

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ и механизмы формирования кислотных РУДНИЧНЫХ ВОД ЮЖНОГО УРАЛА

Приведены результаты химического анализа кислотных рудничных вод Южного Урала, формирующихся в пределах крупных горнопромышленных узлов при добыче и переработке сульфидных месторождений. Показано, что основными отличительными признаками таких техногенных вод являются низкие значения водородного показателя, высокие концентрации сульфат-иона и микроэлементов халькофильной группы. Перечислены основные особенности формирования вторичных новообразованных фаз в зонах смешения кислотных и субнейтральных рудничных вод.

Введение

Кислотные рудничные воды формируются по универсальному механизму, основой которого является окисление сульфидсодержащих фаз (главным образом дисульфида железа – пирита, FeS_2) в условиях хорошей аэрации и активного водообмена в районах отработки месторождений рудных полезных ископаемых [1-3].

Наличие сульфидов в составе вмещающих пород отработанных месторождений угля также приводит к формированию кислотных рудничных вод, что характерно для месторождений в штатах Вирджиния, Огайо, Пенсильвания (США) [4], Южной Кореи, Кизеловского угольного бассейна (Урал). Катализатором процесса является наличие тионовых бактерий. В составе бактериальной микрофлоры, как правило, преобладают бактерии рода *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ускоряющие химическую часть окислительного процесса в десятки и сотни раз [5-7]. Дополнительными факторами, определяющими динамику выхода тяжелых металлов из сульфидов, являются степень дисперсности сульфидов и присутствие буферующих Са и Mg-содержащих карбонатных или силикатных фаз. Формирующиеся техноген-

ные воды имеют кислотную реакцию с рН от 2,0 до 4,5 и минерализацию, измеряемую десятками и сотнями грамм в литре объема. В зонах смешения кислотных рудничных вод с нейтральными происходит интенсивное выпадение охристых пленок, которые являются основными сорбентами для тяжелых металлов [8, 9]. Транспорт химических элементов в форме коллоидов описан в ряде работ [10-12].

Кислотные рудничные воды представляют собой основную экологическую проблему в областях развития крупных горнопромышленных узлов. По отдельным данным только в США суммарная длина загрязненных кислотными рудничными водами поверхностных водотоков от рудных месторождений в Колорадо составляет 23 000 км [13], а в штате Пенсильвания от закрытых угольных месторождений 3 900 км [4]. Это участки природно-техногенных ландшафтов, которые выключены из водопользования и требуют первоочередных мероприятий по реабилитации. Поэтому исследование химического состава и условий формирования кислотных рудничных вод заслуживает углубленного изучения применительно к конкретному региону.

В.Н. Удачин,

кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий лабораторией, Учреждение Российской академии наук Институт минералогии УрО РАН

Б. Вильямсон,

PhD, Associate Professor, Camborne School of Mines, College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, Великобритания

Материалы и методы исследования

Исследования химического состава кислотных рудничных вод выполнены в пределах крупных горнопромышленных узлов Южного Урала, где происходит добыча и обогащение сульфидных руд Cu и Zn, частично совмещенные с медеплавильным производством (с севера на юг: гг. Карабаш, Учалы, Сибай, Гай, Медногорск).

* Адрес для корреспонденции: udachin@mineralogy.ru

Пробы отобраны из поверхностных водотоков, характеризующих природные ландшафты, а также из подотвальных вод, водоотлива от закрытых подземных горных выработок. Схема отбора применительно к одному из участков исследования (г. Карабаш) приведена на *рис. 1*.

Отбор проб производился в 1,5-литровые емкости из полипропилена, дважды сполоснутые 0,5 н HNO₃ и деионизированной водой (установка Millipore, США). Замеры pH, окислительно-восстановительного потенциала и электропроводности выполнялись на месте отбора из нефилтрованных проб (pH-Eh-метр Yokogawa 82, Япония, кондуктомер Hanna, Португалия). Фильтрация проб под вакуумом проводилась на месте отбора проб через мембранные фильтры Whatman с диаметром 47 мм и диаметром пор 0,45 мкм для разделения на взвешенные и растворенные формы миграции элементов. Анализ катионов и анионов выполнялся в соответствии с традиционными методами гидрохимического анализа: сульфаты гравиметрическим методом путем осаждения с BaCl₂; хлориды – титрованием с AgNO₃; гидрокарбонат-ион – титриметрией; Ca, Mg, а также высокие концентрации Cu, Zn, Fe, Al, Co, Ni – атомно-абсорбционным методом в режиме ацетилен-воздух (атомно-абсорбционный спектрофотометр Perkin Elmer 3110, США); K и Na в эмиссионном режиме на этом же спектрофотометре; низкие содержания Pb и Cd в режиме электро-термической атомизации на спектрофотометре Analyst 300, США; микроэлементы

Р. Китагава,
PhD, Associate
Professor,
Hiroshima University,
Япония

Г.Ф. Лонцакова,
младший научный
сотрудник,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт
минералогии
УрО РАН

П.Г. Аминов,
кандидат геолого-
минералогических
наук, научный
сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Институт
минералогии
УрО РАН

Л.Г. Удачина,
инженер,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт
минералогии
УрО РАН

методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN 9000, США). Во всех химико-спектральных методах для калировки использовались одноэлементные растворы фирмы Merck (Германия) и мультиэлементные фирмы Perkin Elmer. Относительное стандартное отклонение при определении большинства элементов не превышало 0,05 %. Все аналитические исследования выполнены в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья, г. Миасс (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.514536) и лаборатории физико-химических методов исследований Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (аттестат аккредитации № 001544).

Анализ преимущественных форм миграции тяжелых металлов в составе растворенной фазы выполнен на основе оценки количества элементов после ультрафильтрации через мембраны Vivaspin Sartorius (Германия) с размером пор 0,003 мкм. Разница в концентрациях элементов между «валовыми» формами элементов (инфильтрат после мембранных фильтров 0,45 мкм) и истинными растворами (инфильтрат после ультрафильтрации) отнесена к преимущественно коллоидным формам миграции. Анализ фаз в составе коллоидов осуществлен при центрифугировании растворов, осаждении на пленку-подложку из коллодия и последующего просмотра на трансмиссионном микроскопе JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении 120 кВ и на сканирующем микроскопе JEOL JSM 6460.

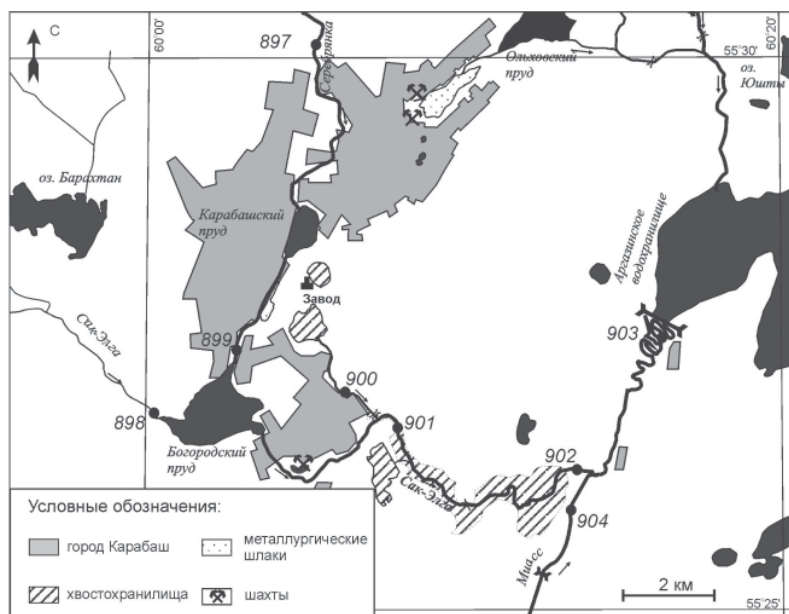


Рис. 1. Схема опробования основных гидрохимических створов в районе Карабашской геотехнической системы.

Результаты и их обсуждение

В результате анализа вод типового объекта (г. Карабаш) и типизации всех проб вод опробованной территории Южного Урала выявились общие закономерности химического состава кислотных рудничных вод (*табл. 1*). Это воды сульфатного типа, при полном отсутствии гидрокарбонат-иона и преобладанием в составе катионов Ca и Mg. Все кислотные рудничные воды характеризуются экстремально низким значением водородного показателя (pH) и высоким содержанием тяжелых металлов, в первую очередь железа и алюминия (*рис. 2*). Типоморфным для процесса сернокислотного горнопромышленного техногенеза является комплекс элементов халькофильной группы с Cu, Zn, Pb, Cd, As, Se, Bi, Sb (*табл. 1*). Высокие содержания Fe обусловлены кислотным разложением дисульфида железа – пирита, а Al – гидролизом алюмосиликат-

Таблица 1

Химический состав растворенных форм миграции элементов в составе поверхностных вод в районе г. Карабаш

	КА(W) 897	КА(W) 898	КА(W) 899	КА(W) 900	КА(W) 901	КА(W) 902	КА(W) 903	КА(W) 904
Физико-химические показатели, мг/л								
pH	6,4	5,85	4,28	3,2	3,45	4,28	6,76	7,1
Eh	290	340	380	450	450	380	285	280
Электр.	199,7	68,5	819	3660	754	559	201	221
HCO ₃ ⁻	32,9	12,2	1,9	<1,0	<1,0	2,3	64,6	93,9
Cl ⁻	11,2	13,3	22,0	78,1	27,6	18,4	18,8	18,8
SO ₄ ²⁻	67,5	31,1	566	3000	505	370	46	36,2
NH ₄ ⁺	<0,01	0,07	1,35	1,75	0,35	0,01	0,01	0,06
NO ₂ ⁻	0,016	<0,003	0,102	<0,003	0,048	0,01	0,01	0,02
NO ₃ ⁻	2,84	1,92	<0,02	<0,02	<0,02	2,00	3,10	4,92
Ca	24,4	7,2	79,0	395,2	69,7	53,5	18,1	19,8
Mg	8,2	6,2	57,8	324,2	54,9	28,9	10,5	14,7
K	2,9	1,8	7,3	8,7	4,2	3,9	1,7	1,9
Na	3,1	2,9	23,9	35,3	18,2	15,4	7,8	9,1
Микроэлементы, мкг/л								
Li	3,26	0,89	8,52	75,67	7,14	4,38	1,84	1,62
Al	1,7	36,8	108	17314	834	312	12,5	6,4
Sc	0,01	0,08	0,07	4,20	0,26	0,06	0,01	0,01
Cr	0,05	0,37	0,61	18,66	1,38	1,84	0,22	0,38
Mn	452	37	2883	30640	3502	2361	35	1,0
Fe	12,4	24,5	6583	129726	2375	86	9,7	8,8
Co	2,4	0,2	40	430	38	25	0,2	0,1
Ni	6,1	5,9	180	1364	165	138	11,5	4,2
Cu	29,8	17,5	248	24296	1381	532	17,1	2,8
Zn	1057	111,4	32173	52796	11669	9052	388	9,3
As	1,8	2,5	322	17,1	5,1	3,0	1,8	2,1
Se	0,65	0,22	3,32	3,80	0,19	0,76	0,28	0,18
Sr	116	40,7	193	1177	190	138	97	113
Mo	0,46	0,10	4,37	2,64	2,45	1,68	0,41	0,64
Cd	3,99	0,41	26,1	204	23,4	14,2	0,48	0,02
Sn	<0,05	<0,05	28,6	24,4	22,6	21,1	<0,05	<0,05
Sb	3,62	1,10	0,46	0,57	0,19	0,21	0,59	0,36
Ba	72,0	38,4	63	14	92	37	37,1	25,9
Tl	0,131	0,077	0,94	2,60	0,48	0,52	0,020	<0,001
Pb	1,04	1,46	20,7	369	71	74	0,25	0,22
Bi	0,002	0,004	0,014	0,011	0,002	0,001	0,002	0,001
Th	0,001	0,039	0,067	0,53	0,012	<0,001	0,005	0,007
U	0,030	0,077	0,899	4,8	0,49	0,31	0,48	0,94

Примечание: места отбора проб показаны на рис. 1

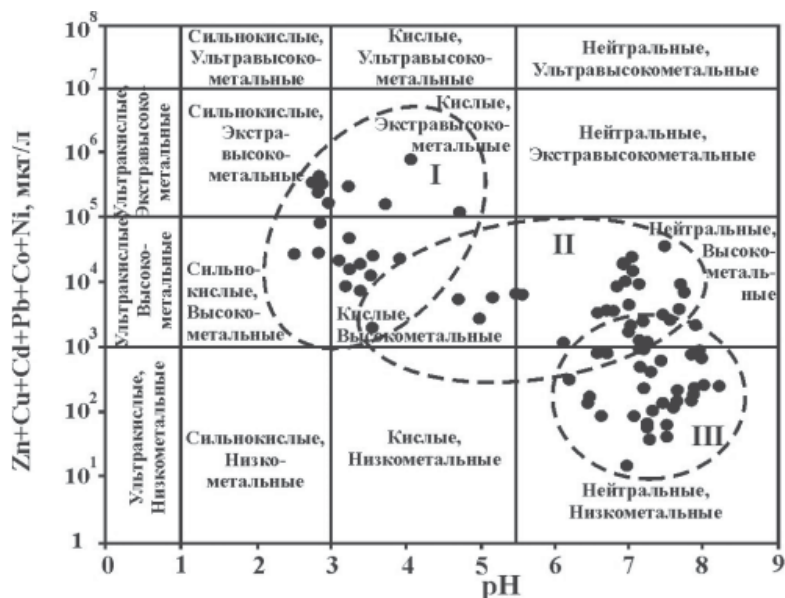


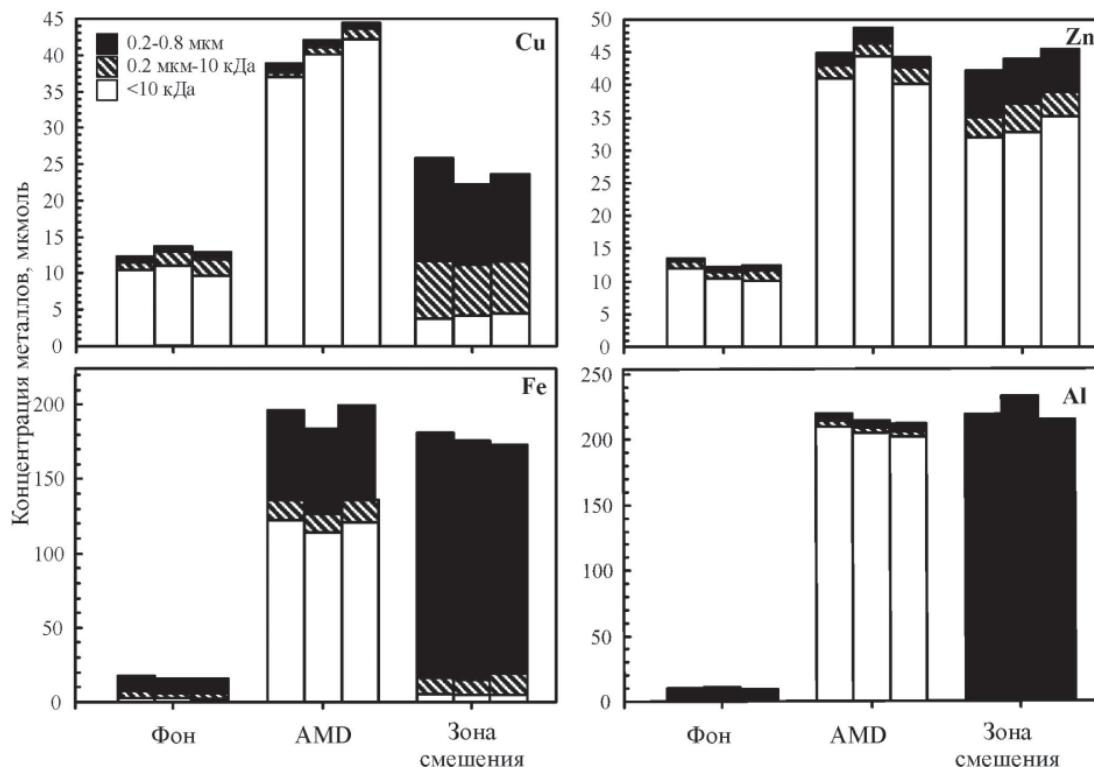
Рис. 2. Классификационная диаграмма состава вод геотехнических систем Южного Урала и фоновых территорий (I – Ультракислотные и кислотные подотвальные воды, II – Воды областей смешения, III – Нейтральные воды фоновых территорий).

ных фаз, входящих в состав отходов добычи и обогащения сульфидных руд.

В составе растворенных форм и в фоновых, и в кислотных рудничных водах Cu и Zn мигрируют в виде истинных растворов (рис. 3).

В зонах смешения для Cu преобладающей формой миграции является фракция грубых коллоидов и тонкая взвесь, а Zn продолжает

Рис. 3. Формы переноса в различных типах вод Карабашской геотехнической системы.

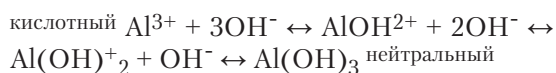
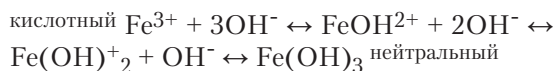


мигрировать в виде истинных растворов. В то же время, для Fe и Al в зонах смешения практически 100 % от всех миграционных форм приходится на взвешенные формы. Именно на щелочном геохимическом барьере в зонах смешения с нейтральными водами происходит укрупнение коллоидов, наступает стадия агрегирования и выпадение осадка. Образующиеся в результате гидролиза современные охристые осадки выпадают из пересыщенных кислотных рудничных вод в форме сульфатов и гидроксисульфатов Fe и Al (ярозит, швертманнит, базалиуминит). Они являются центрами сорбции для находящихся в растворе Zn, Cu, Pb, Cd, As, Se, Tl, Sb, Bi. Сорбция происходит главным образом за счет большой удельной поверхности индивидуальных частиц охристых осадков, обладающих малой размерностью.

Электронно-микроскопическое изучение индивидуальных фаз взвеси свидетельствует о том, что во взвешенной форме мигрируют все основные сульфиды, составляющие отходы добычи и обогащения колчеданных руд – пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, барит. Все перечисленные фазы, за исключением галенита, зафиксированы в составе взвеси в паводковый период в северной части Аргазинского водохранилища, являющегося одним из источников питьевого водоснабжения г. Челябинск. Расстояние транспортировки сульфидных частиц размером от 2 до 50 мкм от источника эмиссии до северной части Аргазинского водохранилища составляет около 10 км (рис. 1). В составе

коллоидной фракции преобладают гидроксисульфаты Fe и гипс (рис. 4, 5).

Подавляющая часть Cu, As, Se, Bi, Sb и, в меньшей степени, Zn, Cd в участках гидролиза оказываются связанными с коллоидами двух основных элементов-гидролизатов – Fe и Al, что приводит к снижению потенциальной токсичности таких вод. Реакции гидролиза, сопровождающие раскисление техногенных вод, приводят к выпадению гидроокисей металлов по схемам:



Таким образом, щелочной естественный барьер, формирующийся в зонах смешения кислотных рудничных вод и нейтральных фоновых, характеризует ситуацию, которую можно использовать для построения встраиваемых искусственных геохимических барьеров при реабилитации техногенных ландшафтов.

Заключение

Исследования химического состава кислотных рудничных вод крупных горно-промышленных узлов Южного Урала, выявило сульфатный их тип, при полном отсутствии гидрокарбонат-иона, характеризующиеся преобладанием в составе катионов Ca и Mg с экстремально низкими значениями водородного показателя (pH) и высокой суммой тяжелых металлов, главную роль среди которых занимают железо и алюминий, а также комплекс элементов халькофильной группы.

На щелочном геохимическом барьере в зонах смешения с нейтральными водами происходит укрупнение коллоидов, охристые осадки выпадают из пересыщенных кислотных рудничных вод в форме сульфатов и гидроксисульфатов Fe и Al (язрозит, швертманнит, базальюминит), которые сорбируют большое количество Cu, As, Se, Bi, Sb, что приводит к снижению потенциальной токсичности таких вод.

Таким образом, щелочной естественный барьер, формирующийся в зонах смешения кислых рудничных вод и нейтральных фоновых, характеризует ситуацию, которую можно использовать для построения встраиваемых искусственных геохимических барьеров при реабилитации техногенных ландшафтов.

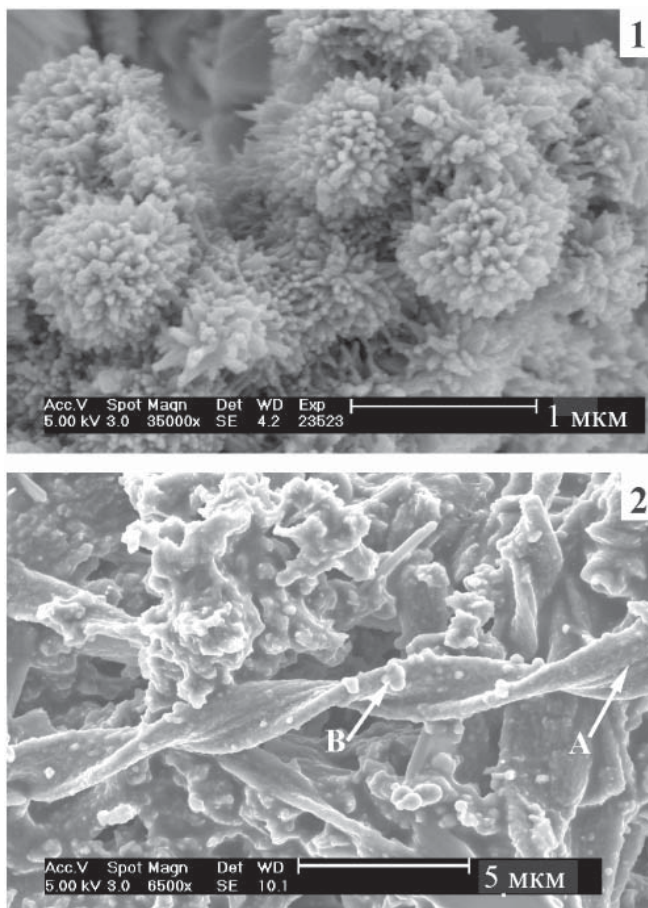


Рис. 4. Основные новообразованные фазы в осадках вод зон смешения по данным сканирующей электронной микроскопии (1 – гидроксисульфат железа, 2 – гидроксисульфаты железа и железобактерии *Gallionella*).

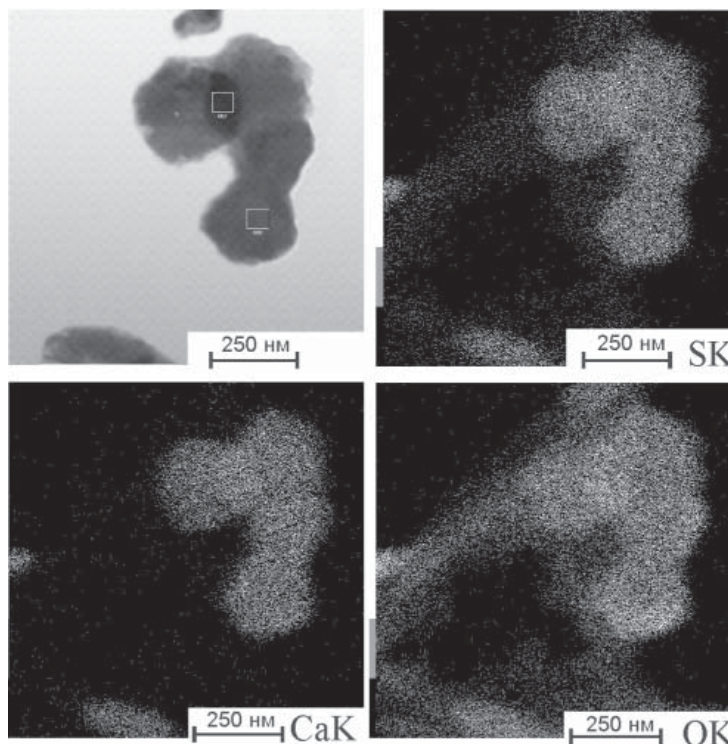


Рис. 5. Трансмиссионная электронная микроскопия коллоидных частиц гипса в водах зон смешения.

Исследования выполнены при финансовом содействии 7-ой рамочной программы Евросоюза (проект № 244166 «Impact monitoring of mineral resources exploitation»), частичной финансовой поддержки РФФИ (гранты № 07-05-96024-р_урал_а, № 10-05-96012-р_урал_а), интеграционного проекта УрО – СО РАН «Геохимия окружающей среды горно-промышленных ландшафтов Сибири и Урала» и проекта ОФИ УрО РАН №11-5-19-АЦ.

Литература

1. Bigham J.M. Iron and aluminum hydroxy-sulfates from acid sulfate waters. / Bigham J.M., Nordstrom D.K. // Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Mineralogical Society of America. 2000. V. 40. P. 351–403.
2. Canovas C.R. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents / Canovas C.R., Olias M., Nieto J.M., Sarmiento A.M., Ceron J.C. // Sci. Total Environ. 2007. V. 373. P. 363–382.
3. Sarmiento A.M. Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain) / Sarmiento A.M., Nieto J.M., Olias M., Canovas C.R. // Appl. Geochem. 2009. V. 24. P. 697–714.
4. Kairies L. Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the bituminous region of Pennsylvania and Maryland / Kairies L., Capo R.C., Watzlaf G.R. // Appl. Geochem. 2005. V. 20. P. 1445–1460.
5. Bond P.L. Comparison of acid mine drainage microbial communities in physically and geochemically distinct ecosystems / Bond P.L., Druschel G.K., Banfield J.F. // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. P. 4962–4971.

Ключевые слова:

кислотные
рудничные воды,
химический состав,
ультрафильтрация,
тяжелые металлы,
электронная
микроскопия

6. Baker B.J. Microbial communities in acid mine drainage / Baker B.J., Banfield J.F. // FEMS Microbiol. Ecol. 2003. V. 44. P. 139–152.
7. Egal M. Iron isotopes in acid mine waters and iron-rich solids from the Tinto–Odiel Basin (Iberian Pyrite Belt, Southwest Spain) / Egal M., Elbaz-Poulichet F., Casiot C., Motelica-Heino M., Negrel P., Bruneel O., Sarmiento A.M., Nieto J.M. // Chem. Geol. 2008. V. 253. P. 162–171.
8. Lee G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee / Lee G., Bigham J.M., Faure G. // Appl. Geochem. 2002. V. 17. P. 569–581.
9. Gautier J. Transformation of natural as-associated ferrihydrite downstream of a remediated mining site / Gautier J., Grosbois C., Courtin-Nomade A., Floch J.P., Martin F. // Eur. J. Mineral. 2006. V. 18. P. 187–195.
10. Kimball B.A. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA / Kimball B.A., Callender E., Axtmann E.V. // Appl. Geochem. 1995. V. 10. P. 285–306.
11. Schemel L.E. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado / Schemel L.E., Kimball B.A., Bencala K.E. // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 1003–1018.
12. Kretzschmar R. Metal retention and transport on colloidal particles in the environment / Kretzschmar R., Schafer T. // Elements. 2005. V. 1. P. 205–210.
13. Acid mine drainage from mines in the National Forests, a management challenge: Program Aid 1505. USDA Forest Service, 1993. 12 p.

V.N. Udachin., B. Williamson, R. Kitagawa, G.F. Lonschakova, P.G. Aminov, L.G. Udachina

CHEMICAL COMPOSITION AND MECHANISMS OF FORMATION OF ACID MINE WATERS OF SOUTHERN URALS

Results of chemical analysis of acid mine waters of the Southern Urals formed within the major mining sites have been reported. The main distinguishing features of man-made waters are low values of pH, high

concentrations of sulfate ions and microelements of chalcophile group. Main features of secondary phases formation in the zones of acid and subneutral mine waters have been analyzed.

Key words: acid mine waters, chemical composition, ultrafiltration, heavy metals, electronic microscopy