

УДК 622.7.017

Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд

В. Т. КАЛИННИКОВ¹, В. Н. МАКАРОВ¹, С. И. МАЗУХИНА², Д. В. МАКАРОВ¹, В. А. МАСЛОБОВЕВ²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, ул. Ферсмана, 26а, Апатиты 184209 (Россия)

E-mail: mdv_2002@mail.ru

²Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты 184200 (Россия)

(Поступила 31.05.04)

Аннотация

Гипергенные процессы в отходах обогащения сульфидных медно-никелевых руд (хвостохранилище в пос. Африканда, Мурманская обл.) исследованы методом физико-химического моделирования с использованием программного комплекса “Селектор”. Новообразования в твердой фазе представлены гетитом (по сульфидам) и трехслойными слоистыми силикатами. При значительном взаимодействии фиксируется появление гипса. Концентрации никеля в поровом растворе превышают ПДК уже при изменении 0.01 % объема вещества. Полученные результаты показывают, что, хотя рН поровых растворов во всех пробах в среднем выше 8, содержание тяжелых металлов в них достаточно высокое, что представляет реальную угрозу окружающей среде.

ВВЕДЕНИЕ

Огромные объемы накопленных отвальных пород и хвостов обогащения создают серьезные экономические и экологические проблемы в горнопромышленных областях, представляя собой источник загрязнения атмосферы пылью, а воды и почвы тяжелыми металлами. Гипергенные процессы в горнопромышленных отходах протекают существенно быстрее, чем в естественных геологических условиях [1]. Многие тяжелые металлы (медь, никель, кобальт, свинец, цинк, висмут, сурьма, мышьяк и др.) присутствуют в составе горнопромышленных отходов в виде сульфидов или изоморфной примеси в них. В связи с этим окисляющиеся сульфиды являются важным источником загрязнения окружающей среды. На скорость их окисления оказывают влияние не только климатические и гидрологические условия, но и состав, дисперсность и устойчивость к выветриванию нерудных минералов [2]. В этой связи представля-

ют интерес определение состава поровых растворов хвостов обогащения после длительного хранения и оценка опасности загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, как во время работы горнодобывающего предприятия, так и после вывода его из эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельного объекта выбрано хвостохранилище экспериментальной обогатительной фабрики в пос. Африканда (Мурманская обл.), перерабатывавшей сульфидные медно-никелевые руды Печенгского рудного поля в начале 1970-х годов. Гипергенные процессы в отходах обогащения исследовали как путем непосредственного наблюдения на техногенном объекте, так и методом физико-химического моделирования.

В пределах хвостохранилища отобрано около 200 проб хвостов. Исследовали мине-

ТАБЛИЦА 1

Изменение минералов хвостов обогащения медно-никелевых руд в процессе хранения

Минерал	Массовая доля в хвостах, %	Изменения в процессе хранения
Серпентины*	50–80	Замещаются гидрохлоритами, частично выщелачиваются
Оливин	0–10	Видимые изменения не обнаружены, частично выщелачивается
Авгит	2–15	Видимые изменения не обнаружены
Тальк	0.3–20	Гидратация поверхности
Магнетит	5–15	Видимые изменения не обнаружены
Кальцит	0–5	Замещается доломитом и гипсом
Доломит	0–5	Видимые изменения не обнаружены
Сульфиды	1–3	Замещены гидроксидами железа

*Хризотил, лизардит, антигорит.

ральный и химический составы проб, анализировали состав, pH и E_h поровых растворов с использованием методов минералогического, рентгенофазового, дифференциально-термического, химического анализов, ИК-спектроскопии, оптической и растровой электронной микроскопии, стандартных методов оценки физико-механических свойств. Проведенный анализ показал, что в процессе хранения в течение 30–35 лет происходит практически полное окисление сульфидов, частичное замещение серпентиновых минералов гидрохлоритами, доломитизация кальцита. Изменения первично-магматических минералов хвостов – авгита, оливина, амфиболов, магнетита – не обнаружены. Качественное описание наблюдаемых гипергенных процессов приведено в табл. 1. Полученные результаты учитывали при разработке модели функционирования техногенного объекта.

При физико-химическом моделировании процессов выветривания горнопромышленных отходов использовали программный комплекс (ПК) «Селектор» [3]. С его помощью построена базовая мультисистема и выполнено моделирование:

- химического равновесия взаимодействия воды, породы и атмосферы в зависимости от степени взаимодействия породы с водой ($P = 1$ бар, $T = 25$ °C), что позволило выяснить основные особенности изменения состава воды;

- взаимодействия вод, насыщенных к атмосфере [4], с пластами хвостохранилища для изучения процесса окисления в пространстве и во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлен химический состав хвостов, % (по массе): SiO_2 47.1, AlO_3 6.64, Fe 10.81, MgO 16.93, CaO 2.62, Ni 0.166, Cu 0.043, TiO_2 0.96, S 1.04. При описании гидрохимических процессов учитывали скорости поступления или выведения компонентов, поэтому в баланс масс системы “порода + 1 кг H_2O ” вводили не всю массу породы, а только ее растворяющуюся часть [5]. Все расчеты проводили на 1 кг воды. Система исследована в открытых к атмосфере условиях (1 кг атмосферы). С учетом результатов наблюдений гипергенных процессов скорость окисления сульфидных минералов оказалась на порядок выше, чем скорость взаимодействия образующихся растворов с нерудными минералами. По данным автора [6], коэффициенты водной миграции S, Cl на 1–2 порядка выше для Ca, Na, Mg. В модели это имитировалось различием степеней взаимодействия элементов. Результаты моделирования равновесия системы вода – порода – атмосфера представлены в табл. 2.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что новообразования в твердой фазе представлены гетитом (по сульфидам), трехслойными слоистыми силикатами (в табл. 2 условно названными тальком, тальком 1 (содержит никель) и монтмориллонитом). При активном взаимодействии фиксируется появление гипса. Концентрация никеля в поровом растворе превышает ПДК уже при изменении 0.01 % объема вещества.

ТАБЛИЦА 2

Компьютерный аналог новообразованных фаз и ионного состава поровых вод в результате взаимодействия системы вода – порода – атмосфера ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$)

Масса пород, г	Содержание, мг/л										pH		
	Количество, моль	FeOОН	Тальк	Тальк 1	Монтмориллонит	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ni ²⁺	Cu ²⁺		Ca ²⁺	CaSO ₄
$86.315 \cdot 10^{-6}$	$1.40 \cdot 10^{-8}$	$2.27 \cdot 10^{-7}$	0	0	$2.30 \cdot 10^{-7}$	9.01	0.04	0.15	0.0027	0	0	0	5.73
$86.315 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-7}$	$1.81 \cdot 10^{-6}$	0	0	$1.19 \cdot 10^{-6}$	0.10	0.32	0.29	0.009	0.004	0.041	0	6.03
$86.315 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-6}$	$7.88 \cdot 10^{-6}$	$4.38 \cdot 10^{-6}$	0	$8.06 \cdot 10^{-6}$	0.95	3.06	1.75	0.016	0.004	0.26	0	6.80
$86.315 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	0	$8.58 \cdot 10^{-5}$	0	$8.10 \cdot 10^{-5}$	9.30	30.40	16.23	0.169	0.027	2.59	0.27	7.76
$86.315 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$7.72 \cdot 10^{-5}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-8}$	$8.10 \cdot 10^{-4}$	66.23	295.64	29.27	1.69	0.221	22.32	14.55	8.07
$86.315 \cdot 10^{-1}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	$2.22 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-2}$	$1.74 \cdot 10^{-6}$	$8.09 \cdot 10^{-3}$	606.44	2830	16.21	16.95	3.43	171.64	325.10	7.68

ТАБЛИЦА 3

Компьютерный аналог новообразованных фаз и ионного состава поровых вод для трехрезервуарной модели хвостохранилища

Время, отн. ед.	Содержание, мг/л										pH					
	Количество, моль	FeOОН	Доломит	TiO ₂	Тальк	Тальк 1	Монтморил-лонит	SiO ₂	Ca ²⁺	CaSO ₄	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ni ²⁺	Cu ²⁺	
1	0	0	0.000012	0.000003	0.000028	$5.19 \cdot 10^{-9}$	0.000201	$1.9 \cdot 10^{-5}$	12.244	4.923	37.940	1541.3	34.358	0.871	0.165	7.97
3	0	0	0.000013	0.000046	0.000444	$1.42 \cdot 10^{-9}$	0.000311	$6.54 \cdot 10^{-8}$	16.261	7.986	49.308	208.492	35.542	1.187	0.226	7.99
7	0	0	0.000013	0.000096	0.00094	$6.41 \cdot 10^{-8}$	0.000645	0	28.461	24.437	98.473	428.443	43.996	2.469	0.446	8.10
10	0	0	0.000013	0.000013	0.000095	$1.58 \cdot 10^{-9}$	0.001197	0	43.868	5.2041	178.448	791.872	36.685	4.588	0.891	8.04
1	0	0	0.000003	0.000003	0.000057	$7.76 \cdot 10^{-8}$	0.000384	0	20.188	13.201	68.476	301.452	26.415	1.718	0.222	8.45
3	0.000027	0.000131	0.000219	0.000219	0.002163	$1.24 \cdot 10^{-7}$	0.001478	0	24.430	17.511	82.387	368.675	24.765	2.109	0.286	8.43
7	0.000205	0.000601	0.000836	0.000836	0.008243	$1.46 \cdot 10^{-7}$	0.005633	0	36.084	35.246	129.679	589.034	21.460	3.398	0.512	8.35
10	0.001249	0.001268	0.001812	0.001812	0.017872	$7.97 \cdot 10^{-7}$	0.012209	0	51.829	63.670	193.416	884.335	18.985	5.144	0.843	8.28

В результате моделирования состава и концентраций компонентов рудогенных элементов и оксида магния в растворах обнаружено их хорошее соответствие с наблюдаемыми в случае, если в реакцию вступило 1–10 % сульфидных минералов и силикатов.

В реальных хвостохранилищах процессы окисления сульфидов и взаимодействия растворов с нерудными минералами пространственно не совпадают, поскольку образующиеся растворы частично фильтруются в более глубокие горизонты. Для описания этого процесса рассмотрена модель с применением трех резервуаров. Согласно этой модели, складированные в хвостохранилище горнопромышленные отходы, различающиеся степенью уплотнения, влажностью и содержанием газовой фазы, разделены на три взаимодействующие системы (резервуара), связанные переносом вещества.

В процессе моделирования предполагали, что все резервуары содержат по 863.15 г породы и характеризуются разной степенью открытости к атмосфере (1, 0.1, 0.001 бар соответственно) при температуре 10 °С. В первый резервуар мегасистемы поступает 0.5 кг воды, и образовавшийся раствор переходит в расположенные ниже резервуары, реагируя с определенной степенью взаимодействия с породой в каждом резервуаре (4, 3.8, 3.6 соответственно). Кислотность вод (0.5 кг), насыщенных к 1 кг атмосферы при $T = 10\text{ °С}$ и $P = 1$ бар, составляет 5.62, $E_n = 0.904$. Новообразованные минеральные фазы частично остаются в своем резервуаре (около 10 %), частично поступают в следующий.

Первая система отождествлена с верхним слоем хвостов в зоне пляжа, она периодически испытывает увлажнение и высыхание. Твердая фаза в пределах этой зоны находится в состоянии неустойчивого равновесия в слабо уплотненном состоянии. Вторая система представлена нижележащей зоной полностью водонасыщенных хвостов, уплотненных под давлением вышележащих слоев. Грунтовые растворы фильтруются в нижележащую третью зону. Третья система, представляющая наиболее глубокие горизонты хвостохранилища, характеризуется максимальной степенью уплотнения твердой фазы. Коэф-

фициент фильтрации здесь низкий и со временем еще снижается вследствие аккумуляции твердых продуктов синтеза минералов-новообразований за счет поступающих из верхних горизонтов веществ. В условиях гумидного климатического режима, характерного для Кольского п-ова, продукты гипергенеза выносятся во второй и третий резервуары. Из-за ограниченности дренирования первые два резервуара имеют очень малую мощность по объему. Третий резервуар рассматривали как накопитель. Повторяемость таких событий при условии, что во втором и третьем резервуарах степень взаимодействия воды с породой увеличивается на 0.1, позволяет рассматривать данный процесс в относительных единицах времени.

Результаты физико-химического моделирования приведены в табл. 3. Как видно, переход двухслойных слоистых силикатов в трехслойные отмечается во всех трех зонах, тогда как никельсодержащие трехслойные гидросиликаты фиксируются в пределах второй и третьей зон. Содержание никеля в составе поровых растворов во всех трех зонах существенно выше ПДК в течение всего времени моделирования.

ВЫВОДЫ

В научной среде бытует мнение, что экологическую опасность представляют горнопромышленные отходы, в которых поровые растворы имеют кислую реакцию. Полученные результаты показывают, что, хотя кислотность поровых растворов во всех пробах в среднем характеризуется $pH > 8$, содержание тяжелых металлов в них достаточно высокое, что представляет реальную угрозу для окружающей среды. Концентрации рудогенных элементов и оксида магния в поровых растворах лежалых хвостов контролируются двумя последовательными процессами: окислением сульфидов с образованием кислых растворов и взаимодействием этих растворов с наиболее химически активными нерудными минералами – серпентинами и карбонатами.

Проведенные исследования однозначно свидетельствуют о том, что сульфидсодержащие отходы могут представлять опасность для окружающей среды в течение многих лет после вывода из эксплуатации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 03-05-96174 и грант “Ведущие научные школы” НШ-1616.2003.3) и в рамках программы Отделения химии и наук о материалах РАН “Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального техногенного и возобновляемого сырья”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Т. Калинин, В. Н. Макаров, Д. В. Макаров, *Геология*, 5 (2002) 425.
- 2 В. А. Чангурия, В. Н. Макаров, Д. В. Макаров, Там же, 3 (2000) 136.
- 3 К. В. Чудненко, И. К. Карпов, С. И. Мазухина и др., *Геология и геофизика*, 40 (1999) 45.
- 4 Морская химия, Под ред. В. И. Ильичева, Мир, Москва, 1972, 152 с.
- 5 Б. Н. Рыженко, С. Г. Крайнов, Ю. В. Шваров, *Геохимия*, 41 (2003) 630.
- 6 А. И. Перельман, *Геохимия*, Высш. шк., Москва, 1989, 528 с.