

**ТРАНСФОРМАЦИЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТХОДОВ
ОБОГАЩЕНИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ
ВОД (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ, РОССИЯ)**

И.А. Тарасенко^{1,2}, Н.А. Харитонова^{1,3}, Е.В. Оводова², А.В. Зиньков², А.В. Корзун³

¹ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-н 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022; e-mail: tarasenko_irina@mail.ru

²ФГАОУВО Дальневосточный федеральный университет, нп Аякс 10, кампус ДВФУ, о. Русский, г. Владивосток, 690922; e-mail: ovodova.2011@mail.ru; zinkov_a@mail.ru

³ФГАОУВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы д. 1, г. Москва, 119991; e-mail: tchenat@mail.ru

Поступила в редакцию 17 августа 2016 г.

Изучены первичные рудные и новообразованные минеральные ассоциации хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики. Показано, что в результате гипергенных преобразований гипогенные минералы и породы, слагающие хвостохранилища, претерпевают изменения, которые приводят к образованию высокоминерализованных вод, насыщенных различными элементами. Миграционные способности элементов и их содержания в техногенных водах контролируются концентрациями сульфатов, карбонатов и гидроксидов. Установлено, что воды хвостохранилищ, стекающие в р. Рудную, втрое увеличивают суммарную минерализацию водотока относительно фоновых показателей, насыщая воды реки SO_4 , Ca, Mg, Fe, Pb, Zn, Cu, Mn, Al, Cd, Co, Be, Sr и Ni. Загрязнение р. Рудной носит локальный характер.

Ключевые слова: хвостохранилища, минералого-геохимические особенности, минеральные ассоциации, загрязнение вод, Приморский край.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенные содержания элементов в природных экосистемах часто связаны с деятельностью человека. Значительные их количества концентрируются на объектах горнорудной промышленности – в отходах добычи и обогащения руд.

В данной статье на примере отходов обогащения Краснореченской обогатительной фабрики (КОФ), сконцентрированных в «старом» и «новом» хвостохранилищах, рассмотрены минералого-геохимические особенности лежалых хвостов обогащения, химические составы вод, формирующихся в хвостохранилищах, масштабы экологического воздействия хвостохранилищ на воды р. Рудная.

Краснореченская обогатительная фабрика и ее хвостохранилища расположены в Дальнегорском районе Приморского края России (рис. 1). В период работы фабрика обогащала комплексные оловянно-полиметаллические и серебро-свинцово-цинковые руды Смирновского и Южного месторождений. Основны-

ми полезными компонентами перерабатываемых на фабрике руд являлись свинец, цинк и олово. К попутным ценным компонентам относились серебро, сурьма, кадмий, висмут, медь и индий.

Технология переработки руд, добываемых на месторождениях, длительное время не отличалась совершенством. Извлечение основных металлов в свинцовый и цинковый концентраты составляло 92–98 % галенита и сфалерита, 80–85 % серебра, а остальная часть вместе с сульфидами других металлов сбрасывалась в пульпу, состоящую до 87 % из нерудных минералов. В хвосты уходило около 10 % серебра, 2–8 % свинца в виде галенита, 1–5 % цинка в виде сфалерита. В составе магнетита, пирротина, пирита и марказита в хвосты отправлялось от 56.3 до 93.8 % железа, 66–98 % мышьяка, 10–15 % сурьмы и 38–46 % кремнезема в виде кварца, геденбергита и других силикатов, а также Se, Te, In, Ge, Tl, Ga, F.

Чаши хвостохранилищ КОФ заполнялись на протяжении 40 лет (с 1956 по 1995 гг.) и содержат

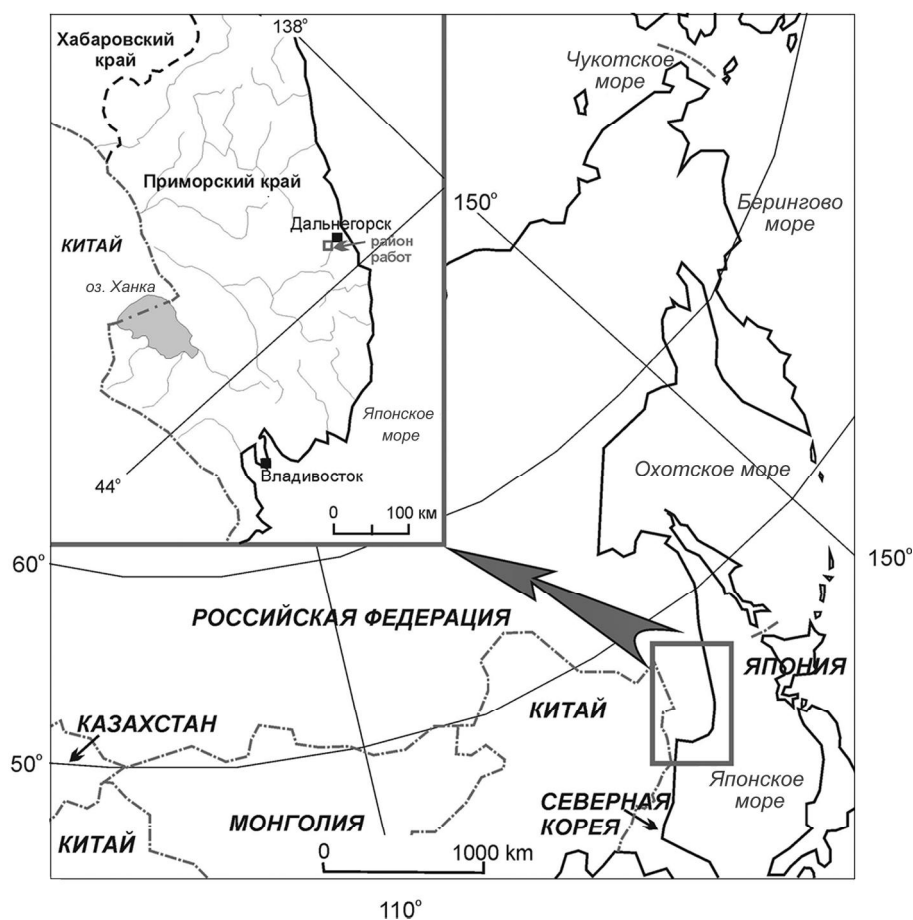


Рис. 1. Схема расположения района исследований.

более 6.8 млн т отходов, в которых сконцентрировались большие количества сульфидов. В связи с этим хвостохранилища являются источниками загрязнения окружающей среды. Поэтому изучение геохимии и вещественного состава лежалых хвостов обогащения, их продуктов окисления имеет большое значение для принятия решений по разработке мероприятий, направленных на минимизацию воздействия хвостохранилищ на окружающую природную среду.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения достоверной минералого-геохимической информации опробование лежалых хвостов обогащения выполнялось как с поверхности, так и посредством проходки шурфов глубиной 2.0–2.5 м. Кроме этого, использовались результаты анализов геохимического опробования скважин (5 шт.), которые были пройдены по оптимально заданной сети методом конверта на глубину 10–15 м. Расстояние между скважинами составляло 100 и 150 м.

Осуществлялось геохимическое, минералогическое и гидрохимическое опробование. Отбор гео-

химических проб выполнялся бороздовым способом вертикально по каждому визуально выделенному слою наибольшей изменчивости состава и строения лежалых хвостов. Отбор минералогических проб осуществлялся точечным способом в герметичные стеклянные бюксы. Гидрохимическому опробованию подвергались воды, формирующиеся в хвостохранилищах, а также воды реки Рудной – приемника сточных вод. Отбор проб в реке проводился непосредственно в месте самопроизвольного сброса, выше сброса (1 км) и ниже сброса – 0.5 км вниз по течению реки.

При гидрохимическом опробовании пробы для анализа катионов и сульфатов отфильтровывались через целлюлозный фильтр (0,45 мкм) на месте отбора для удаления взвеси и были подкислены азотной кислотой. Для определения анионов пробы также фильтровались и собирались в полиэтиленовые емкости без подкисления. Нестабильные параметры измерялись на месте отбора воды.

Лабораторные аналитические исследования выполнялись в Аналитическом центре Дальневосточ-

ного геологического института ДВО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518986). Определение содержаний элементов в образцах реализовано методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 с (Agilent Technologies, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США). Содержания H_2O^- , п.п.п. и SiO_2 определялись методом гравиметрии. Пробоподготовка твердых проб к инструментальному анализу заключалась в открытом кислотном разложении ($HNO_3 + HClO_4 + HF$).

Минералогические исследования выполнялись методами рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA-sight производства Oxford Instruments (Великобритания) и рентгенографического анализа на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизированным излучением и на микродифрактометре D8-Discover. Изучение микроморфологии и состава минеральных фаз выполнялось на сканирующих электронных микроскопах JSM-6490LV и ZEISS EVO 50XVP, оснащенных рентгеновскими энерго-дисперсионными спектрометрами INCA Energy, в режимах вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и токах пучка $n \cdot 10^{-12}$, а также на световом микроскопе Nikon Eclipse LV100 Pol.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Южное и Смирновское месторождения, руды которых перерабатывались на Краснореченской обогатительной фабрике, а отходы обогащения складировались в изучаемые хвостохранилища, расположены в пределах Краснореченского рудного узла, охватывающего часть площади Верхне-Уссурского рудного района.

Смирновское месторождение локализовано в мезозойских терригенных породах. Магматический комплекс представлен малыми интрузиями приморских гранитоидов и характеризуется небольшим количеством штоков и даек гранодиоритов и диоритовых порфиритов. Месторождение жильное, оловянно-полиметаллическое, пирротин-галенит-сфалеритового типа касситерит-сульфидной формации [1, 9]. В составе руд на основании минералогического, химического и фазового анализов технологических проб, установлено наличие касситерита (0.3 % всего объема руды), станнина (< 0.1 %), галенита (0.8 %), марматита (3.3 %), халькопирита (< 0.1 %), пирита, марказита (5.0 %), пирротина (7.0 %), арсенопирита (0.7 %), плюмбозита (1.0 %), церуссита (0.7 %), англезита (зн.), смитсонита, каламина и др. (1 %), гидроксидов железа (1–5 %), кварца, полевых шпатов,

карбонатов (20–25 %) и обломков вмещающих пород (55–60 %).

Южное серебро-свинцово-цинковое месторождение локализовано в терригенных породах юрского и раннемелового возраста. Интрузивные образования, прорывающие все осадочные толщи, представлены единичными небольшими штоками кварцевых диоритов и маломощными дайками разнообразного состава [2]. Рудные тела жильноподобной формы сложены полосчатыми кварц-карбонатно-сульфидными и сульфидными рудами, содержащими Ag-Pb-Zn минерализацию с повышенными концентрациями олова, а также хлоритизированными турмалин-спессартиновыми метасоматитами с галенит-сфалеритовым оруденением, или полосчатыми рудами халькопирит-пирротинного, амфибол-кварцевого и фаялит-магнетит-амфиболового составов. Минералогический состав руд представлен такими гипогенными минералами, как: пирротин, сфалерит, галенит, джемсонит, сидерит, кварц, кальцит, родохрозит (главные); теннантит, арсенопирит, аксинит, манганокальцит, актинолит (второстепенные); самородное серебро, дискразит, станин, касситерит, тетраэдрит, гранат, турмалин, альбит, диопсид, волластонит, датолит (до 1 %); пираргирит, аргентит, киноварь, самородная сурьма, самородный висмут, асбест, везувиан, гизенгерит, скаполиты, гудмундит, овихиит (редкие). Среди комплекса редких марганцевых минералов и минеральных разновидностей В.Т. Казаченко с соавторами [7] определили бустамит, клинопироксен, родонит, пироксмангит, кнебелит, пирофанит, марганецсодержащий карбонат.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хвосты обогащения представлены смесью минеральных частиц разного размера: от доли микрона до 3 мм. По гранулометрическому составу они характеризуются наличием крупнозернистых песчаных разновидностей (+ 0.4 мм) в количестве 2 %, грунтов средней крупности (- 0.4...+ 0.2 мм) – 10 %, а также мелких (-0.2...+0.07 мм) – 36 % и пылеватых разновидностей (-0.7 мм) – 52 %, которые сцементированы гидроксидно-железистым, глинисто-лимонитовым и сульфатным монокристаллическим материалом [11]. В составе цемента отмечаются агрегатные скопления гидрослюды флогопитового типа размером до 0.3 мм, которые часто ассоциируют с хлоритоподобным веществом.

Сумма сульфидов в лежалых хвостах обогащения КОФ колеблется от 5 до 35 % (рис. 2). Из них 80 % приходится на пирит и марказит, 15 % – на сфалерит и галенит, примерно 4–5 % – на пирротин, халькопирит, станин и арсенопирит. Отмечаются зерна минералов серебра, представленные аргентитом, гесситом, суль-

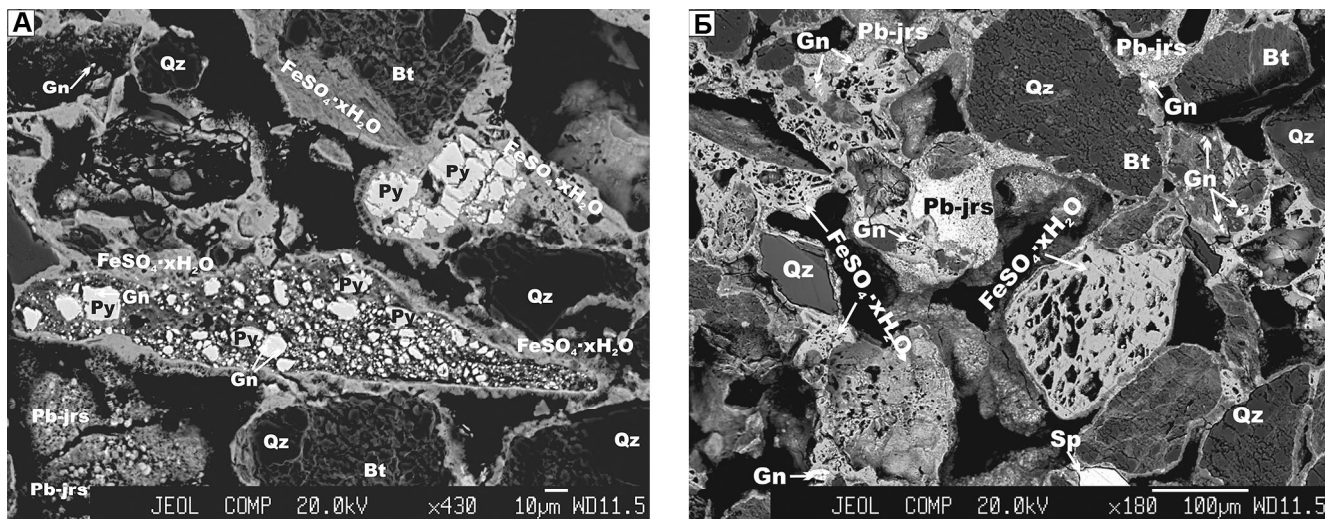


Рис. 2. Преобладающие минеральные формы в лежалых хвостах обогащения: изометричные зерна галенита в метакристаллах пирита, эродированный кристалл пирита и новообразования сульфатов железа (А); плумбоярозит и другие гипогенные и гипергенные минералы (Б).

Bt – биотит, Gn – галенит, Py – пирит, Qz – кварц, Sp – сфалерит, Pb-jrs – плумбоярозит, $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в виде цементирующих фаз. Снято на энергодисперсионном спектрометре INCA-sight (Oxford Instruments, Великобритания).

фосолями ряда пирсеит-полибазит, которые выделяются в виде эмульсионной вкрапленности в галените, джемсоните, реже в пирротине и сфалерите [12].

Для лежалых хвостов характерно наличие окисленных руд. Гипогенный галенит в процессе физико-химических преобразований, происходящих в хвостохранилищах, изменяется и переходит в англезит, церуссит и плумбоярозит, который диагностирован в результате минералогических исследований (рис. 2 А, Б). Окисленная фаза цинка представлена смитсонитом и госларитом.

В хвостохранилищах КОФ накоплены значительные количества различных элементов. Содержания олова, например, варьируются от 170 до 1000 г/т, концентрации цинка достигают 13 920 г/т, свинца 11 700 г/т, мышьяка 10 000 г/т, а серебра 75 г/т. Эти и другие элементы, сконцентрированные в хвостохранилищах КОФ (табл. 1), в настоящее время не востребованы промышленностью и относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды.

В результате процессов окисления, активно проходящих в хвостохранилищах вследствие взаимодействия минералов, входящих в состав эфельных песков, с природными водами (атмосферные осадки), при активном участии кислорода, часть твердой фазы переходит в раствор. В «новом» хвостохранилище КОФ формируются пресные (минерализация 154.2 мг/дм^3), сульфатные кальциевые воды. Предельно-допустимые концентрации в водах превышены по $\text{Fe}_{\text{общ}}$ (в 17.7 раз), Zn (в 42.2 раза) и Mn^{2+}

(в 168.1 раз), содержания остальных компонентов в норме (рис. 3 А, табл. 2).

Иная ситуация характерна для «старого» хвостохранилища КОФ, где в результате гипергенных преобразований формируются высокоминерализованные, солоноватые (минерализация $6\ 844.6\text{--}12\ 807.3 \text{ мг/дм}^3$), кислые ($\text{pH} = 2.3\text{--}2.5$) сульфатные кальциевые воды с повышенными содержаниями Zn (до 111.6 мг/дм^3), Cd (до 0.04 мг/дм^3), Cu (до 0.3 мг/дм^3), Mg^{2+} (до 248.5 мг/дм^3), $\text{Fe}_{\text{общ}}$ (до 2677.0 мг/дм^3), Pb (0.01 мг/дм^3), Mn^{2+} (527.5 мг/дм^3), Al^{3+} (до 82.2 мг/дм^3), As (до 0.2 мг/дм^3), Co (до 0.02 мг/дм^3), Be (до 0.002 мг/дм^3), Sr (до 1.3 мг/дм^3), Ni (до 0.1 мг/дм^3) и Ba (до 1.7 мг/дм^3) (табл. 2, рис. 3 Б).

Необходимо отметить, что сезонные вариации составов вод не приводят к принципиальному изменению геохимического типа воды.

Расчеты электролитической диссоциации (комплексобразования) в рассматриваемых водах свидетельствуют о том, что миграция компонентов осуществляется как в виде собственных незакомплексованных ионов, так и в виде комплексных соединений. С ростом минерализации доля комплексных соединений растет, формируются преимущественно сульфатные комплексы, в значительно меньшей мере (в «новом» хвостохранилище) – гидрокарбонатные и карбонатные.

Цинк является активным водным мигрантом, и в водах, формирующихся в изучаемых хвостохранилищах, его концентрации достигают 111.6 мг/дм^3 (в

Таблица 1. Содержания элементов в хвостохранилищах КОФ.

Элементы	Кларк в земной коре, г/т [по 6]	«Старое» хвостохранилище, V = 2.9 млн т, n = 86		«Новое» хвостохранилище, V = 3.9 млн т, n = 20	
		Содержание, г/т		Содержание, г/т	
		от-до	среднее	от-до	среднее
Zn	93.0	300.0–13920.0	3094.2	700.0–1000.0	905.0
Pb	20.0	680.0–11700.0	2459.9	710.0–1400.0	1071.5
As	12.0	400.0–10000.0	2325.0	650.0–2500.0	1027.5
Sn	6.4	170.0–1000.0	531.3	260.0–630.0	389.0
Fe	44200.0	13682.0–460740.0	144989.0	59082.0–199080.0	108031.0
Al	77200.0	6837.0–57028.0	44567.1	41022.0–62487.0	51417.6
Mn	800.0	467.0–24554.0	7032.67	3580.0–10069.0	5808.3
Ag	0.07	5.0–75.0	18.5	10.0–12.0	10.8
Cu	48.0	40.0–2100.0	196.0	120.0–220.0	155.5
B	100.0	76.0–500.0	202.4	40.0–220.0	135.5
V	130.0	21.0–95.0	41.8	21.0–47.0	34.6
Ni	74.0	14.0–78.0	36.4	20.0–35.0	25.1
Cr	94.0	14.0–49.0	29.0	12.0–44.0	21.7
Bi	0.097	0.10–105.0	28.0	0.10–2.5	1.8
Cd	0.42	0.1–380.0	23.5	2.50–3.5	2.8
Co	19.0	3.0–53.0	16.7	6.0–19.0	14.6
Ga	22.0	5.0–17.0	9.9	8.0–17.0	11.4
Li	65.0	3.9–40.5	28.1	0.5–30.4	15.1
Be	0.3	0.7–1.7	1.2	0.9–1.3	1.1
Sc	13.0	3.4–8.9	6.1	4.6–10.0	7.8
Rb	150.0	8.9–98.1	72.1	61.1–97.0	87.6
Sr	330.0	30.2–201.7	54.7	55.2–106.5	86.7
Y	30.0	5.3–80.9	12.7	8.7–12.5	10.7
Zr	170.0	6.4–47.8	37.3	20.7–33.0	28.9
Nb	18.0	0.8–8.1	6.2	5.8–8.6	6.8
Mo	2.6	0.6–2.6	1.0	0.6–0.9	0.7
Cs	6.5	1.2–17.6	10.5	7.9–17.3	10.6
Ba	660.0	181.7–388.3	257.1	238.2–360.7	301.3
La	140.0	17.0–38.6	21.0	17.0–22.5	20.2
Ce	63.0	30.8–65.2	42.5	33.9–48.2	40.4
Pr	6.4	3.1–6.0	4.3	3.5–4.8	4.2
Nb	27.0	11.4–23.5	15.4	12.6–17.5	15.0
Sm	6.5	2.1–6.0	2.9	2.3–3.4	2.9
Eu	1.1	0.5–1.8	0.7	0.7–1.1	0.9
Gd	6.5	1.8–6.1	2.5	1.9–2.7	2.4
Tb	1.0	0.3–1.2	0.4	0.3–0.5	0.4
Dy	4.8	1.2–5.8	2.0	1.6–2.3	2.0
Ho	1.4	0.3–1.0	0.4	0.3–0.5	0.4
Er	2.7	0.7–2.5	1.0	0.9–1.3	1.1
Tm	0.23	0.1–0.3	0.1	0.1–0.2	0.2
Yb	3.0	0.8–1.9	1.0	0.74–1.20	1.0
Lu	0.66	0.1–0.3	0.1	0.1–0.2	0.2
Hf	3.5	0.2–1.4	1.1	0.7–1.1	0.8
Ta	1.5	0.1–0.5	0.4	0.3–0.5	0.4
W	1.5	0.4–6.9	3.3	2.2–5.9	4.5
Tl	1.1	0.3–1.5	1.2	0.8–1.3	1.0
U	3.7	0.6–1.3	1.0	0.7–1.2	0.9
Th	12.0	1.1–7.0	5.9	4.4–7.6	5.8

Примечание: Определение содержаний элементов выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 с (Agilent Technologies, США).

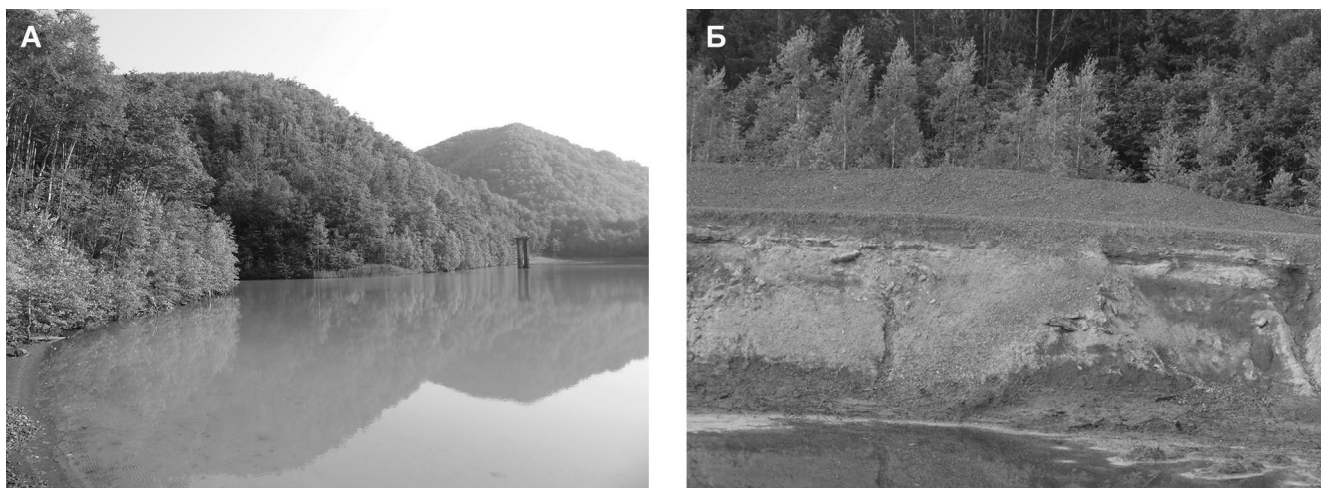


Рис. 3. Воды хвостохранилищ КОФ: А – «нового»; Б – «старого» (прудок 2).

«старом» хвостохранилище) при нормах 0.01 мг/дм^3 (для речных вод [8]) и 5.0 мг/дм^3 (для питьевых вод [10]).

Подвижность кадмия намного меньше в восстановительных условиях, чем в окислительных условиях, что и наблюдается на изучаемых хвостохранилищах. Содержание Cd в водах «старого» хвостохранилища ($\text{pH} = 2.3\text{--}2.5$) составляет 0.04 мг/дм^3 при нормах 0.005 мг/дм^3 [8] и 0.001 мг/дм^3 [10], а водах «нового» хвостохранилища ($\text{pH} = 7.4$) концентрации Cd не превышают 0.0012 мг/дм^3 (см. табл. 2).

Медь в зоне гипергенеза хорошо мигрирует в кислых средах [14], и, по всей видимости, поэтому ее содержание в рассматриваемых водах «старого» хвостохранилища достигает 0.27 мг/дм^3 при норме 0.005 мг/дм^3 .

Никель по особенностям гипергенной миграции попадает в одну группу с Zn, Cd и Cu, подвижными и слабо подвижными в окислительных и глеевых обстановках [14]. В рассматриваемых водах его содержание варьирует от 0.53 до 0.06 мг/дм^3 при норме 0.01 мг/дм^3 .

По особенностям гипергенной миграции кобальт отличается от никеля. Он подвижен в восстановительных глеевых средах, но осаждается как на сероводородном, так и на окислительном барьере. Вероятно, с этим связано его накопление в хвостохранилищах, и не существенная миграция в рассматриваемых водах. Его содержание в водах хвостохранилищ варьирует от 0.002 до 0.017 мг/дм^3 , что несущественно превышает российские санитарные нормы для рыбохозяйственных водоемов 0.01 мг/дм^3 .

Железо при низком уровне pH и окислительно-восстановительного потенциала находится преиму-

щественно в двухвалентной форме, что способствует накоплению его существенных концентраций в водах «старого» хвостохранилища. И, вообще, кислая геохимическая среда благоприятна для перевода в воды и накопления в них различных элементов, концентрирующихся в водовмещающих породах, что прекрасно видно в таблице 2.

Элементы, содержащиеся в повышенных концентрациях в водах хвостохранилищ, относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды, являются высокоопасными (2 класс), опасными (3 класс), умеренно опасными (4 класс), а также относятся к классу 4-э («экологический») [8], характеризующему вещества, действие которых проявляется в изменении экологических условий водоема.

Однако процесс интоксикации экосистемы производными хвостохранилищ частично сдерживается коллоидно-дисперсными минералами (в т.ч. сульфатами и гидроксидами), которые в виде цементирующих фаз и поверхностных (пленочных и натечных) образований (рис. 4) контролируют миграционные способности элементов и их содержания в водах.

Расчет значений индексов неравновесности (ИН) вод к различным минералам, выполненный с использованием программы Aquachem 5.1. (база данных PHREEQC), свидетельствует о том, что воды «нового» хвостохранилища пересыщены по отношению к оксидам (гидроксидам) железа ($\text{ИН}_{\text{гематит}} = 19.58$; $\text{ИН}_{\text{лимонит}} = 2.89$; $\text{ИН}_{\text{гетит}} = 8.76$), находятся в равновесии с халцедоном ($\text{ИН} = -0.19$), кварцем ($\text{ИН} = 0.24$) и сидеритом ($\text{ИН} = -0.7$), но недосыщены по отношению ко всем карбонатам, за исключением сидерита, сульфатам и глинистым минералам ($\text{ИН}_{\text{каолинита}} = -2.40$, а $\text{ИН}_{\text{монтмориллонита}} = -5.03$). Воды «старого» хвостохрани-

Таблица 2. Химический состав вод хвостохранилищ КОФ, мг/дм³.

Компо- ненты	Предельно- допустимые концентрации и (ПДК) [8]	Класс опасности вещества в зависимости от его токсичности [8]	Содержание, мг/дм ³					
			«Новое» хвосто- хранилище, прудок (рис. 3 А)	«Старое» хвостохранилище		р. Рудная, выше сброса (фон)	р. Рудная, место сброса	р. Рудная, ниже сброса
				Прудок 1	Прудок 2 (рис. 3 Б)			
Минерализация	1000.0	–	154.2	12807.3	6844.6	46.6	1340.6	168.0
pH	6.5–8.5	–	7.4	2.5	2.3	6.9	4.6	6.7
HCO ₃ ⁻	1000.0	–	29.3	н.о.	н.о.	18.3	8.0	23.2
SO ₄ ²⁻	100.0	–	78.4	9364.0	5250.0	12.9	933.9	101.7
Cl ⁻	300.0	4э	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Ca ²⁺	180.0	4э	31.8	544.0	408.1	8.7	277.1	26.9
Mg ²⁺	40.0	4	7.5	216.0	248.5	1.5	105.4	9.1
Na ⁺	120.0	4э	3.4	4.9	3.3	4.3	13.7	5.2
K ⁺	50.0	4э	1.6	< 0.01	< 0.01	0.4	5.6	0.8
Si	–	–	5.1	48.6	35.2	9.9	8.7	5.9
Fe _{общ}	0.1	4	1.8	2677.0	934.5	0.05	4.4	0.7
Нефтепродукты	0.05	3	0.05	< 0.05	< 0.05	н.о.	< 0.05	н.о.
Pb	0.006	2	0.0004	0.003	0.009	0.0004	0.01	0.01
Zn	0.01	3	0.4	111.6	94.4	0.006	3.3	2.1
Cu	0.001	3	0.001	0.3	0.2	0.0004	0.01	0.004
Mn ²⁺	0.01	4	1.7	527.5	43.4	0.008	8.3	0.98
Al ³⁺	0.04	4	0.03	82.2	46.8	0.03	6.5	0.5
Cd	0.005	2	0.001	0.04	0.04	0.00002	0.01	0.004
As	0.05	3	0.006	0.2	0.05	0.001	0.004	0.001
Cr _{общ}	0.02	3	0.00003	0.01	0.007	0.0002	0.002	0.0001
Co	0.01	3	0.002	0.02	0.02	н.о.	0.02	н.о.
Be	0.0003	2	0.00002	0.002	0.002	н.о.	0.002	н.о.
B	0.5	4	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.02	0.01
Sr	0.4	3	0.3	1.2	1.3	0.06	2.1	0.3
Li	0.08	4	0.006	0.02	0.03	0.003	0.06	0.01
Ni	0.01	3	< п.о.	0.05	0.06	0.0001	0.06	0.002
Se	0.002	2	0.00006	< п.о.	0.0004	0.0002	0.01	0.0003
Rb	0.1	4	0.001	0.0003	0.0004	н.о.	0.003	н.о.
Cs	1.0	4	0.0001	0.0003	0.0007	0.0005	0.0003	0.001
V	0.001	3	0.00002	0.003	0.0001	н.о.	0.0002	н.о.
Ba	0.74	4	0.05	1.7	0.0004	0.006	0.02	0.01
Y	–	–	0.0001	0.01	0.01	н.о.	0.03	н.о.
Ga	–	–	0.00002	0.002	0.002	н.о.	0.002	н.о.
Sc	–	–	0.00001	0.001	0.0007	н.о.	0.0007	н.о.
Ag	–	–	0.00001	0.001	0.0003	0.000001	0.00004	0.00001
La	–	–	0.0001	0.01	0.007	н.о.	0.02	н.о.
Ce	–	–	0.0002	0.02	0.02	н.о.	0.04	н.о.
Pr	–	–	0.00002	0.003	0.002	0.00006	0.005	0.0003
Nb	–	–	0.00007	0.01	0.01	н.о.	0.02	н.о.
Sm	–	–	0.00001	0.003	0.002	0.00007	0.006	0.0003
Eu	–	–	0.00001	0.001	0.001	н.о.	0.002	н.о.
Gd	–	–	0.00002	0.004	0.003	н.о.	0.008	н.о.
Tb	–	–	0.000002	0.0006	0.0005	н.о.	0.001	н.о.
Dy	–	–	0.0001	0.003	0.002	0.00006	0.007	0.0003
Ho	–	–	0.000003	0.0005	0.0004	0.00001	0.001	0.00006
Er	–	–	0.00001	0.001	0.001	0.00004	0.003	0.0002
Tm	–	–	0.000001	0.0001	0.0001	0.000006	0.00002	0.00002
Yb	–	–	0.00001	0.0008	0.001	0.00004	0.002	0.0001
Lu	–	–	0.000001	0.0001	0.0001	0.000007	0.0002	0.00001
Tl	–	–	0.000003	< п.о.	0.000002	0.000002	0.00006	0.000004
U	–	–	0.00001	0.001	0.0004	0.0001	0.0004	н.о.
Th	–	–	0.0001	0.0003	0.003	0.00002	0.0001	0.00002

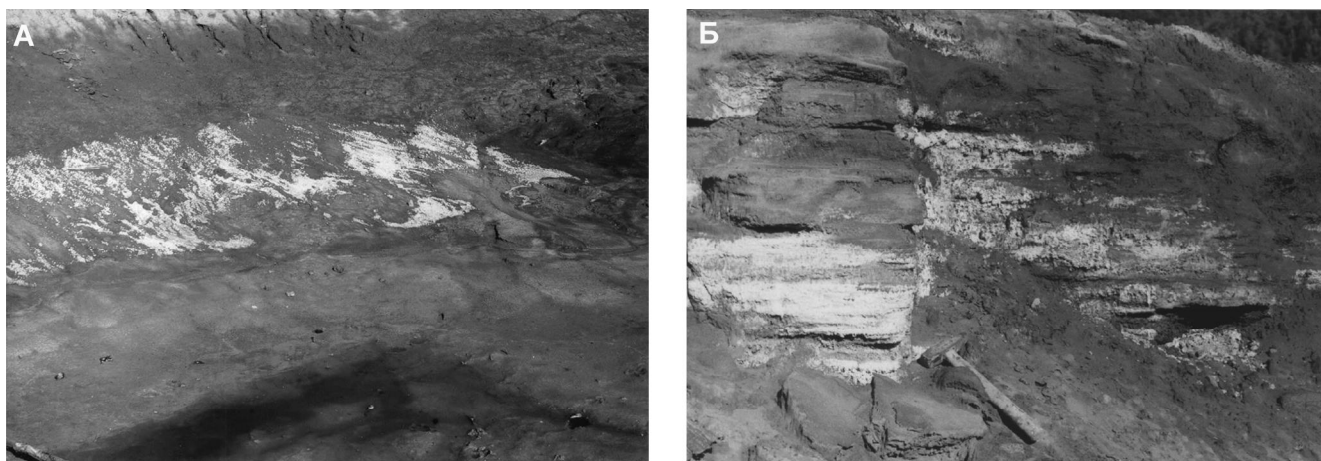


Рис. 4. Новообразованные минеральные формы хвостохранилищ КОФ.

А – гидролиз сульфатов (мелантерит – белый; гидроксиды железа – серый); Б – выцветы и корочки вторичных минералов

лица пересыщены сульфатом бария ($ИН_{\text{барита}} - 2.21$), находятся в равновесии с халцедоном ($ИН - 0.78$), кварцем ($ИН - 1.21$), гипсом ($ИН - 0.1$), ангидритом ($ИН - 0.11$), целестином ($ИН - 0.4$), но неравновесны с гидроксидами железа и всеми карбонатами.

Благодаря тому, что свинец, накопленный в значительных количествах, является слабым мигрантом, вследствие эффективности не только сульфидного, но и сульфатного, а также карбонатного барьеров, его содержание в водах, формирующихся в хвостохранилищах, варьируется в пределах от 0.003 до 0.009 мг/дм³ при норме 0.006 мг/дм³. Наблюдается интенсивное образование плумбоярозита (рис. 2).

Вследствие эффективности геохимических барьеров, а также испарения и вымораживания, образуются различные сульфатные минеральные формы железа. Высокий pH и/или редокс-потенциал создают стабильные условия для трехвалентного железа, которое гидролизуется с образованием нерастворимого гидроксида железа ($Fe(OH)_3$). Гидроксиды железа, в свою очередь, являются геохимическим барьером для мышьяка – очень сильного токсиканта. Гидроксиды железа эффективно сорбируют его миграционные формы, особенно арсенат [3, 13, 15–17]. А для восстановленного As (III) барьером служат сульфаты железа, что отмечено Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис [14] и отчетливо прослеживается нами при изучении минералогии хвостохранилищ и микрозондовом анализе минералообразований.

На примере изучения микроморфологии и состава новообразованного фиброферрита ($Fe(SO_4) \cdot (OH) \cdot 5H_2O$) (рис. 5 А), идентифицированного рентгеноструктурным методом (аналитик Т.Б. Афанасьева, ДВГИ ДВО РАН), показано, что для него характерны повышенные содержания мышьяка (1.46 %), цинка (1.21 %), марганца (1.66 %), алюминия (0.89 %) и магния (1.9 %) (рис. 6, табл. 3). Характерной особенностью дебаеграммы фиброферрита является усиление интенсивности некоторых дуг вблизи экваториальной линии. Фиброферрит образуется преимущественно вследствие прямого окисления пирита, пирротина и халькопирита в результате экзотермических реакций.

Кроме этого такие новообразованные минералы, как мелантерит (рис. 5 Б), феррогексагидрит, роценит, копияпит (рис. 5 В, Г), гидроалюмогетит, гипс и др., обнаруженные в рассматриваемых хвостохранилищах, контролируют содержания в водах таких компонентов как As, Fe, Zn, Ca, Cu, Al, Mg, Mn.

Мелантерит ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) является довольно распространенным прямым продуктом окисления сульфидов, однако, из-за его неустойчивости, он мало изучен. Его дебаеграммы близки к эталонным. Показатели преломления, определенные иммерсионным методом ($N_p = 1.471$, $N_g = 1.478-1.483$), довольно близки к эталонным показателям преломления мелантерита ($N_p = 1.471$, $N_g = 1.486$). Мелантериты рассматриваемых хвостохранилищ КОФ по химическому со-

Примечание к таблице 2: определение элементов выполнено в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Electron Corporation, США) и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Agilent 7500c (Agilent Technologies, США); – – нет данных; н.о. – не обнаружено; жирным шрифтом выделены содержания компонентов, превышающие ПДК, <п.о. – меньше предела обнаружения.

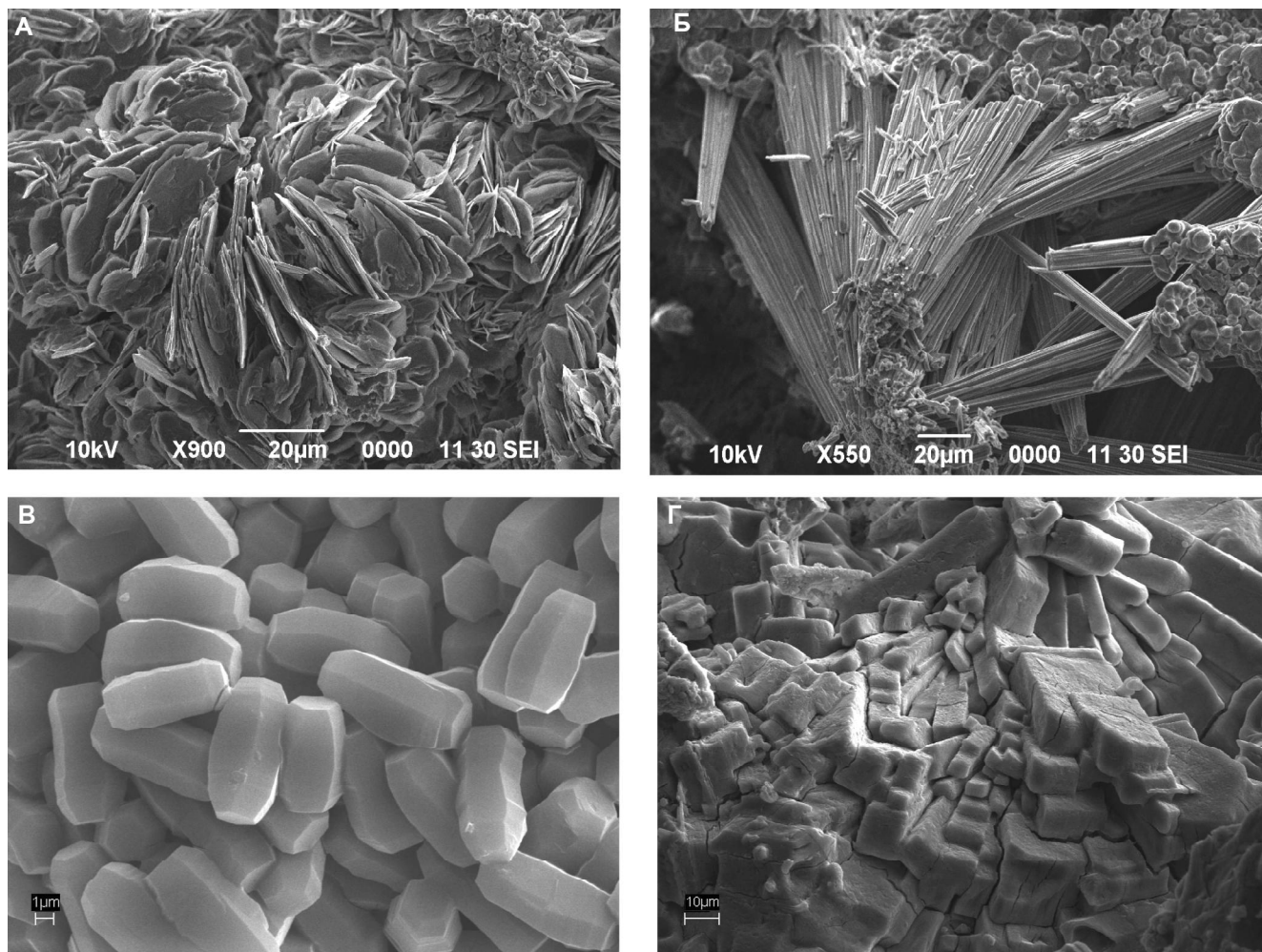


Рис. 5. Морфология сульфатов, формирующихся в хвостохранилищах.

А – пластинчатый фиброферрит, Б – спиновидный мелантерит, В – гексагональные призмы копиапита с усеченным дипирамидальным окончанием, Г – тетрагональные призмы копиапита. Микроскопы JSM-6490LV и ZEISS EVO 50XVP

ставу отличаются от находок в других районах [5, 19] повышенными содержаниями цинка (до 27.5 %), марганца (до 14.38 %), алюминия (до 9.34 %) и магния (до 3.67 %).

Копиапит ($\text{FeFe}_4[\text{SO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) (рис. 5 Б, Г) также диагностирован с помощью рентгеноструктурного анализа. Помимо железа и сульфатов, формирование копиапита контролирует содержания в водах алюминия, цинка и меди. Некоторые разновидности копиапита из-за высокого содержания алюминия отнесены к алюмокопиапиту-копиапиту, для которого характерны грубые шагреновые корки желтовато-бурого цвета, форма которых напоминает кораллы.

Гидроалюмогетит $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}(\text{OH})$ обнаружен в осадках дренажного стока, образует рыхлые сланцеватоподобные скопления охристого цвета. Диагностирован рентгеноструктурным анализом (аналитики

Т.Б. Афанасьева, С.М. Горюхина, ДВГИ ДВО РАН) и методом ИК-спектроскопии (аналитик Г.А. Нарнов, ДВГИ ДВО РАН). На рентгенограммах наблюдается изоморфное замещение части железа алюминием, что проявляется в несколько уменьшенных по сравнению с эталонными величинами межплоскостных расстояниях. По химическому составу рассматриваемый минерал наиболее близок к гетиту бокситового месторождения Эплени и характеризуется повышенными концентрациями Al (0.05 мас %), Mg (0.1 мас %), Mn (0.03 мас %) и Au (0.0005 мас %) [11].

О насыщенности вод кальцием свидетельствуют новообразования *гипса* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который определен рентгеноструктурным анализом (аналитик Т.Б. Афанасьева, ДВГИ ДВО РАН). Под микроскопом видно, что агрегаты гипса образуют отдельные кристаллобласты и их скопления. Кристаллобласты

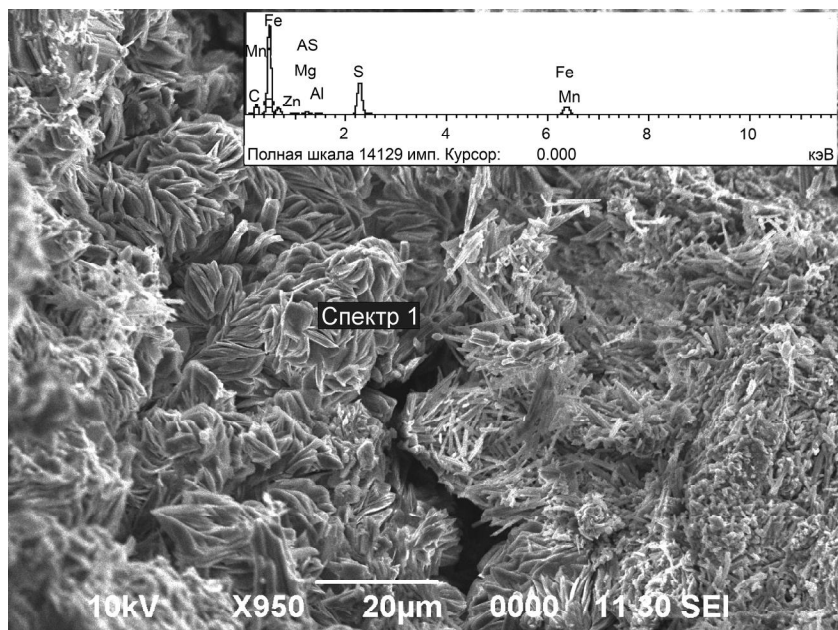


Рис. 6. Морфология и состав фиброферрита (микроскоп ZEISS EVO 50XVP).

Таблица 3. Химический состав фиброферрита.

Элемент	Весовой %	Атомный %	Оксидная форма	
			Формула	% массы
Mg	1.90	1.84	MgO	3.14
Al	0.89	0.78	Al ₂ O ₃	1.68
S	24.72	18.16	SO ₃	61.72
Mn	1.66	0.71	MnO	2.14
Fe	21.68	9.15	FeO	27.89
Zn	1.21	0.44	ZnO	1.51
As	1.46	0.46	As ₂ O ₃	1.92
O	46.49	68.47		
Итого	100.00			100.00

имеют призматическую форму ($C \wedge Ng = 0$). Их размер достигает 1.0–1.6 мм, что позволяет им резко выделяться на фоне алевритовой массы, средний размер слагающих частиц которой 0.03–0.06 мм. Минерал характеризуется симметричным зональным строением. Количество зон в его кристаллоблестах варьируется от 2 до 4. Внешние зоны кристаллоблестов имеют относительно ровные ограничения, а в отдельных случаях – копьевидную форму (рис. 7 А, Б). В результате микронзондовых исследований установлено, что в ядре кристалла кальций и сера содержатся в максимальных

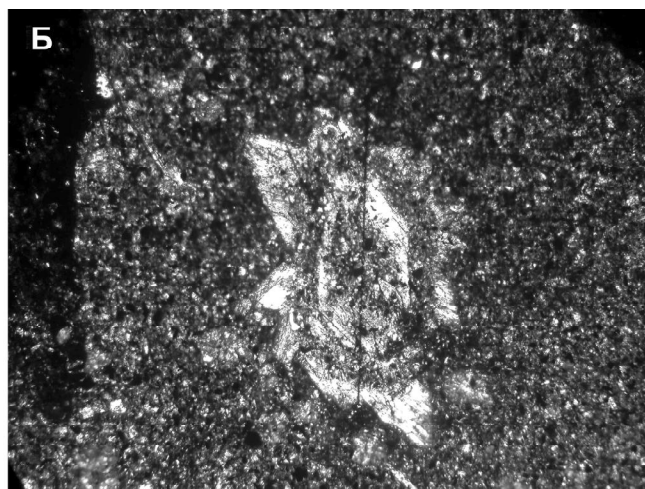
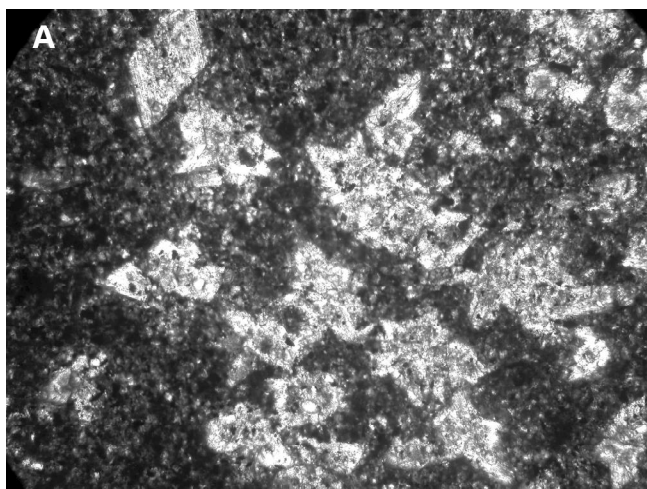


Рис. 7. Новообразованные агрегаты гипса.

А – ромбические кристаллоблесты гипса (увел. 48.4); Б – зональный кристаллобласт с копьевидными зонами роста. Микроскоп Nikon Eclipse LV100 Pol

количествах. В краевых и промежуточных зонах установлены максимальные концентрации марганца.

Формирующиеся в «старом» хвостохранилище воды, просачиваясь через дамбу, стекают в реку Рудная (рис. 8). Эта река является наиболее крупной водной артерией района. Она протекает с северо-запада на юго-восток с водораздела хребта Сихотэ-Алинь и впадает в бухту Рудная Пристань. Длина реки – 73 км, площадь водосбора 1140 км² со средней высотой 395 м, общее падение реки 942 м, средний уклон – 12.9 %. Средняя ширина потока изменяется от 3.5 м (зимой) до 11.5 м (летом), средняя глубина – от 0.15 до 0.34 м, средняя скорость – от 0.13 до 0.19 м/сек.

Максимальный расход р. Рудной (1 % обеспеченности) составляет 500–530 м³/сек, а максимальные уровни 1 % обеспеченности – 5.6–7.9 м. Наименьшие 30-ти суточные расходы воды в р. Рудной 95 % обеспеченности составляют в период открытого русла 0.74 м³/сек, в зимний период – 0.070 м³/сек. Характерной особенностью режима р. Рудной и ее притоков является прямая зависимость их расходов от количества выпадающих осадков. Река имеет часто повторяющиеся дождевые паводки в течение летнего и осеннего периодов (до 8) и незначительное весеннее половодье.

Воды реки в верхнем (рис. 8 А) ее течении (фон) пресные (минерализация 46.58 мг/дм³) гидрокарбонатные кальциевые (табл. 2). Содержания всех компонентов находятся в норме и не превышают предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение [8].

Оценка влияния вод «старого» хвостохранилища КОФ на состав вод в р. Рудная показала, что воды, формирующиеся в хвостохранилище и стекающие в р. Рудная (рис. 8 Б), втрое увеличивают суммарную минерализацию водотока относительно фоновых показателей (табл. 2), насыщая воды реки SO₄²⁻ (933.9 мг/дм³), Ca²⁺ (277.1 мг/дм³), Mg²⁺ (105.4 мг/дм³), Fe_{общ} (4.39 мг/дм³), Pb (0.01 мг/дм³), Zn (3.31 мг/дм³), Cu (0.014 мг/дм³), Mn²⁺ (8.33 мг/дм³), Al³⁺ (6.48 мг/дм³), Cd (0.01 мг/дм³), Co (0.023 мг/дм³), Be (0.002 мг/дм³), Sr (2.08 мг/дм³) и Ni (0.062 мг/дм³). pH вод реки в месте сброса – 4.61. Однако негативное воздействие носит локальный характер, вероятно вследствие значительной водности реки. И уже в 500 м вниз по течению (рис. 8 В) отмечается снижение концентраций многих выше указанных элементов до ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение [8]. Превышение предельно-до-



Рис. 8. Река Рудная.

А – выше сброса «старого» хвостохранилища; Б – место сброса; В – ниже сброса

пустимых концентраций отмечается лишь по SO₄²⁻ (101.73 мг/дм³), Fe_{общ} (0.73 мг/дм³), Zn (2.08 мг/дм³), Cu (0.004 мг/дм³), Mn²⁺ (0.98 мг/дм³), Al³⁺ (0.49 мг/дм³), Sr (0.27 мг/дм³) (табл. 2, рис. 9).

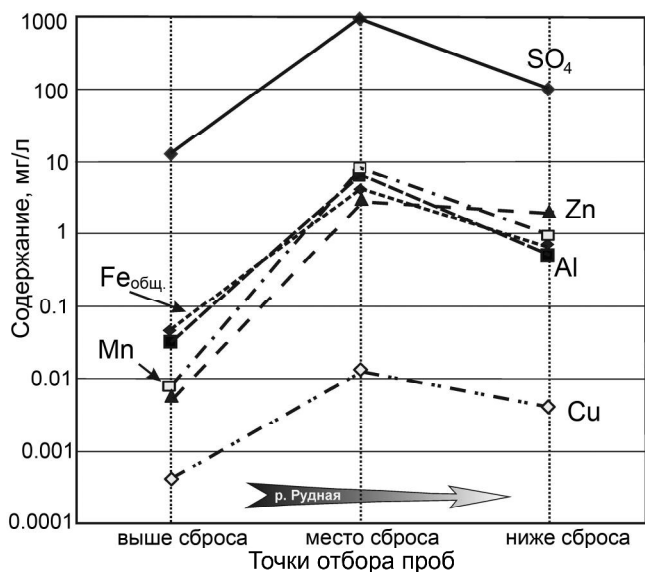


Рис. 9. Изменение содержаний железа, цинка, марганца, меди, алюминия и сульфат-аниона в водах р. Рудной под влиянием вод «старого» хвостохранилища КОФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотрены минералого-геохимические особенности лежалых хвостов обогащения Краснореченской обогатительной фабрики, химический состав вод, формирующихся в хвостохранилищах, а также выполнена оценка экологического влияния хвостохранилищ на воды р. Рудной. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что хвосты обогащения представлены смесью минеральных частиц разного размера: от доли микрона до 3 мм, которые цементированы преимущественно гидроксидно-железистым, глинисто-лимонитовым и сульфатным монокристаллическим материалом. Сумма сульфидов в лежалых хвостах обогащения колеблется от 5 до 35 %, характерно и наличие окисленных руд.

В результате гипергенных преобразований гипогенные минералы и породы претерпевают изменения, которые приводят к образованию высокоминерализованных (минерализация 6 844.6–12 807.3 мг/дм³), кислых (рН = 2.3–2.5) вод, насыщенных различными элементами. Превышение предельно-допустимых концентраций зафиксировано по Zn, Cd, Cu, Mg, Fe_{общ}, Pb, Mn, Al, As, Co, Be, Sr, Ni и Ba. Но процесс интоксикации экосистемы производными хвостохранилищ частично сдерживают сульфаты, карбонаты и гидроксиды, образующиеся в хвостохранилищах. Они контролируют как сопротивляемость техногенных систем механическим напряжениям, так и миграционные способности элементов и их содержания в водах. Тем не менее, оценка влияния вод «старого»

хвостохранилища КОФ на состав вод в р. Рудной показала, что воды, формирующиеся в хвостохранилище и стекающие в р. Рудную, втрое увеличивают суммарную минерализацию водотока относительно фоновых показателей, насыщая воды реки SO₄, Ca, Mg, Fe, Pb, Zn, Cu, Mn, Al, Cd, Co, Be, Sr и Ni. рН вод реки в месте сброса составляет 4.6. Но загрязнение носит локальный характер, и уже в 500 м вниз по течению реки отмечается снижение концентраций многих выше указанных элементов. Тем не менее, система формирования химического состава высокоминерализованных вод в рассматриваемых хвостохранилищах далека от равновесного состояния. Окисление сульфидов и растворение (инконгруэнтное, конгруэнтное) других гипогенных минералов и пород, а также миграция продуктов окисления и гидролиза будут продолжаться неопределенно долго, оказывая воздействие на окружающую природную среду, исходя из опыта наблюдений за подобными объектами [4, 18], – несколько столетий. В этой связи необходимо проведение мероприятий, направленных на утилизацию лежалых хвостов рудообогатения либо на подавление активности вредных элементов методом консервации хвостохранилищ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенко Г.П. Минералого-геохимические особенности касситерит-сульфидного оруденения Смирновского месторождения (Приморье): Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Владивосток, 1976. С. 26.
2. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. / Под. ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 2. С. 573–981.
3. Елпатьевский П.В., Ковкековдова Л.Т. Мышьяк в техногенных и природно-техногенных компонентах в долине реки Рудной (Приморский край) // Вестн. ДВО РАН. 2001. № 5. С. 78–86.
4. Елпатьевский П.В. Гидрохимические потоки, продуцируемые сульфидизированными техногенными литоаккумуляциями // География и природные ресурсы. 2003. № 2. С. 26–34.
5. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1991. 156 с.
6. Интерпретация геохимических данных // Учеб. пособие / Под. ред. Е.В. Складорова. М.: Изд-во: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.
7. Казаченко В.Т., Сапин В.И. Марганцевая минерализация в рудных месторождениях Востока СССР. Владивосток, 1987. 196 с.
8. Перечень рыбохозяйственных нормативов, предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 304 с.
9. Радкевич Е.А. Оловорудные формации и их практическое значение // Сов. геология. 1968. № 1. С. 14–24.

10. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». М.: Федерал. центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001. 90 с.
11. 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.
12. Тарасенко И.А., Оводова Е.В., Петухов В.И., Зиньков А.В. Геохимия и минералогия лежалых хвостов обогащения (Дальнегорский рудный район, Приморский край, Россия): Междунар. науч. конф. «Современные технологии и развитие политехнического образования» / Сб. докл. [Электронный ресурс]. ФГАОУ ВПО «ДВФУ». Владивосток, 2015. С. 263–267.
13. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Мышьяк в водах Дальнего Востока // Вестн. ДВО РАН. 2008. № 4. С. 37–46.
14. Юдович Я.Э., Кетртс М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с.
15. Chudaeva V., Chudaev O., Sugimory K., Matsuo M., Kuno A. Aquatic chemistry of the Rudnaya River affected by mine tailings and processing plants // Chinese J. Geochem. 2006. V. 25. P. 150.
16. Corriveau M.C., Jamieson H.E., Parsons M.B., Campbell J.L., Lanzirotti A. Direct characterization of airborne particles associated with arsenic-rich mine tailings: particle size, mineralogy and texture // Appl. Geochem. 2011. V. 26. P. 1639–1648.
17. Jamieson H.E., Walker S.R., Parsons M.B. Mineralogical characterization of mine waste // Appl. Geochem., 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem>.
18. Merrington G., Alloway B.J. The transfer, and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine site in the U.K. // Applied Geochem. 1994. V. 9. P. 677–687.
19. Zinkov A.V., Tarasenko I.A., Bakhareva G.A., Afanasieva T.B. Specific features of thechnogenic minralization of tailing dumps (Primorye, Dalnegorsk district) // Pacific Sci. Rev. Kanganam, 2003. V. 5. P. 16–22.

Рекомендована к печати А.И. Ханчуком

I.A.Tarasenko, N.A.Kharitonova, E.V.Ovodova, A.V.Zin'kov, A.V.Korzun

Transformation of mineralogical and geochemical composition of tails and its influence on the high mineralization water origination (Primorye region, Russia)

Primary ore minerals and new-forming mineral assemblages from tailing dumps at the Krasnorechenskaya concentrated mill have been studied. It was indicated that hypogene minerals and rocks hosted tailing dumps changed via hypergene transformations. These processes provide formation of natural highly mineralized waters saturated with various elements. Migration abilities of the elements and their concentration in tailings pond are limited by the sulfate, carbonate and hydroxide concentrations. It was established that waters from these tailing ponds flowing down to the Rudnaya River increase a total mineralization of watercourse is trebled and saturate its waters with SO₄, Ca, Mg, Fe, Pb, Zn, Cu, Mn, Al, Cd, Co, Be, Sr, and Ni. The pollution of the Rudnaya River surface water is local.

Key words: tailing dumps, mineralogical and geochemical characteristics, mineral assemblages, water pollution, Primorye region.