

СОСТАВ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ НАД ХРАНИЛИЩЕМИ ОТХОДОВ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РУД

Бортникова С.Б.¹, Юркевич Н.В.¹, Девятова А.Ю.¹, Алехин Ю.В.², Фяйзуллина Р.В.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: bortnikovasb@ipgg.sbras.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: alekhin@geol.msu.ru

АННОТАЦИЯ: В статье рассматривается возможность переноса широкого круга химических элементов низкотемпературными газовыми потоками от складированных сульфидных отходов обогащения руд. На основе полевых экспериментов по прокачке воздуха через поглотитель и сбору конденсатов показана разница между составом воздуха в фоновой точке и на хранилище. Предполагается, что источниками элементов в воздухе могут быть межпоровые растворы верхних частей хранилищ и неустойчивые вторичные сульфаты при их дегидратации. Проведённые лабораторные эксперименты по сбору конденсатов от растворов (водных вытяжек) и сухого твёрдого вещества отвалов свидетельствуют, что каждый из этих источников вносит свой вклад в состав воздушной среды. Соотношения концентраций элементов в водных вытяжках и конденсатах имеют высокий коэффициент корреляции, что определяется связью с двумя основными источниками: поровыми растворами и вторичными сульфатами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Распространение токсичных элементов от сульфидных хвостохранилищ в окружающую среду с дренажными потоками и пылью широко обсуждается в научной литературе [1, 2, 3]. Исследуются различные аспекты воздействия металлов и металлоидов при их миграции от сульфидных хвостов на природные компоненты: загрязнение водоёмов [4, 5, 6], почв [7, 8], растительности [9, 10], здоровья населения [11]. Но такой важный аспект, как состав воздуха над поверхностью хвостохранилищ, остаётся малоизученным.

Задачи, решаемые в данной работе, состояли в оценке газового выноса элементов от техногенного вещества; определении сравнительной подвижности элементов, возможных механизмов миграции и источников при выделении парогазовой фазы.

2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ново-Урское месторождение открыто в 1932 г. в составе Урского рудного поля, которое объединяет месторождения Ново-Урское, Белоключевское, Самойловское и ряд рудопроявлений. Вслед за открытием началась разработка зоны окисления Ново-Урского месторождения на золото. С поверхности оно было представлено типичной железной шляпой с повышенным содержанием барита и золота. На месторождении были отработаны окисленные рудные тела до глубины 40-50 м. Сплошные руды почти нацело состояли из сульфидов: пирита, сфалерита, халькопирита, блёклых руд, галенита, арсенопирита, борнита, ковеллина, халькозина. Жильные минералы: кварц, серицит, барит,

кальцит, гипс. Отрабатывалась только верхняя часть рудных тел: кварц-баритовая (наиболее окисленная часть рудных тел) и кварц-пиритовая сыпучки, из которых цианированием извлекалось золото. Отходы переработки складировались рядом в пойме ручья в два насыпных отвала без защитных технических сооружений или дамб. В результате были сформированы насыпи высотой 10–12 м. Отвал кварц-пиритовой сыпучки в большой степени изъят в последнее десятилетие для вторичного извлечения барита. Второй, из отходов зоны окисления, остался в неизменном виде.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полевые исследования

Газовый транспорт элементов с поверхности отвалов был изучен несколькими методами.

1. Принудительная прокачка воздуха над отвалом через барботёр, заполненный поглотителем (деионизированная вода), с помощью почвенного круга, изготовленного по схеме Ю.В. Алехина и др. [12, 13] *в ходе полевых работ*. Воздух через загрузки прокачивался в течение 8 часов со скоростью 2.4 л/мин.

2. Для проверки возможности эмиссии элементов *в лабораторных условиях* были проведены эксперименты по сбору конденсатов от растворов водных вытяжек из вещества отвалов и от твердого сухого вещества по разработанной авторами схеме.

Для лабораторных анализов и экспериментов отобраны пробы твёрдого вещества отходов. Приготовлены водные вытяжки из вещества кварц-баритового и пиритового отвалов в соотношении вода:порода = 20:1. Аликвота водной вытяжки (400 мл) помещена в термостойкий

стакан, накрытый воронкой, соединенной со входом в барботёр силиконовым шлангом. Из охлаждаемого льдом барботёра через выходное отверстие откачана воздушно-газовая смесь с помощью обратного насоса (скорость откачки ~ 2.4 л/мин). Стакан был нагрет до 80 °С, и в течение 2-х часов был собран конденсат.

Сбор конденсатов паро-газовой смеси от твёрдого вещества проведен по той же схеме из навески 100 г, предварительно высушенной при комнатной температуре до постоянного веса.

Лабораторные анализы

Пробы поглотителей и конденсатов были проанализированы методом ИСП-МС (ХАЦ «Плазма», г. Томск) на содержание макро- и микроэлементов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

В поглотителях после прокачки воздуха над отвалами был обнаружен широкий круг химических элементов: металлов и металлоидов рудной ассоциации, порообразующих, редких и рассеянных, в концентрациях, заметно превышающих фоновые (рис. 1). Полученные результаты свидетельствуют о возможности переноса элементов воздушными потоками при низкотемпературных условиях окружающей среды. Характерно, что все обнаруженные элементы содержатся в большем количестве в воздухе над окисленным отвалом кварц-баритовой сыпучки, чем над пиритовым. Наибольшая разница в концентрации элементов в поглотителях после прокачки

воздуха над отвалами по сравнению с фоном (более, чем в 20 раз) определена для Sb, As, Mo, Sn, Al. Концентрации Cu, Pb, Ni, Ba, Ti, Y превышают фоновые более, чем в 10 раз. Основные и примесные порообразующие элементы (Ca, Na, Si, Fe, Zr, Ga, Ge) находятся в близких концентрациях в фоновой точке и над отвалом.

Обнаружение измеряемых количеств элементов поглотителях, куда элементы поступают из воздуха, ставят вопрос об источниках элементов в эмиссионных потоках. Предположительно, ими могут быть как межпоровые растворы верхних горизонтов отвалов, так и вторичные неустойчивые соединения – водные сульфаты разных элементов (кристаллогидраты), способные разрушаться при невысоких температурах [14].

Экспериментальные растворы (водные вытяжки) для сбора конденсатов были кислыми, с высокими окислительно-восстановительными потенциалами и имели контрастный состав как по общей минерализации, так и по содержанию основных ионов и микроэлементов (таблица). В водных вытяжках из пиритового вещества по сравнению с вытяжками из кварц-баритовой сыпучки наибольшее превышение определено для Fe, Al, Cu, Pb, Na, Te, в меньшей степени - для Mn, Ni, Co, Sb. Полученные после эксперимента конденсаты представляли собой ультрапресные слабощелочные воды.

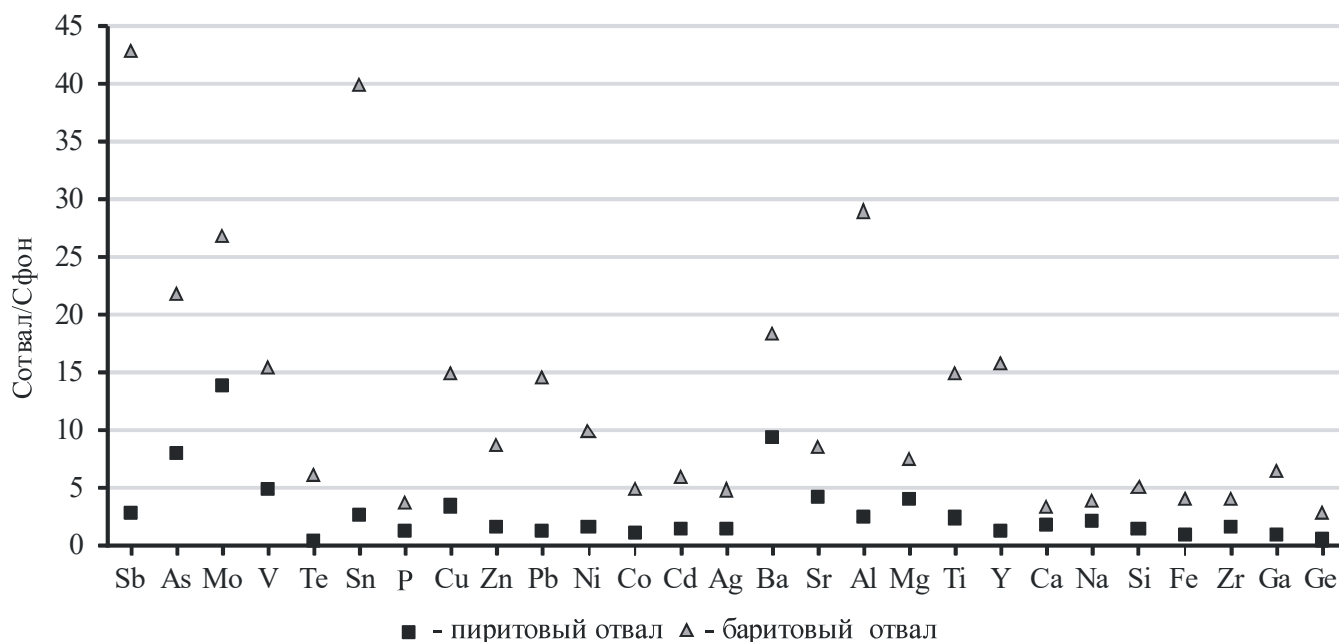


Рис. 1. Усреднённые концентрации элементов в конденсатах над отвалами по сравнению с фоном

Таблица. Состав водных вытяжек для лабораторного эксперимента (ВВ), конденсатов паро-газовой смеси от растворов (K_{p-p}) и от твердого вещества ($K_{тв}$) концентрации Cl^- - Si в мг/л, Mn – Sr в мкг/л

Эл-т	БКС-2			БКС-10		
	ВВ	K_{p-p}	$K_{тв}$	ВВ	K_{p-p}	$K_{тв}$
pH	4.90	7.50	7.19	3.10	7.24	7.34
Eh	560	411	417	580	425	425
Cl^-	0.4	2.1	9.5	0.2	4.9	4.4
SO_4^{2-}	45	0.8	4.2	1400	2.3	2.4
NO_3^-	<0.1	5.3	22	<0.1	12	10
NO_2^-	<0.1	<0.1	0.21	<0.1	<0.1	0.1
HCO_3^-	<0.1	3.5	0.2	<0.1	0.1	0.16
Ca^{2+}	2.9	1.8	3.2	21	1.7	1.3
Mg^{2+}	0.087	1.1	1.3	3.3	0.32	0.31
Na^+	0.010	0.43	0.59	1.4	0.59	0.13
K^+	0.18	0.077	0.21	0.14	0.43	0.11
Fe	0.31	0.004	0.012	490	1.8	0.16
Si	0.54	0.52	0.28	0.093	0.27	0.066
Mn	25	0.76	1.2	160	4.0	1.7
Al	25	2.5	2.5	15000	41	14
Zn	2100	5.2	6.3	510	26	20
Cu	2.6	0.72	1.8	1100	3.7	2.9
Pb	3.3	3.0	2.4	1400	3.0	1.8
Ag	2.0	3.4	2.5	8.3	2.6	3.1
Ni	4.7	2.0	2.7	28	2.7	2.2
Co	1.1	1.9	1.3	11	3.0	2.2
Sb	7.6	2.4	1.0	<2.0	<2.0	2.1
Te	12	14	15	<4.0	13	11
Ba	230	1.2	230	0.033	24	280
Sr	22	39	57	0.046	14	23

Минерализация конденсатов ожидаемо была существенно ниже минерализации исходных растворов и изменялась в диапазоне: 42-16 мг/л. Иным стал и основной анионный состав. Если среди анионов в водных вытяжках преобладали сульфаты, то в конденсатах существенную роль приобрели хлориды, гидрокарбонаты, нитраты. Изменения произошли, видимо, вследствие растворения газов из воздуха в поднимающейся паро-газовой фазе. Состав конденсатов при нагревании твёрдого вещества довольно близок к составу конденсатов от растворов. В целом, наибольшие концентрации в конденсатах установлены для Ca, затем - Mg, Na, K. Среди микроэлементов наибольшее содержание определено для Ba, Te, Zn, Al.

Характерно, что более высокие концентрации большинства элементов были обнаружены в конденсатах от твёрдого вещества окисленной пробы (кварц-баритовой сыпучки), чем от водной вытяжки из этой пробы. Хотя конденсаты от менее окисленного вещества (кварц-

пиритовой сыпучки) более бедны по составу по сравнению с конденсатами из растворов.

Однако разница в концентрациях элементов в водных вытяжках и конденсатах для двух изучаемых систем (отношение концентраций, рис. 2) обнаруживает высокую положительную корреляцию, что определяется связью с двумя основными источниками): поровыми растворами и вторичными сульфатами.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе воздуха на фоновой территории и над сульфидными отвалами обнаружен широкий спектр химических элементов. Паро-газовые потоки над хранилищами отходов содержат аномальные концентрации металлов, металлоидов, пороодообразующих, редких и рассеянных элементов.

Источниками химических элементов в воздухе могут быть как поровые растворы верхних частей хранилищ, так и вторичные неустойчивые сульфаты различных элементов (кристаллогидраты), разрушающиеся при дегидратации.

С ростом степени окисленности вещества возрастает подвижность элементов при отделении паро-газовой фазы.

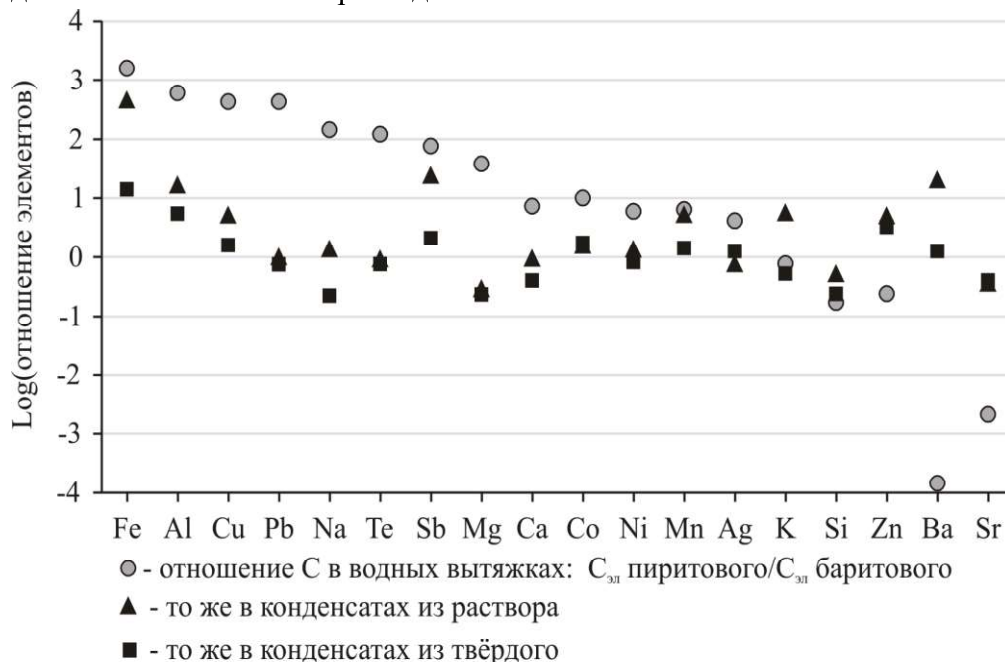


Рис. 2. Отношение концентраций элементов в водных вытяжках и конденсатах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-05-00056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salomons W. Environmental-impact of metals derived from mining activities - processes, predictions, prevention // Journal of Geochemical Exploration. V: 52, 1995. – P. 5-23.
2. Lottermoser B.G. Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts. 2nd edition. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010. – 335 p.
3. Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations // Science of the Total Environment. V. 433, 2012. – P. 58-73.
4. Alonso E., Santos A., Callejon M., Jimenez J.C., Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadamar river basin // Chemosphere. V. 56(6), 2004. – P. 561-70.
5. Zhu X., Ji H., Chen Y., Qiao M., Tang L. Assessment and sources of heavy metals in surface sediments of Miyun Reservoir, Beijing // Environmental Monit. and Assessment. V. 185(7), 2013. – P. 6049-6062.
6. Galvan L., Olias M., Canovas C. R. et al. Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas. Journal of Hydrology. V. 540, 2016. – P. 196-206.
7. Rodriguez L., Ruiz E., Alonso-Azcarate J., Rincon J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain // J Envir Manage. – V. 90(2), 2008. – P. 1106-1116.
8. Chen X., Ji H., Yang W., Zhu B., Ding H.J. Speciation and distribution of mercury in soils around gold mines located upstream of Miyun Reservoir, Beijing, China // J. of Geochem Explor. V. 163, 2016. – P. 1-9.
9. Nagajyoti P.C., Lee K.D.; Sreekanth, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. Environmental Chemistry Letters // Environmental Chemistry Letters. V. 8(3), 2010. – P. 199-216.
10. Dimitrijevic, M.D., Nujkic, M.M., Alagic, S.C. et al. Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex // Int. J. Environ. Sci. Technol. V. 13(2), 2016. – P. 615-630.
11. Li Z., Ma Z., van der Kuijp T.J., Yuan Z.W., Huang L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment // Sci Total Environ. V. 468, 2014. – P. 843-853.
12. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Самсонов А.Е. Экспериментальные и аналитические методы исследования процессов межрезервуарного микроэлементного обмена. // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». – М.: ИФЗ РАН. – Т. 26. – № 1. 2008.
13. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Макарова (Фроликова) М.А. и др. Геохимическое значение процессов аэрозольного переноса. // Электрон. научно-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(27)2009 ISSN 1819 – 6586.
14. Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Abrosimova N.A. et al. Assessment of emissions of trace elements and sulfur gases from sulfide tailings // Journal of Geochemical Exploration. V. 186, 2018. – P. 256-269.

COMPOSITION OF GAS STREAMS OVER THE SULFIDE MINING TAILINGS

Bortnikova S.B.¹, Yurkevich N.V.¹, Devyatova A.Yu.¹, Alekhin Yu.V.², Fyaizullina R.V.²

¹*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics*

²*Lomonosov Moscow State University*

ABSTRACT: The article considers the possibility of chemical elements emission by low-temperature vapor-gas streams from sulfide tailings. Based on field experiments on air pumping through the absorber and condensate collection, the difference between the air composition in the background point and the tailings is shown. It is assumed that the sources of elements in the air may be interporous solutions of the upper parts of tailings and unstable secondary sulfates upon their dehydration. Conducted laboratory experiments on the collection of condensates from solutions (water extracts) and dry tailings solids indicate that each of these sources contributes to the composition of the air environment. The proportions of the elements in the water extracts and condensates have a high correlation coefficient, which indicates the inheritance of the regularities of the composition of condensates with the compositions of solutions and secondary sulfates.