатов наиболее распространены ярозит, формирующийся в кислой среде ( $\text{pH} < 3$ ) [19]. На поздних этапах формирования зоны окисления ярозит замещается гидроксидами железа.

Понятие “гидроксиды железа” включает в себя большое количество минеральных фаз. На основании изучения скорости окисления Fe(II) в присутствии ряда неорганических комплексообразователей установлено, что в отсутствие лигандов и при  $\text{pH} 6$  образуется преимущественно гетит с небольшой примесью лепидокрокита. Количество последнего возрастает в присутствии сульфата и карбоната. Силикат и фосфат способствуют образованию некристаллических оксидов Fe [20]. Как правило, гидроксиды железа содержат изоморфные примеси меди, цинка, свинца, кадмия, сурьмы, мышьяка и т. д. [9, 21] и потому играют важную роль в процессах перераспределения ТМ. Наибольшей сорбционной емкостью обладают аморфные гидроксиды железа.

По данным работ [5, 12] можно заключить, что в пределах хвостохранилища выделяется три основных вертикальных зоны:

1. Нижняя часть отходов – это слабоизменная зона.

2. Выше располагается литифицированный горизонт (hardpan). В качестве цементирующей основы в зонах с невысоким содержанием сульфидов выявлены гидроксиды и сульфаты  $\text{Fe}^{3+}$  (ярозит, гетит), а областях с высоким содержанием сульфидов – водные сульфаты  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Данный слой является областью активного окисления.

3. Верхняя зона прослеживается до глубин 0.5 м. Для нее характерно практически полное замещение исходных сульфидов гетитом, лепидокрокитом и др. Здесь формируется ярозит.

В последнее время внедряются новые технологии нейтрализации кислых дренажных растворов. Открытие того факта, что при фильтрации кислого источника через заболоченные территории происходит снижение концентрации ТМ, стимулировало создание искусственных заболоченных территорий как возможный пассивный метод очистки [22]. Для снижения техногенного влияния отходов черной и цветной металлургии используются различные реагенты (карбонатные породы, ак-

тивированный уголь, цеолиты [23], гидроксиды/оксиды железа [24], целлюлоза и др.), разного рода экраны [25, 26]. В последние годы в мире широко обсуждаются способы нейтрализации кислых дренажных потоков. Например, в качестве таких реагентов-нейтрализаторов применяются гидратированная известь ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), негашеная известь ( $\text{CaO}$ ), каустическая сода ( $\text{NaOH}$ ), кальцинированная сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [22, 27], зола ТЭС и ГРЭС [28, 29].

Ежегодно на решение проблем, связанных с кислым дренажем, в мире тратится около 10 млрд долларов [30]. Первым шагом к предложению различных методов очистки может стать исследование реальных ситуаций вокруг отходов обогатительного производства.

Изучение распределения ТМ и процессов их миграции в ореолах рассеяния позволяет прогнозировать состояние окружающей среды вокруг горнообогатительных заводов и хвостохранилищ.

Цель данной работы – изучение перераспределения ТМ между компонентами природно-техногенной системы: поверхностными водами, поровыми растворами, веществом отходов и материалом торфа (захороненного под высокосульфидными отходами) – в ореоле рассеяния хранилища отходов цианирования колчеданных руд Урского месторождения.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Территория изучаемого района представляет собой низкорослую поверхность, резко приподнятую над Кузнецкой котловиной и полого спускающуюся в сторону Западно-Сибирской низменности [31], которая относится к Салаирскому кряжу. Многочисленные рудопроявления полиметаллических, серноколчедановых руд генетически связаны с интрузией кератофилов, которые залегают среди карбонатных отложений среднего и верхнего кембрия. Подстилающие породы сложены четвертичными аллювиальными и аллювиально-делювиальными отложениями.

Урское хвостохранилище (пос. Урск, Кемеровская обл., Россия) было сформировано более 50 лет назад и содержит отходы цианирования первичных полиметаллических Cu-Zn серноколчеданых руд и руд зоны

окисления Урского месторождения. Отходы первичных руд на 50–90 % сложены пиритом. Отработанные первичные руды и руды зоны окисления складированы в виде двух куч высотой 10–12 м. По логу, где располагается хвостохранилище, протекает естественный ручей, воды которого, дренируя материал отходов, подкисляются. Под влиянием кислых растворов заболоченная территория, находящаяся ниже хранилища, выжжена, а растительность уничтожена. Вещество отходов не закреплено и на протяжении всего времени существования хвостохранилища размывалось дождевыми и паводковыми водами. Заболоченная территория лога ниже хранилища вплоть до р. Ур (приток р. Ини) покрыта снесенным материалом отходов (рис. 1). Карьер, расположенный на территории хранилища, заполнен водой и используется для купания местным населением.

Во время полевых работ (2007 г.) был произведен отбор проб твердого вещества и водных растворов. Поверхностные воды опробовались на разном удалении от отвалов и впадения дренажных вод в р. Ур. Отобраны пробы в окрестном водоеме, расположенном у запруды р. Ур, выше впадения дренажного ручья, недалеко от горы Копны (см. рис. 1, точка 1). Пробы нефитрированных водных растворов отбирались в пластиковые емкости вместимостью 0,5 л. Часть воды фильтровалась при помощи аппарата Куприна. Отдельно были отобраны водные пробы на основной ионный состав. В нефитрированных растворах измерялись рН и  $E_h$  с помощью прибора "Анион 4100". Градуировка стеклянного электрода и электрода сравнения проводилась по трем буферным растворам: раствор бифтала калия (рН 4,01), раствор солей фосфата



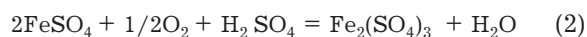
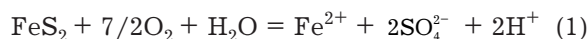
Рис. 1. Схема Урского хвостохранилища, прилегающей территории и отбора проб поверхностных вод и твердого вещества. 1 - жилые кварталы пос. Урск, 2 - пашни, 3 - леса, 4 - породные отвалы, 5 - зона сноса материала отходов, 6 - хвостохранилище, 7 - точки отбора поверхностных вод, 8 - шурфы, 9 - автомобильные дороги, 10 - запруда у драги, 11 - р. Ур.

тов (рН 6.86), бура (рН 9.18). Погрешность при измерении рН составляет  $\pm 0.1$ . Далее растворы подкислялись концентрированной  $\text{HNO}_3$  для последующего анализа на содержание металлов. Определение основных анионов проводили методом капиллярного электрофореза по стандартной методике с погрешностью анализа 10–15 % (“Капель 103Р”, “Люмэкс”, аналитик Е. Полякова, ИНХ СО РАН). Содержание металлов в твердых пробах и растворах определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометров SP-9 фирмы Puc-Unikam и 3030Z фирмы Perkin-Elmer (аналитики Л. Д. Иванова, О. Г. Галкова, ИГМ СО РАН). Стандартная ошибка анализа составляет 5–20 % в зависимости от определяемой концентрации.

Вещество в зоне сноса опробовалось в шурфах на разном удалении – в 60, 130 и 600 м от отвалов (см. рис. 1). Твердое вещество опробовалось по вертикали с учетом макроскопической неоднородности горизонтов. Для исследования было отобрано 15 проб. Из твердого вещества с помощью ручного гидравлического пресса под давлением  $150 \text{ г/см}^3$  отжимался поровый раствор. В полученных растворах измерялись значения рН и  $E_h$ , затем пробы подкисляли раствором концентрированной  $\text{HNO}_3$  для последующего анализа на содержание металлов. Отжатое вещество высушивалось до воздушно-сухого состояния и упаковывалось в полиэтиленовые пакеты. Определение гранулометрического состава проводили по методу Качинского [32]. В лабораторных условиях твердое вещество измельчалось для последующего анализа на содержание в нем металлов. Далее его описывали визуально, исследовали его минеральный состав с помощью сканирующего микроскопа марки JSM-6380 LA (аналитик Л. В. Мирошниченко, ИГМ СО РАН).

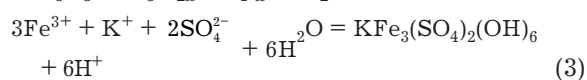
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние атмосферных факторов приводит к окислению сульфидного материала отходов (в первую очередь пирита – основного кислотопродуцирующего минерала), его растворению и, как следствие, к образованию водорастворимых сульфатов [3, 33]:



Естественный источник, дренируя через вещество отвала, превращается в кислый (рН 2.2–2.7) дренажный ручей. Согласно классификации А. А. Алекина [34], состав исходных вод ручья, как и вод р. Ур, в которую впоследствии впадает дренажный ручей, соответствует границе слабощелочных и сильнощелочных вод. Эти воды – кальциево-магниево-гидрокарбонатные, пресные, не насыщенные соединениями растворы (рН 7.5–8). На рис. 2 приведены данные о концентрации Cd, Zn, Pb, Cu и Fe в этих водах, а также ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315–03) [35].

Воды дренажного ручья можно отнести к соленым, кислым ( $M = 4.8 \text{ г/л}$ , рН 2) Fe–Al сульфатного типа, концентрации металлов на 2–3 порядка выше по сравнению с водами природного ручья (см. рис. 2, 3). По мере удаления от отвалов наблюдается небольшой рост величины рН для вод ручья за счет незначительного разбавления (см. рис. 2, точки 4–6 и рис. 3) и увеличение окислительно-восстановительного потенциала за счет увеличения доли Fe(III). Отмечается значительное снижение содержания Fe, Cu, Zn – в среднем в пять раз, а для Cd и Pb – не более чем в два раза. Этот факт обусловлен как частичным разбавлением, так и выведением элементов из раствора в результате отложения вторичных минералов железа (III). В донном осадке дренажного ручья наиболее вероятно осаждение железа в виде минералов группы ярозита ((K, Na,  $\text{H}_3\text{O}$ )(Fe, Al) $_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), швертманита ((Fe $_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [14, 19]:



Как известно, минералы группы алунит–ярозит и родственных ей групп характеризуются общей формулой  $\text{AB}_3[(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6]$  и тригональной симметрией, за некоторыми исключениями. В соответствии с характером анионного компонента в позиции  $(\text{XO}_4)$  выделяются три конечные группы, отражающие преобладание  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ . К минералам группы алунит–ярозит относятся соединения с общей формулой  $\text{AB}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ,

где позицию *B* занимают ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а позицию *A* – ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , реже  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{Pb}^{2+}$ . Известно, что внутри всех структурных позиций между конечными членами образуются серии твердых растворов [36]. Медь и цинк – обычные примеси в свинецсодержащих минералах, что обусловлено присутствием биверитовой ( $\text{Pb}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) и/или осариваитовой ( $\text{PbCuAl}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) составляющей [37]. Экспериментальные исследования также указывают на осаждение меди и цинка как примеси не только в ярозите, но и в швертманите [14, 15].

В результате отстаивания кислых растворов вблизи устья ручья образовалось техногенное болото с рыжим осадком на дне (см. рис. 1, точка 7), которое служит благоприятной средой для формирования вторичных минералов  $\text{Fe}(\text{III})$ , а дно его покрыто охристым осадком. В растворе концентрация исследуемых металлов снижается (см. рис. 2) относительно вод ручья.

В водах р. Ур, после впадения в нее дренажного ручья, происходит смешение щелочных  $\text{Ca-Mg}$  гидрокарбонатных вод и кислых  $\text{Fe-Al}$  сульфатных растворов с последующей нейтрализацией и обильным формированием

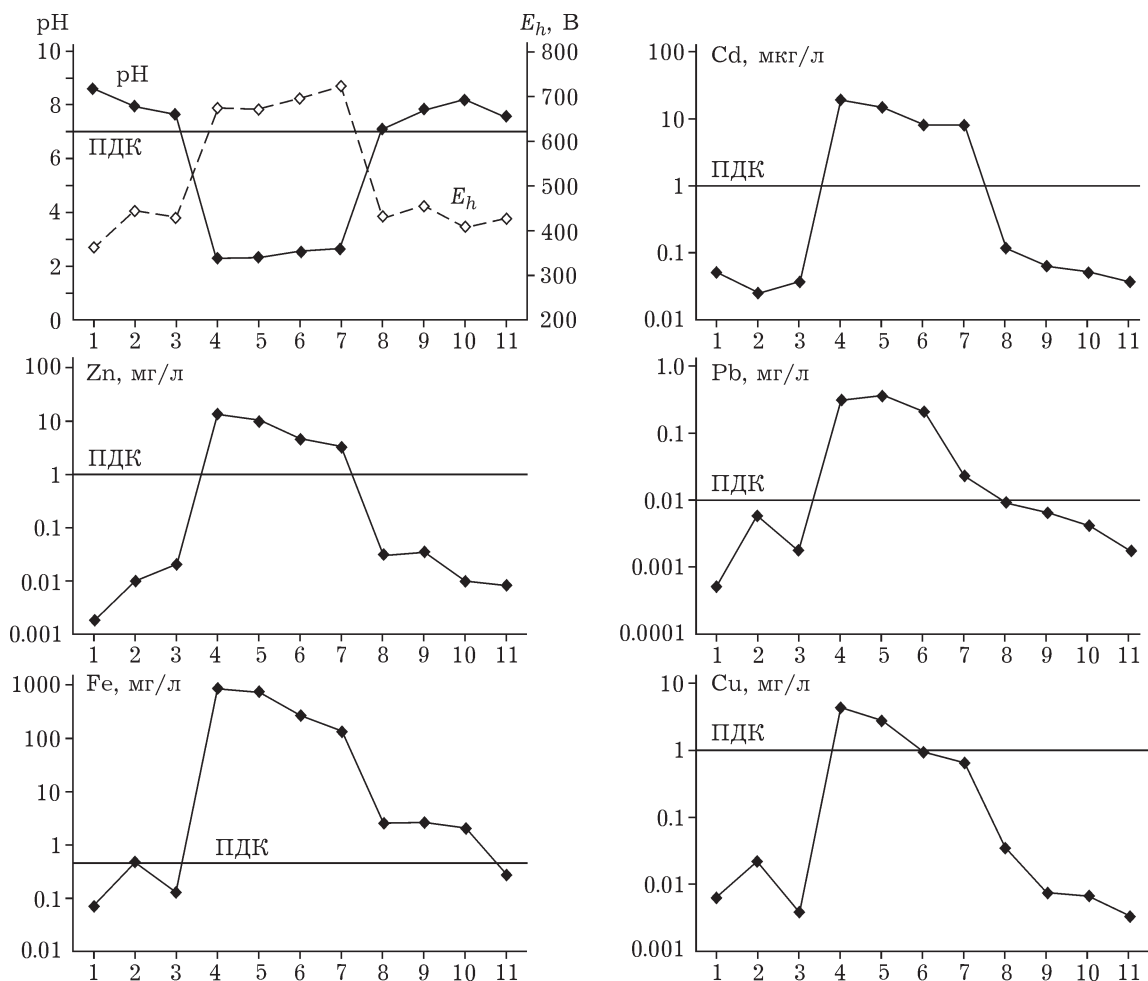


Рис. 2. Концентрация тяжелых металлов и pH в поверхностных водах (по вертикальной оси – концентрации, по горизонтальной – точки отбора поверхностных вод): 1 – р. Ур, запруда, выше впадения кислого дренажного ручья; 2 – то же, выше впадения р. Маслихи; 3 – разрез; 4 – дренажный ручей, непосредственно под хвостохранилищем; 5 – то же, в середине лога; 6 – то же, перед впадением в р. Ур; 7 – рыжее болото; 8 – р. Ур, после впадения дренажного ручья; 9 – то же, в 200 м. после впадения дренажного ручья; 10 – то же, запруда у драги; 11 – то же, пос. Урск; для отражения миграции элементов были взяты средние значения концентраций по 2–4 пробам.

аморфных соединений железа, представленных, главным образом, гидроксидами [19]:  
 $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3$  (4)

Совместно с гидроксидами железа происходит осаждение металлов в осадок. Вместе с тем концентрации металлов в растворе вблизи впадения дренажного ручья выше на порядок по сравнению с таковыми для окрестных водоемов. По мере удаления от впадения сульфатного ручья в реку (см. рис. 2, точки 8–10) концентрации металлов снижаются до фоновых уровней на протяжении 4–5 км. Вниз по течению реки концентрации металлов в воде уменьшаются, а значения pH увеличиваются. Значительное количество металлов осажается на этом расстоянии в донный осадок, который впоследствии может легко подниматься паводками и переноситься в виде взвеси на значительные расстояния. Концентрации ТМ в водах р. Ур были сопоставлены с ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культур-

но-бытового водопользования (гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03) [35]. В дренажных растворах (см. рис. 2, точки 4–7) концентрации металлов на 1–3 порядка превышают ПДК, но в воде р. Ур после впадения дренажного ручья концентрации Cd, Zn, Pb и Cu не выше ПДК. В верхнем течении р. Ур (см. рис. 2, точки 1, 3) и на расстоянии более 5 км (см. рис. 2, точка 10) от впадения кислотного дренирующего ручья концентрация Fe не превышает 0.3 мг/л, что соответствует ПДК [35]. В водах после непосредственного впадения дренажного ручья (см. рис. 2, точки 8–10) концентрации Fe превышают ПДК на порядок.

На диаграмме Дурова (см. рис. 3) отчетливо прослеживается изменение основного ионного состава вод р. Ур после впадения в реку дренажного ручья. В то время как концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe и Al снижаются, увеличивается содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$ , Ca, Mg, Na и возрастает pH растворов. Общая минерализация воды на расстоянии в 5 км от

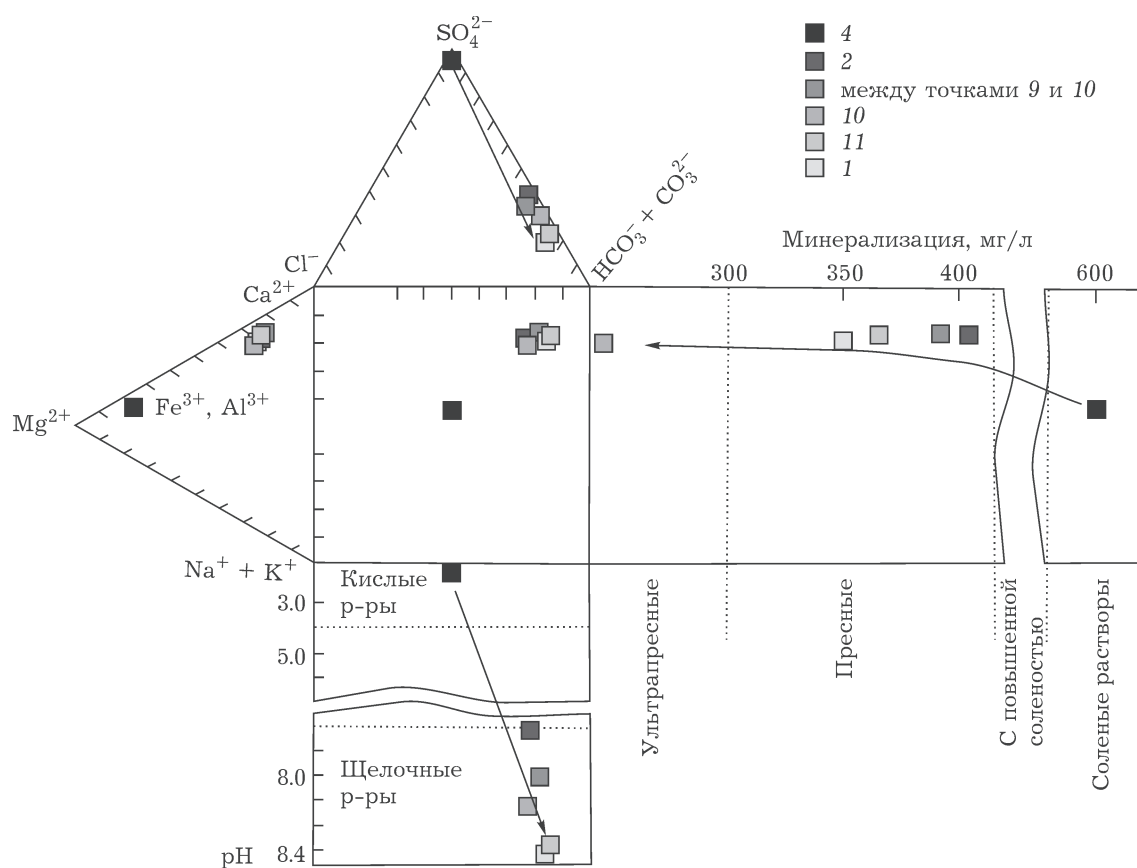


Рис. 3. Изменение состава (основные ионы, минерализация, значения pH) поверхностных вод в зоне влияния кислотного дренажного ручья Урского хвостохранилища и прилегающей к нему территории. Обозн. см. рис. 2.

места впадения соответствует значениям минерализации окрестных водоемов выше точки смешения с дренажным ручьем.

Мощность сношенного вещества отходов ниже хвостохранилища не превышает 0.5 м. В результате гравитационной дифференциации вещества в сношенном веществе отходов сформировалась латеральная зональность, характерная для заливных хвостохранилищ [38]. На основании данных гранулометрического анализа сношенного вещества по преобладающей фракции выделены три зоны: песчаная, песчано-илистая и илистая. В 60 м от отвалов (ближняя зона) преобладает мелкий песок (рис. 4, пробы 1-2, 1-3); в 130 м (средняя зона) – от отвалов доли песчаной и илистой фракции практически одинаковы

(пробы 2-1, 2-3), а в наибольшем удалении от отвалов (600 м) преобладает илистая фракция (пробы 3-1, 3-2).

В вертикальном разрезе вещество отходов ниже хвостохранилища неоднородно из-за неравномерного сноса с отвалов. Нижележащие горизонты сложены более мелкими фракциями (см. рис. 4, пробы 1-4 и 3-2). В наибольшем удалении от куч складирования отходов (600 м), в нижних горизонтах, наблюдается максимальное количество тонких фракций (см. рис. 4, проба 3-2). В отдельных частях разреза вещество отходов переслаивается с детритовым материалом. Особенно много органических остатков в илистом веществе. Отдельно выделяется захороненное вещество торфа.

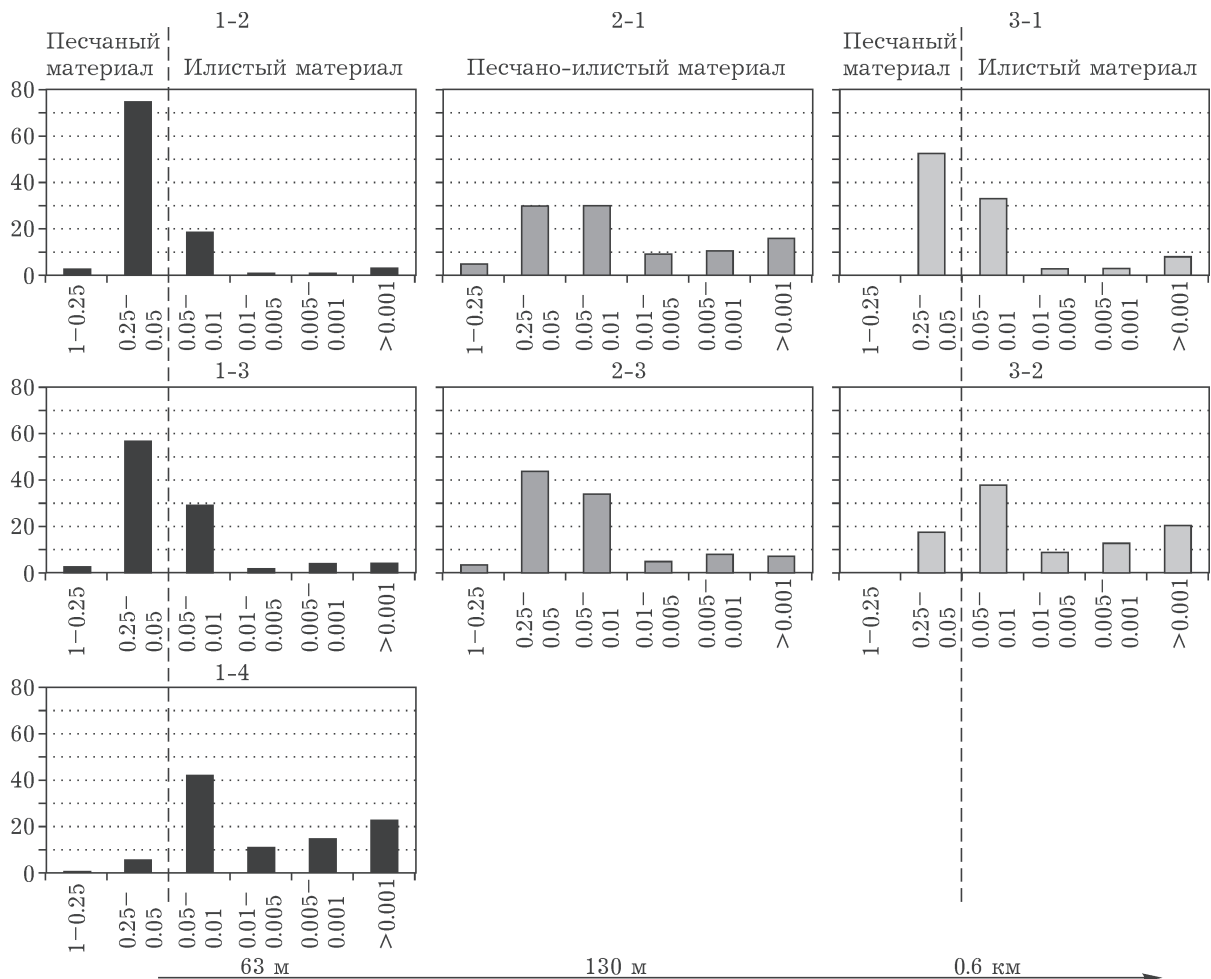


Рис. 4. Гравитационная дифференциация вещества в материале отходов по мере удаления от отвалов. Вертикальная ось – процентное содержание фракций в веществе, горизонтальная – размерность фракций, мм: 1–0.25 мм, песок средний; 0.25–0.05, песок мелкий; 0.05–0.01, пыль крупная; 0.01–0.005, пыль средняя; 0.005–0.001, пыль мелкая; <0.001, ил грубый и тонкий.



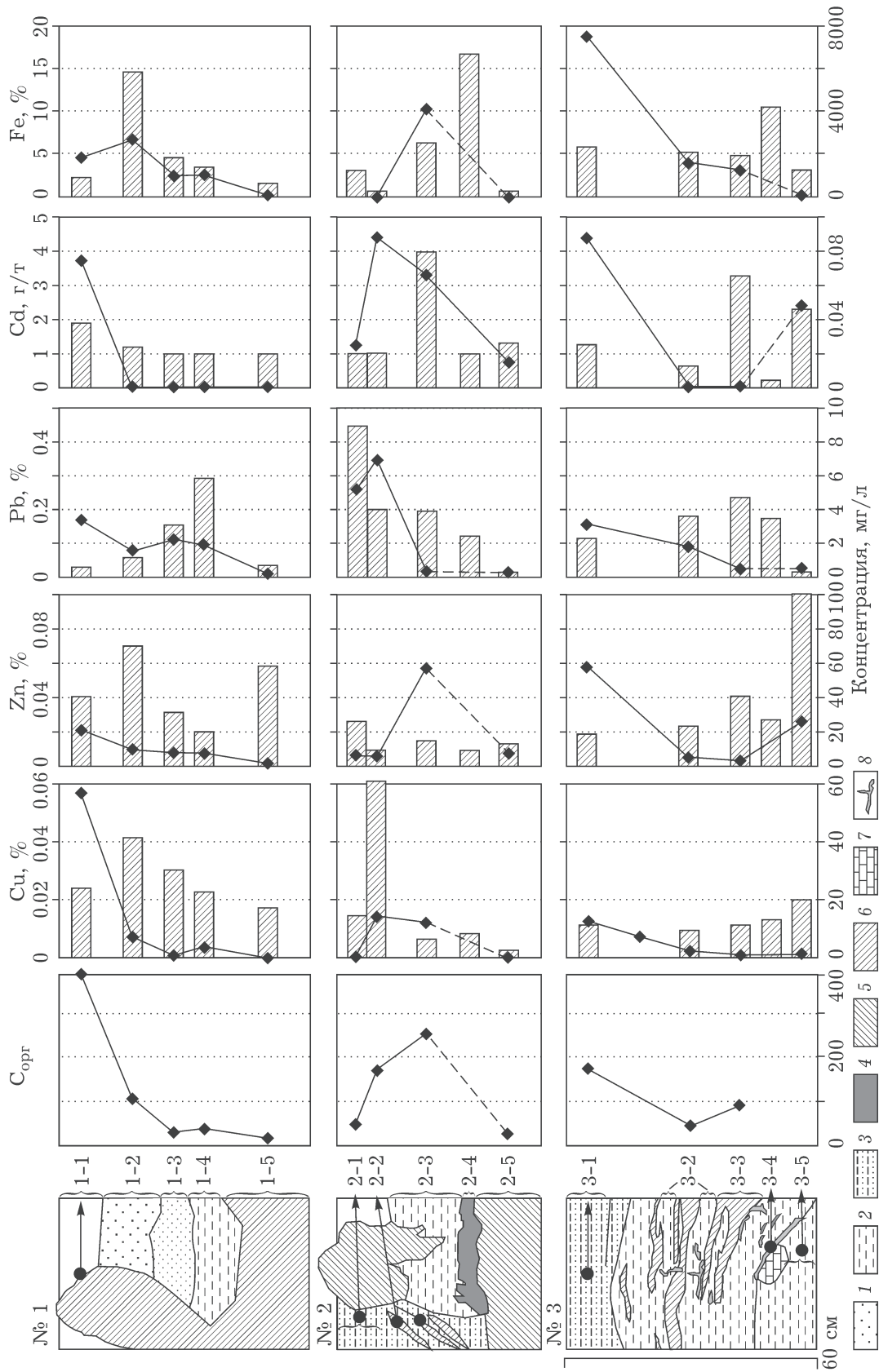


Рис. 5. Концентрация в твердом веществе (гистограммы) и поровых водах (диаграммы) в вертикальном разрезе (не более 0.5 м). Вертикальная ось – расположение проб в вертикальном разрезе шурфа, горизонтальная – концентрация металлов: 1 – сульфидсодержащий, песчаный материал; 2 – мелко-песчаное сульфидсодержащее вещество с примесью илистого материала; 3 – илистый материал; 4 – прослой илистого торфа в илистом материале; 5 и 6 – торфяной материал болотных кочек и захороненного торфа соответственно; 7 – обломки карбонатов; 8 – рыжие окислительные прослои.

Вещество в ближней к хвостохранилищу зоне представлено высокосульфидным, мелкозернистым, песчаным материалом серого цвета (рис. 5, шурф № 1). В его составе преобладают пирит, барит и кварц. Пирит встречается в виде изометричных зерен и кристаллов кубической формы; барит – в виде уплощенных, тонкопластинчатых кристаллов. Между зернами сульфидов формируются вторичные минералы, которые представлены преимущественно агрегатами ярозита (ромбодри, псевдокубы) (рис. 6, а, б). Песчано-илистое вещество и илистое содержат зерна барита, кварца, ярозита, мусковита (см. рис. 6, в, г). Органическое вещество, запечатанное в песчано-илистом материале вблизи хвостохранилища, часто покрыто зонально-концентрическими обрастаниями гидроксидов Fe (III) (см. рис. 6, д). Скорее всего, образование гидроксидов железа связано с формированием локального геохимического барьера при взаимодействии поровых растворов с органическим веществом, так как в кислых условиях ( $\text{pH} < 3$ ) должен формироваться ярозит [19]. Торфяное вещество представлено разложившимися растительными остатками (см. рис. 6, е). Вторичные минералы фактически отсутствуют.

Поровые растворы снесенного вещества отходов по ионному составу и минерализа-

ции схожи с растворами дренажного ручья – соленые Fe–Al сульфатные. Однако они более минерализованы (6–18 г/л),  $\text{pH} 1\text{--}4$ ,  $E_h = 380\text{--}840$  мВ. Наиболее высокие концентрации элементов наблюдаются в приповерхностных слоях (см. рис. 5, пробы 1-3, 2-1, 3-1), где минерализация поровых растворов в 4–5 раз выше, чем в нижележащих горизонтах, вне зависимости от характеристик вещества (Fe 2700–7500, Pb 0.36–5.2, Zn 9–57, Cu 7–12, Cd 0.07–0.08 мг/л). Вероятно, испарение приводит к концентрированию поровых растворов. Опробование производилось в жаркий засушливый период, и на поверхности наблюдались сульфатные выцветы.

По мере удаления от отвалов, с увеличением доли илистой фракции в песчаном материале, в поровых растворах содержание металлов возрастает. В поровых растворах песчаного сульфидного материала концентрация металлов ниже по сравнению с их концентрациями в поровых растворах песчано-илистого материала на удалении 130–600 м от отвалов (см. рис. 5, пробы 1-2, 2-3 и 3-1). Проницаемость илистого вещества на порядок ниже проницаемости песчаного вещества [38], что приводит к накоплению в поровом растворе ТМ. Как следствие, в нем регистрируются высокие концентрации металлов

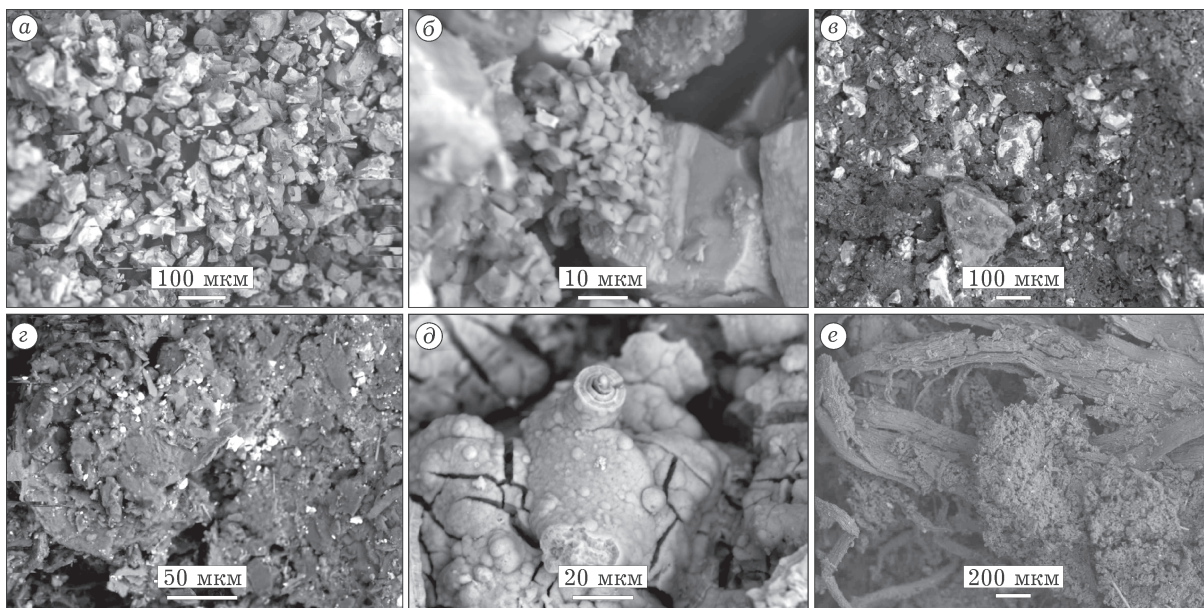


Рис. 6. Состав материала отходов: а – исходный; б – вторичные агрегаты ярозита; в, г – песчано-илистый снесенный материал отходов с органическими остатками при разном увеличении; д – зонально-концентрические обрастания гидроксидов Fe на органическом остатке; е – торфяная кочка.

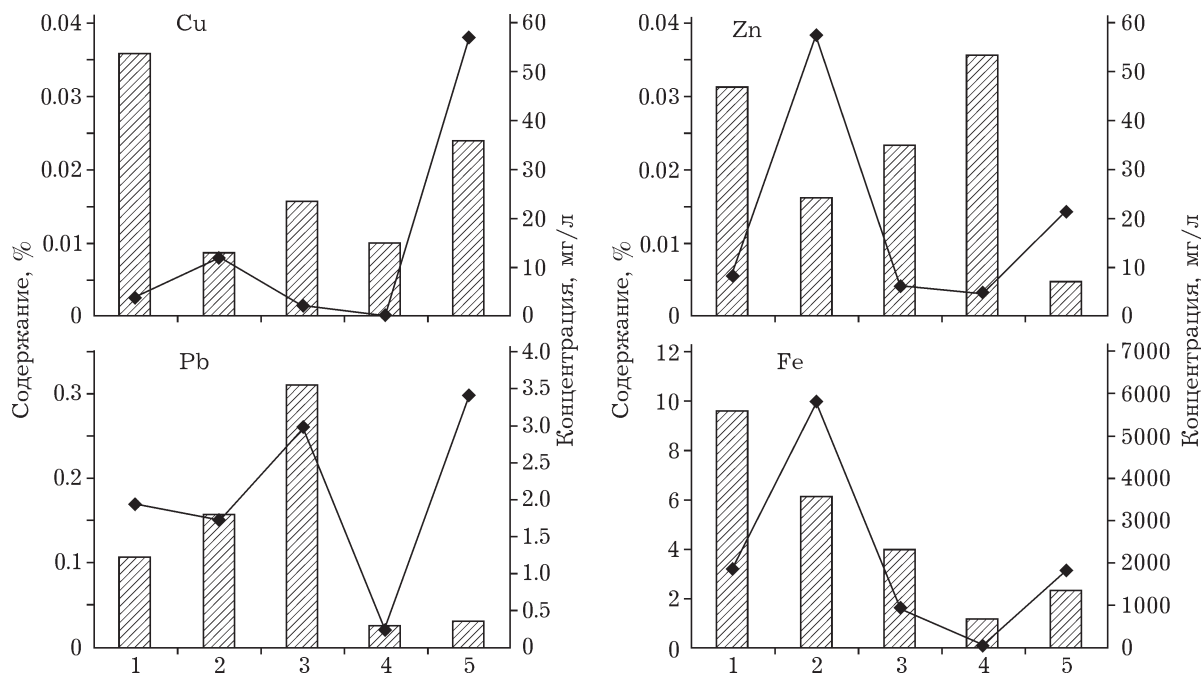


Рис. 7. Концентрация тяжелых металлов в твердом веществе (гистограммы) и в поровых растворах (диаграммы) по классам сношенного материала отходов. Вертикальная ось – концентрация, горизонтальная – классы вещества. 1 – сульфидсодержащий материал; 2 – окисленный, песчаный материал; 3 – илистый материал с прослоями органики; 4 – захороненный торф; 5 – торф болотной кочки; для отражения колебаний концентрации металлов были взяты средние значения по 2–4 пробам.

(см. рис. 5, пробы 1–4, 2–1, 3–2, 3–5). Максимальные концентрации Fe, Pb, Zn, Cu, Cd обнаружены в растворах, отжатых из илистого материала, отобранного в самой удаленной от хвостохранилища части. Наиболее высокие содержания Fe, Cu и Zn в поровых растворах приурочены к обохренному, песчаному веществу, а наиболее высокие содержания Pb – в поровых растворах илистого материала (рис. 7).

В поровом растворе захороненного торфа концентрации ТМ наиболее низкие (Fe 50, Pb 0.25, Zn 4.5, Cu 0.1, Cd 0.001 мг/л; см. рис. 5, пробы 1–5 и 2–5). Это связано, главным образом, с сорбционной способностью торфяного вещества, а также с его повышенной по-

ристостью, за счет которой осуществляется хорошее осаждение металлов, содержащихся в поровых растворах.

Содержания металлов в песчано-илистом материале (табл. 1) отличаются от содержаний в песчаном веществе, но при этом закономерностей не прослеживается. Для тонкодисперсного материала отмечаются довольно высокие концентрации металлов (см. рис. 5, проба 3–5). Максимальные концентрации Fe (14 %) и Cu (350 г/т) определены в материале, обогащенном сульфидами (см. рис. 5, проба 1–2). В песчано-илистом материале наблюдаются наиболее высокие концентрации Pb (до 4500 г/т). Илистое вещество, в большей части пересла-

ТАБЛИЦА 1

Концентрации тяжелых металлов в твердом веществе, г/т

Вещество	Pb	Fe*	Cu	Zn
Песчаный материал	300–600	0.3–14	300–410	45–310
Песчано-илистый материал	1970–4500	0.3–0.6	63–145	140–260
Илистое вещество	155–1830	0.5–10	95–190	180–410
Захороненный торф	250	1	100	350

\*Содержание железа приведено в процентах.

ивающееся с органическими остатками, отличается повышенными концентрациями Zn (410 г/т).

Концентрации ТМ в захороненном торфе незначительно отличаются от концентраций в перекрывающем его материале отходов и в 4–6 раз превышают концентрации ТМ в окрестных почвах (в среднем, 30, 72 и 32 г/т для Pb, Zn и Cu соответственно). Обогащение захороненного торфа происходит за счет просачивания поровых растворов и сорбции ТМ на органическом веществе.

## ВЫВОДЫ

1. Ореол рассеяния Урского хвостохранилища сформирован как за счет сноса вещества отходов из хвостохранилища паводковыми водами и переотложения на прилегающей территории, так и за счет переноса элементов в растворенном состоянии и переотложения в донных осадках, торфяном веществе. В ореоле рассеяния наблюдается гравитационная дифференциация материала отходов.

2. Миграция элементов в растворенном состоянии способствует дренирующей через отвалы хранилища естественный источник. На дне кислого Fe–Al сульфатного ручья отлагаются вторичные соединения Fe(III), что приводит к снижению концентраций цинка и меди в растворе ручья по мере удаления от отвалов. При отстаивании растворов в техногенном болоте концентрация металлов резко снижается.

3. При смешении кислых Fe–Al сульфатных вод дренажного ручья с пресными Ca–Mg гидрокарбонатными водами р. Ур в результате нейтрализации происходит обильное выпадение вторичных соединений Fe(III) в осадок. В результате содержание металлов в растворе реки увеличивается незначительно. Восстановление состава вод р. Ур и снижение содержаний металлов до значений окрестных водоемов выше впадения кислого ручья происходит на расстоянии 5 км от его устья. Однако возможна повторная мобилизация металлов во взвешенном состоянии во время паводков.

4. Процессы испарения, происходящие в засушливые периоды, приводят к концентрированию поровых растворов у поверхности; как

следствие этого, в них наблюдается максимальная минерализация поровых растворов вне зависимости от характеристик вещества.

5. В твердом веществе максимальные содержания Fe и Cu приурочены к песчаному сульфидному материалу. Илистое вещество имеет повышенные содержания Pb и Zn. Содержания тяжелых металлов в захороненном торфе из области техногенного воздействия в 4–6 раз выше по сравнению таковыми для окрестных почв. Содержания металлов в вышележащих горизонтах материала отходов, перекрывающих захороненный торф, незначительно отличаются от содержаний в самом захороненном торфе. Такая закономерность объясняется инфильтрацией поровых растворов и сорбцией металлов захороненным торфом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ВМТК ИГМ СО РАН (№ 2) и Интеграционного проекта СО РАН (№ 31).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Alpers C. N., Blowes D. W., Nordstrom D. K., Jambor J. L. // Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste. / J. L. Jambor and D. W. Blowes (Eds.). Nepean: Mineralog. Assoc. of Canada, 1994. Vol. 22. P. 247.
- 2 Borman R. S., Watson D. M. // Can. Inst. Min. Metall. 1976. Vol. 69. P. 86
- 3 Seal R. R., Hammarstrom J. M. // Environmental Aspects of Mine Wastes: Mineralogical Association of Canada Short Course Series / J. L. Jambor, D. W. Blowes, A. I. M. Ritchie (Eds.). Vancouver, British Columbia. 2003. Vol. 31. P. 11.
- 4 Al T. A., Blowes D. W., Martin C. J., Cabri L. J., Jambor J. L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. Vol. 61 P. 2353.
- 5 Blowes D. W., Jambor J. L. // Appl. Geochem. 1990. Vol. 5. P. 327.
- 6 Blowes D. W., Cherry J. A., Reardon E. J., Jambor J. L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. Vol. 55. P. 965.
- 7 Blowes D. W., Al T. A., Lortie L., Gould W. D., Jambor J. L. // Geomicrobiol. J. 1995. Vol. 13. P. 13.
- 8 Shaw S. C., Groat L. A., Jambor J. L., Blowes D. W., Hanton-Fong C. J., Stuparyk R. A. // Environ. Geol. 1998. Vol. 33. P. 209.
- 9 Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Минералогия окисленных руд. М.: Недра, 1987. 198 с.
- 10 Sato M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 3133.
- 11 Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967.
- 12 Jambor J. L. // Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste. / J. L. Jambor, D. W. Blowes (Eds.). Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. Vol. 22. P. 59.
- 13 Rimstidt J. D., Chermak J. A., Gagen P. M. // Environ. Geochem. of Sulfide Oxidation. / C. N. Alpers,

- D. W. Blowes (Eds.). Washington, D. C., 1994. P. 2. (Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.; No. 550).
- 14 Sidenko N. V., Lazareva E. V., Bortnikova S. V., Kireev A. D. // *Canad. Mineralogist*. 2005. Vol. 43, No. 4. P. 1141.
- 15 Sidenko N. V., Sherriff B. L. // *Appl. Geochem.* 2005. Vol. 20, No. 6. P. 1180.
- 16 Bierens de Haan S. // *Earth-Sci. Rev.* 1991. Vol. 31, No. 1. P. 1.
- 17 Яхонтова Л. К., Зуев В. В., Грудев А. П. Энергетическая направленность процессов минералообразования в зоне гипергенеза // *Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. СПб., 1999. С. 272–273.*
- 18 Усманов М. Л. Гипергенные преобразования отходов обогащения сульфидных руд // *Уральский минералогический сб. № 5. Миасс: Изд-во УрО РАН, 1995. С. 138–142.*
- 19 Bigham J. M. // *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste*. / J. L. Jambor and D. W. Blowes (Eds.). Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. Vol. 22. P. 103.
- 20 Krishnamurti G. S. R. and Huang P. M. // *Talanta*. 1990. Vol. 37. P. 745.
- 21 Bowell R. J., Bruce I. // *Appl. Geochem.* 1995. Vol. 10, No. 2. P. 237.
- 22 Reinhardt C. H. // *Acid Mine Drainage In Pennsylvania Streams* [Electronic resource]: Ironing Out the Problem. 1999. URL: <http://horticulture.cfans.umn.edu/vd/h5015/99fpapers/reinhardt.htm>
- 23 Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J.H. // *Int. J. Miner. Proc.* 2009. Vol. 92. P. 42
- 24 Herrera P., Uchiyama H., Igarashi T., Asakura K., Ochi Y., Iyatomi N., Nagae S. // *Miner. Eng.* 2007. Vol. 20, No. 13. P. 1255.
- 25 Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L. // *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste* / Jambor J. L. and Blowes D. W. (Eds.). Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. Vol. 22. P. 365.
- 26 Chockalingam E. *Studies on Acid Production Potential of Some Sulphide Minerals and Bioremediation of Acid Mine Drainage: A Thesis Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering. Centre for Advanced Study Department of Materials Engineering Indian Institute of Science Bangalore – 560 012. India. 2007.* <http://etd.ncsi.iisc.ernet.in/handle/2005/597>
- 27 McGinness S. // *Res. Paper. Sci. Environ. Sect. House of Commons Library*. 1999. Vol. 10. P. 1–39.
- 28 Rios C. A., Williams C. D., Roberts C. L. // *J. Hazard. Materials*. 2008. Vol. 156, No. 1–3. P. 23.
- 29 Xenidis A., Mylona E., Paspaliaris I. // *Waste Management*. 2000. Vol. 22, No. 6. P. 631.
- 30 Weatherell C. J., Feasby D. G., Trembly G. // *Proc. PMU 97 28th Ann. Sem. and Symp. Chicago, 1997.*
- 31 Бессоненко В. В., Винким М. К., Кузнецов А. М. Геологическая карта СССР, Масштаб 1:200000, Серия Кузбасская, Лист N-45-XIV, Объяснительная записка. М., 1970.
- 32 Аринушкина Е. В. *Руководство по химическому анализу почв. изд. 2-е. М.: Изд-во МГУ, 1970. 488 с.*
- 33 Ritchie A. I. M. // *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste*. / J. L. Jambor and D. W. Blowes (Eds.). Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. Vol. 22. P. 201.
- 34 Резников А. А., Муликова Е. В., Соколов И. Ю. *Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.*
- 35 ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. [Электронный ресурс]: Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03. Постановление главного государственного санитарного врача РФ от 30 апреля 2003 г. № 78 “О введении в действие ГН 2.1.5.1315–03”. URL: <http://www.tehdoc.ru/files.1699.html>
- 36 Novak F., Jansa J., Prachar I. // *Věst. Čes. Geol. Úst.* 1994. Vol. 69, No. 2. P. 51.
- 37 Alpers C. N., Nordstrom D. K., Ball J. W. // *Sci. Geol. Bull.* 1989. Vol. 42, No. 4. P. 281.
- 38 Robertson W. D. // *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste*. / J. L. Jambor and D. W. Blowes (Eds.). Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. Vol. 22. P. 2.