

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД В СИСТЕМЕ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ КОВДОРСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

© 2011 г. А. П. Зосин, Т. И. Приймак, В. А. Маслобоев, Л. П. Сулименко, Т. А. Мингалева

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра

Российской академии наук

184209 Апатиты, ул. Ферсмана, 14а

Поступила в редакцию 21.09.2009 г.

Исследовано изменение состава сточных вод в условиях фильтрации через ограждающие дамбы очистных сооружений в зависимости от составляющих отвальных пород и оборотной воды обогатительного комплекса. Установлены характер и степень выщелачивания загрязняющих веществ в зависимости от рН среды. Обозначены мероприятия по снижению отрицательного воздействия процесса взаимодействия дезинтегрированных отходов обогащения и породообразующих вскрышных пород с оборотной водой хвостохранилища на водные ресурсы района производственной деятельности Ковдорского горно-обогатительного комбината.

Ключевые слова: хвостохранилище, подстилающие породы, хвосты обогащения, водоносные горизонты, фильтрационные свойства пород, минералогический состав, кинетика выщелачивания, физико-химическое моделирование процессов, минерализация воды, растворимость минеральных фаз, атомно-адсорбционная спектрометрия, ионная хроматография.

Функционирование горнорудного производства предполагает использование в технологии значительных объемов поверхностных вод. Под влиянием антропогенного воздействия существенно меняется гидрохимическая и гидродинамическая обстановка в районе деятельности горно-обогатительного предприятия. Нарушаются естественные условия залегания подземных вод, их питания и разгрузки. Кроме того, процессы обогащения связаны с постоянным накоплением отходов обогатительного передела, что представляет реальную угрозу загрязнения окружающей среды токсичными компонентами, с одной стороны, и возникновения техногенных месторождений, содержащих ряд ценных компонентов, — с другой.

Структура горнорудного предприятия, как правило, включает в себя сложную систему очистных сооружений, состоящей из отстойников, дамб, водоотводных каналов, дренажных канав, обеспечивающих достижение качества сбросных вод до уровня действующих нормативов. Однако стоимость сооружений зачастую достигает 40% стоимости всех производственных фондов, и система при этом не справляется с возрастающей техногенной нагрузкой на водную среду.

Ниже рассматриваются условия формирования сточных вод на предприятиях добычи и обогащения железорудного сырья.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Ковдорский горно-обогатительный комбинат (ГОК) расположен в юго-западной части Кольского п-ова в пределах Мурманской обл. Промплощадка комбината находится на территории водосбора оз. Ковдору и р. Ковдоры, относящихся к рыбохозяйственным водоемам высшей категории.

Производственная деятельность комбината основана на использовании в технологии воды из оз. Ковдору и оборотной воды из хвостохранилища (долина р. Можель) (рис. 1).

В результате деятельности ГОК в долине ручья Можель сформировались два поля хвостохранилища: поле I (недействующее) и поле II (действующее). На территории полей хвостохранилища организованы водоемы оборотного водоснабжения. С юга в хвостохранилище поступают поверхностные воды ручья Можель и его притоков, с остальных трех сторон оно оконтурено дамбами. В составе очистных сооружений хвостохранилища — вторичный пруд-отстойник, из которого вытекают фильтрующиеся через дамбу воды хвостохранилища (выпуск б), поступающие в р. Нижнюю Ковдору.

Хвостохранилище и пруд-отстойник представляют собой значительный по объему (230 млн. м³) и скорости водообмена (4 сут) водоем техногенного происхождения. Хвостохранилище принимает, кроме объема оборотных вод (92.0 млн. м³ в год), скло-

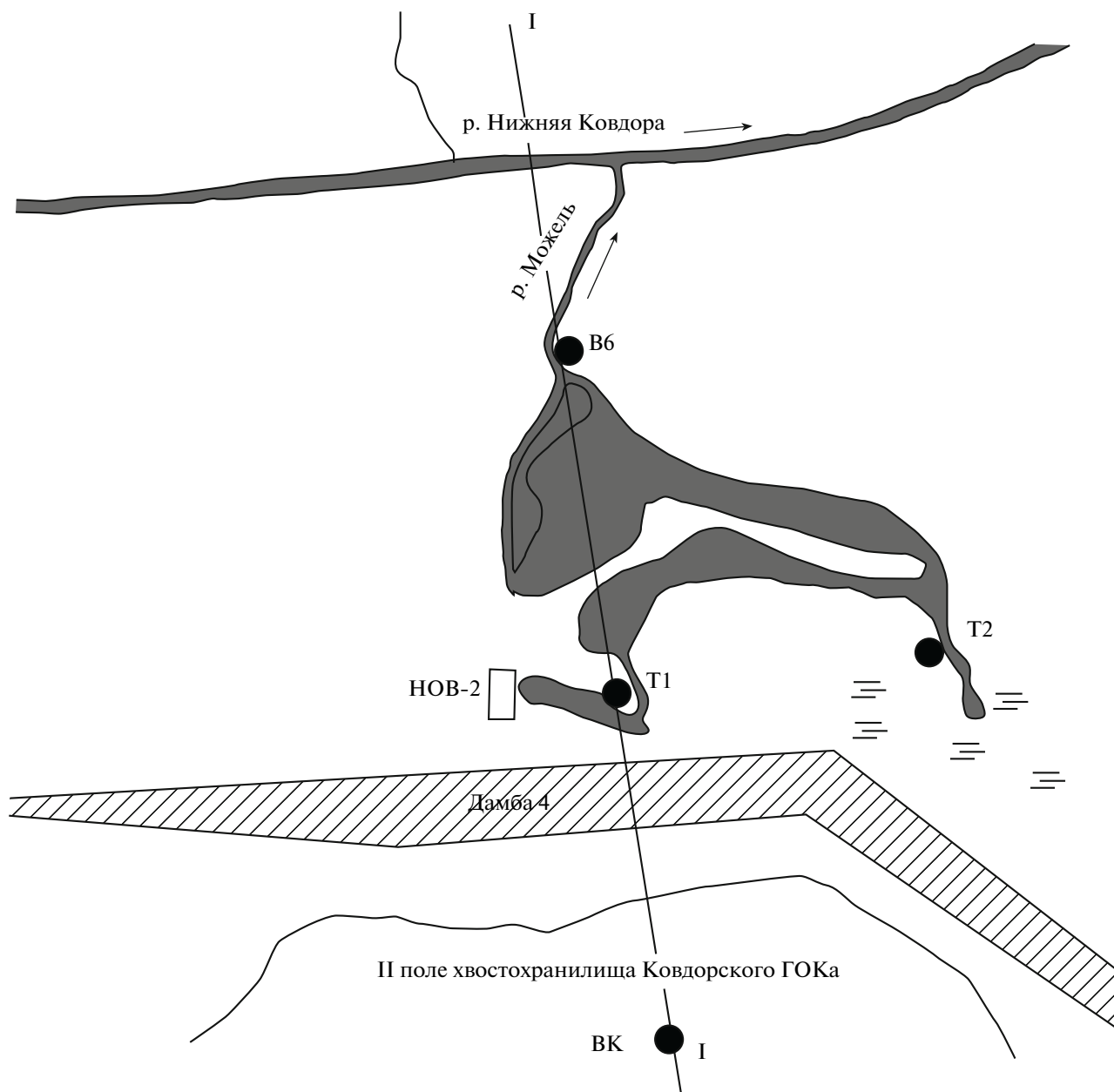


Рис. 1. Карта-схема расположения точек отбора проб воды в районе дамбы 4 хвостохранилища Ковдорского ГОК (здесь и на рис. 2 Т1, Т2 – точки отбора проб; ВК – водозаборный колодец из пруда-отстойника хвостохранилища; В6 – выпуск сточных вод из вторичного отстойника в р.Можель; I–I – линия, соответствующая положению геолого-гидрогеологического разреза); НОВ-2 – насосная станция оборотной воды.

новый и боковой поверхностные стоки с прилегающей территории; пропускает транзитом поверхностный и грунтовый сток ручья Можель. Специфические условия формирования потоков и осадконакопления в техногенных объектах, наложенные на природные условия стока в долине р. Можель, обуславливают ряд характерных особенностей созданных водоемов [6].

Ограждающая дамба вторичного отстойника выполнена из грунта, слагающего поверхность поймы

ручья Можель (делювиальные отложения, представленные супесями, мелкими глыбами кристаллических пород, плохо разложившимся торфом). Для предотвращения размывания дамбы произведено крепление откосов защитным слоем, выполненным из скальных валунов. На состав сбрасываемой воды большое влияние оказывают как подстилающие породы, так и состав материала, из которого выполнены ограждающие дамбы и плотины. Следует отметить, что фильтрационные свойства водовмещающих пород по контуру хвостохранилища,

Таблица 1. Сравнительная характеристика качества сточных вод в контрольных точках (прочерк – нет превышения)

Загрязняющие вещества в контрольных точках	Концентрация загрязняющих веществ, мг/л				Установленный ПДС для выпуска б, мг/л	ПДК	Превышение ПДС на выпуске б, мг/л (по 2007 г.)
	выпуск б	250 м ниже выпуска б	устье р. Можель	500 м ниже устья р. Можель 2007 г.			
Взвешенные вещества	2.9	2.7	6.3	3.0	5.0	5.25	—
БПК _{полн}	3.7	3.8	1.9	3.0	3.0	3.0	0.7
Аммоний-ион	0.132	0.136	0.12	0.137	0.3	0.5	—
Нитрит-ион	0.03	0.03	0.03	0.08	0.07	0.07	—
Нитрат-ион	0.506	0.694	0.357	7.291	1.77	4.0	—
Фосфор	0.473	0.457	0.424	0.332	0.2	0.2	0.273
Сульфаты	208.8	206.1	198.6	115.4	100	100	108.8
Хлориды	7.9	7.7	7.5	6.9	15	300	—
Сухой остаток	608	612	592	342	585	1000	—
Нефтепродукты	0.045	0.044	0.033	0.041	0.05	0.05	—
СПАВ	0.0339	0.0331	0.0369	0.371	0.1	0.5	—
Железо	0.056	0.047	0.044	0.056	0.1	0.1	—
Медь	0.0048	0.0058	0.08	0.003	0.001	0.001	—
Марганец	0.308	0.297	0.201	0.056	0.01	0.01	0.0038
Цинк	0.011	0.0063	0.008	0.00524	0.01	0.01	0.298

границы зоны интенсивной трещиноватости, взаимосвязь поверхностных и подземных вод требуют дальнейших исследований. В геолого-литологическом строении створа дамбы 4 и чаши хвостохранилища принимают участие болотные, делювиальные, озерно-ледниковые и ледниковые отложения и подстилающие их трещиноватые скальные породы. Болотные отложения представлены плохо разложившимися торфами, мощность которых составляет до 1 м (преимущественно в пойме ручья Можель).

Влияние сбрасываемых вод на состояние р. Нижней Ковдоры оценивается по данным химического анализа в контрольном створе (500 м ниже устья р. Можель). На протяжении ряда лет наблюдаются незначительные колебания концентраций по основным загрязняющим веществам между точками контроля в месте сброса вод из хвостохранилища (выпуск б), устьем р. Можель и контрольным створом на р. Нижней Ковдоре, поскольку практически весь поверхностный сток до створа выпуска б собирается дамбами хвостохранилища и вторичного отстойника. Качество вод ручья Можель в точке поступления вод из хвостохранилища контролируется самим ГОК (выпуск б). В контрольном створе наблюдается увеличение концентраций NO_2^- , NO_3^- , СПАВ, связанное с поступлением вод из ручья Отвального и стоков КОС после биологической очистки. Снижение концентрации марганца и стронция, по-видимому, обусловлено разбавлением стока за счет притока подземных вод в р. Можель. Существование притока подземных вод в русло р. Можель косвенно подтверждается наличием раз-

ломной зоны с напорными водными горизонтами в нижнем течении р. Можель севернее дамбы 4. Это прослеживается на геолого-гидрогеологическом разрезе, представленном на рис. 2. В строении участка выделены водоносные горизонты: архей-палеозойский трещинный и четвертичный. Тем не менее, на выходе наблюдается превышение концентраций по целому ряду нормативных показателей, из которых наиболее токсичные – Mn^{+2} , Sr^{+2} и Cu^{+2} (табл. 1).

В настоящей работе рассмотрены особенности формирования сточных вод в системе обогатительная фабрика – хвостохранилище – р. Нижняя Ковдора.

Условия формирования водных ресурсов и гидрологического режима водных объектов в районе хвостохранилища обусловлены как климатическими и геоморфологическими, так и антропогенными факторами. В результате интенсивной хозяйственной деятельности Ковдорского ГОК меняется естественный режим и баланс водных объектов.

Многолетние исследования подтверждают взаимосвязь всех развитых на исследуемой площади горизонтов подземных вод и питающих их поверхностных вод [3]. Мощность техногенных отложений изменяется от нескольких метров на краевых участках до 40 м на пониженных участках погребенного рельефа в районе дамбы 4 поля II хвостохранилища. Внутри хвостовой залежи развит водоносный техногенный горизонт. Питание водоносного горизонта происходит за счет постоянных сбросов водонасыщенных хвостов за счет инфильтрации атмо-

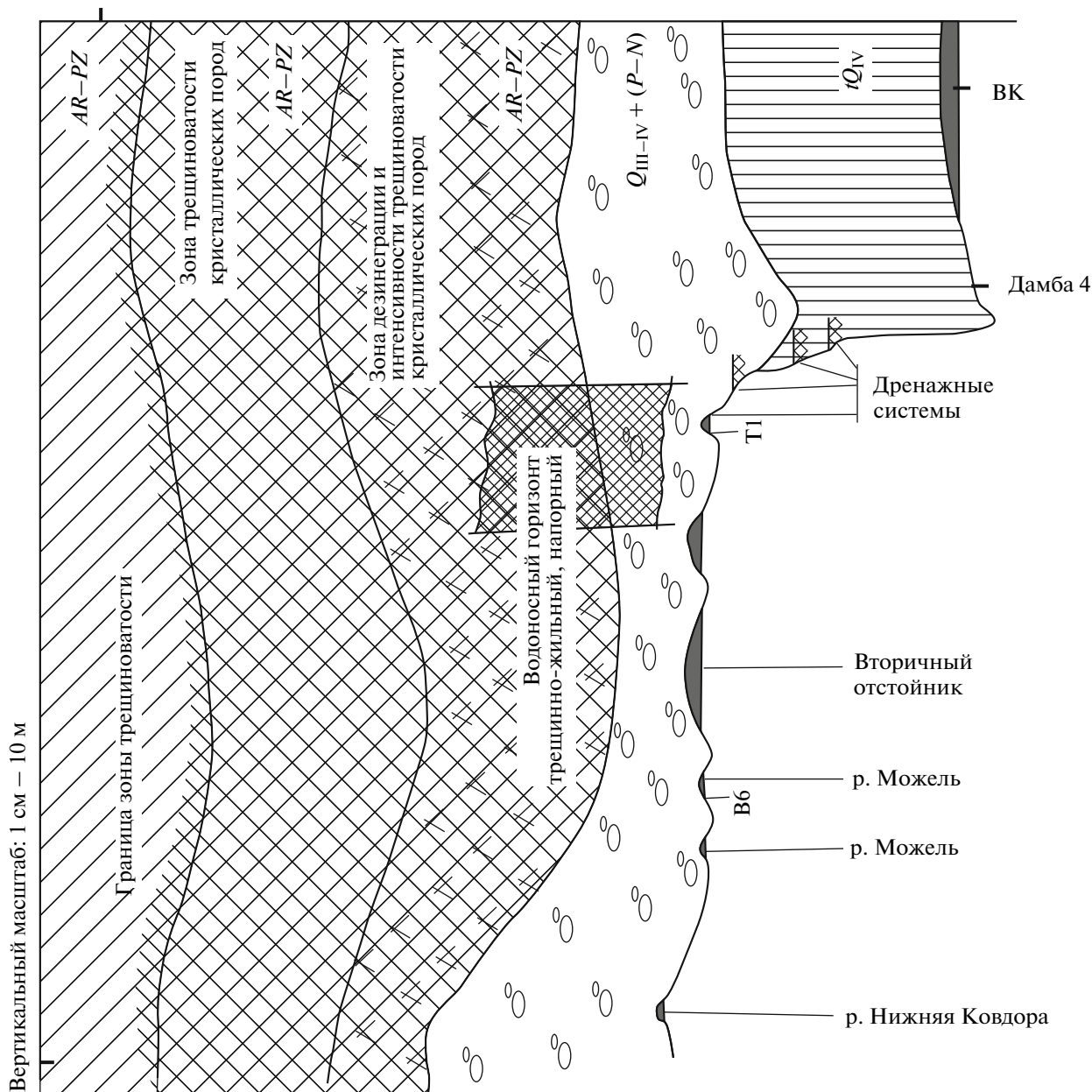


Рис. 2. Геолого-гидрогеологический разрез по линии I–I. Стратиграфические подразделения залегающих пород: AR–PZ кристаллические породы архейского-палеозойского возраста, P – N – палеогеновые–неогеновые отложения, Q_{III–IV} – верхнечетвертичные ошастковские ледниковые и современные озерно-болотные отложения, tQ_{IV} – техногенные отложения тонкозернистых песков.

сферных осадков и притока поверхностных вод, поступающих с ручьями в р. Можель.

Разгрузка сформировавшегося водоносного техногенного горизонта происходит в нижележащие четвертичные отложения и кристаллический массив. Частичная разгрузка подземных вод хвостохранилища происходит в железорудный карьер (южный борт).

Таким образом, действующая система водопотребления и водопользования функционирует в

условиях взаимосвязи всех развитых на исследуемой площади горизонтов подземных вод и питающих их поверхностных вод. В этих условиях важно проанализировать, как меняется качество сточных вод в зависимости от состава подстилающих пород и материала, из которого выполнены ограждающие дамбы и плотины (моренный грунт с каменной наброской и хвосты обогащения). Для выявления факторов, приводящих к изменению состава оборотной воды при прохождении через ограждающие

Таблица 2. Минералогический состав хвостов обогащения в сравнении с исходной рудой (здесь и в табл. 4 прочерк – отсутствие данных)

Минералы	Содержание, %	
	руда из карьера (данные Ковдорского ГОК)	лежалые хвосты обогащения (Типроруда, 1997 г.)
Магнетит	35.1	1.3
Апатит	17.3	27.5
Форстерит	23.4	29.6
Кальцит	11.8	17.4
Доломит	2.3	8.1
Флогопит	4.4	11.9
Диопсид	3.6	1.2
Сульфиды	>0.5	–
Бадделеит	>0.2	–
Прочие	1.4	3.0

Таблица 3. Минеральный состав вскрышных пород

Минерал	Содержание, %
Апатит	7
Пироксены, амфиболы	40.5
Карбонаты	23
Форстерит	12
Слюды	6
Магнетит	<0.5
Прочие	11

дамбы, были проведены экспериментальные исследования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились методом физико-химического моделирования процессов взаимодействия дезинтегрированных отходов обогащения и породообразующих вскрышных пород с водными растворами в зависимости от их химического состава и режимов фильтрации [5]. Для оценки влияния процессов взаимодействия сточных вод поля II хвостохранилища с твердой фазой в зоне влияния дамбы 4 хвостохранилища проведено опробование в четырех точках: оборотная вода из отстойника поля II хвостохранилища, фильтрационные воды дамбы 4 (точка 1) – район дренажной системы над бывшим руслом ручья Можель, ниже заболоченного участка под южным участком дамбы 4 (точка 2), в канализованном русле ручья Можель после вторичного отстойника фильтрационных вод – выпуск 6 (рис. 1). Выбор точек отбора 1 и 2 обусловлен различными

условиями фильтрации и их формирования. Степень очистки сбросных вод (оборотная вода) определяется качеством сточных вод на выпуске 6.

Для исследования водных образцов применялся ряд химических и физико-химических методов микроэлементы (Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, Sr) – атомно-абсорбционным методом при аналитических условиях (AAS Perkin-Elmer-5000 с графитовым атомизатором HGA-400);

SO_4^- , Cl^- – ион-хроматографическое определение (хроматограф Waters фирмы Millipore с использованием колонки IC-Pak A);

K^+ , Na^+ – методом атомно-эмиссионной спектроскопии; Ca^{2+} , Mg^{2+} – атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовым атомизатором HGA-400; Co, Pb, Cr, Cd, As – на AAS AAnalyst-800;

NO_3^- , $\text{P}_{\text{общ}}$ – спектрометрическим методом.

Минералогический состав исследуемых минеральных отходов представлен в табл. 2. Минеральный состав вскрышных пород, из которых формируются откосы отвала 3, приведен в табл. 3.

Результаты анализа химического состава воды, участвующей в транспорте хвостов обогащения, в различных точках хвостохранилища (табл. 4) указывают на ионный состав подстилающих пород и пород, слагающих тело ограждающей дамбы.

В процессе фильтрации жидкой фракции хвостов через дамбу минерализация воды по сравнению с прудом-отстойником хвостохранилища уменьшается, а показатели pH снижаются от 8.11 до 7.85. Изменение минерализации происходит за счет уменьшения содержания ионов натрия, K^+ , NO_3^- и SO_4^{2-} , $\text{N}_{\text{общ}}$, соединений P, Ni, Al (в 5 раз), Fe, Cu, Co, Zn, практически исчезают ионы NH_4^+ , NO_3^- .

Контакт воды с телом дамбы приводит к увеличению концентраций Ca^{2+} , Mn^{2+} (в 5 раз), Zn^{2+} (в 2–3 раза), Sr^{2+} (в 2 раза) и переходу Mn^{2+} из взвесей в ионную форму. Причина такого поведения Mn^{2+} , по-видимому, – высокое содержание торфа в составе грунта плотины.

Различное качество фильтрационных вод в точках 1 и 2 свидетельствует о наличии процессов выщелачивания на заболоченном участке точки 2, где грунт представлен, в основном, торфом, о поглощении (связывании) биогенных элементов и ионов металлов.

Для выявления особенностей гипергенных процессов в зависимости от протолитической активности контактного раствора были изучены процессы взаимодействия отвальных пород с водными растворами различной кислотности, в том числе с оборотными водами обогатительного комплекса.

Методика проведения исследований состояла в следующем: при соотношении твердое–жидкость

Таблица 4. Химический состав вод в районе хвостохранилища Ковдорского ГОК

Показатели, мг дм ⁻³	Пробы			
	оборотная вода поля II	фильтрация ниже дамбы 4		выпуск б р. Можель
		точка 1	точка 2	
pH	8.11	7.96	7.85	8.48
Минерализация	666.0	624.9	650.6	666.7
Ca ²⁺	13.2	52.6	49.0	24.0
Mg ²⁺	26.8	33.2	27.2	26.6
Na ⁺	126.0	87.7	84.4	110.0
K ⁺	27.5	24.7	22.4	27.1
HCO ₃ ⁻	268.2	227.0	286.9	283.3
SO ₄ ⁻	198.0	187.0	174.0	188.7
Cl ⁻	6.27	12.7	6.67	6.96
NH ₄ ⁺	0.394	0.002	0.001	0.002
NO ₃ ⁻	0.345	0.000	0.000	0.001
PO ₄ ⁻	0.667	0.579	0.190	0.486
Si ⁺⁴	7.42	5.35	4.49	6.68
C _{орг}	4.8	4.6	4.6	5.1
Sr ⁺²	1.410	2.750	2.110	1.360
Al ⁺³	2.330	0.048	0.014	0.033
Fe ⁺²	3.080	0.536	0.298	0.061
Cu ⁺²	0.0500	0.0037	0.0022	0.0035
Ni ⁺²	0.0126	0.0068	0.0043	0.0072
Co ⁺²	0.0165	0.0045	0.0038	0.0036
Zn ⁺²	0.0010	0.0022	0.0035	0.0022
Mn ⁺²	0.435	2.060	0.890	0.150
Pb ⁺⁴	0.0004	<0.0003	<0.0003	<0.0003
Cr ⁺³	0.0007	0.0008	0.0007	0.0011
Cd ⁺²	<0.00005	<0.00005	<0.00005	<0.00005
V ⁺⁵	0.004	0.004	—	0.004
Mo ⁺⁶	0.006	0.008	—	0.006

(Т : Ж), равном 1 : 10, измельченные пробы пород и хвостов обогащения выдерживались при постоянной температуре 20°C и различном времени контакта (от 1 до 72 ч) с оборотной водой обогатительного комплекса или водными растворами с различным значением рН. Суспензию в колбах периодически

перемешивали и определяли рН потенциометрическим методом. По истечении заданного времени методом центрифугирования разделяли контактирующие фазы и анализировали их химический состав.

Исследовали кинетику выщелачивания лежащих хвостов обогащения I и II поля хвостохрани-

Таблица 5. Кинетика выщелачивания лежалых хвостов обогащения Ковдорского ГОК (Т : Ж = 1 : 10)

Катион, перешедший в раствор	Концентрация катионов, перешедших в раствор, мг дм ⁻³ , при различном времени контакта с водой и рН													
	Поле I хвостохранилища							Поле II хвостохранилища						
рН	1.31	2.46	3.33	6.81	9.40	10.75	12.00	1.31	2.46	3.33	6.81	9.40	10.75	12.00
Время контакта 7 ч														
Mn ²⁺	2.0	Следы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	Следы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca ²⁺	67.4	73.0	22.0	12.9	10.0	8.0	1.5	948.0	73.0	24.0	16.0	16.0	10.0	2.0
Na ⁺	3.0	2.0	2.0	Следы	3.0	14.0	50.0	6.0	2.0	1.0	1.0	3.0	14.0	48.0
K ⁺	4.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	10.0	8.0	5.0	5.0	4.0	5.0	5.0
Sr ²⁺	30.0	3.0	1.0	0.6	0.6	0.6	0.4	30.0	3.0	1.0	1.0	1.0	Следы	Следы
Время контакта 1 сут														
Mn ²⁺	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	Следы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca ²⁺	390.0	55.0	22.0	18.0	15.0	10.0	1.0	615.0	23.0	21.0	15.0	13.0	8.0	Следы
Na ⁺	10.0	3.0	2.0	2.0	3.0	14.0	47.0	15.0	2.0	2.0	2.0	3.0	14.0	43.0
K ⁺	20.0	15.0	6.0	6.0	8.0	7.0	6.0	6.0	4.0	2.0	2.0	3.0	2.0	3.0
Sr ²⁺	35.0	4.0	1.0	1.0	2.0	1.0	Следы	35.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	Следы
Время контакта 2 сут														
Mn ²⁺	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	Следы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca ²⁺	480.0	33.0	24.0	15.0	19.0	13.0	2.0	587.0	40.0	21.0	14.0	20.0	8.0	1.0
Na ⁺	8.0	3.0	2.0	3.0	4.0	15.0	49.0	3.0	2.0	1.0	1.0	3.0	15.0	49.0
K ⁺	23.0	15.0	10.0	10.0	11.0	11.0	9.0	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Sr ²⁺	38.0	4.0	2.0	1.0	1.0	2.0	Следы	40.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	Следы
Время контакта 3 сут														
Mn ²⁺	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca ²⁺	591.0	37.0	27.0	21.0	20.0	17.0	2.0	727.0	36.0	22.0	17.0	14.0	8.0	1.0
Na ⁺	6.0	3.0	2.0	3.0	4.0	15.0	49.0	2.0	3.0	1.0	1.0	3.0	15.0	50.0
K ⁺	21.0	15.0	10.0	11.0	11.0	12.0	8.0	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Sr ²⁺	41.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0	Следы	46.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	Следы
Время контакта 5 сут														
Mn ²⁺	4.0	Следы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	Следы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca ²⁺	769.0	83.0	30.0	18.0	14.0	17.0	1.0	769.0	83.0	35.0	13.0	20.0	11.0	Следы
Na ⁺	11.0	4.0	3.0	2.0	4.0	13.0	42.0	5.0	2.0	4.0	2.0	3.0	10.0	42.0
K ⁺	23.0	18.0	15.0	12.0	11.0	11.0	11.0	13.0	10.0	8.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Sr ²⁺	35.0	7.0	3.0	1.0	2.0	2.0	Следы	31.0	5.0	2.0	1.0	1.0	1.0	Следы
Время контакта 7 сут														
Mn ²⁺	4.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	Следы	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca ²⁺	769.0	83.0	30.1	18.0	14.0	17.0	1.0	769.0	83.0	35.0	13.0	20.0	11.0	1.0
Na ⁺	11.0	4.0	3.0	2.0	4.0	13.0	41.0	5.0	2.0	4.0	2.0	3.0	10.0	42.0
K ⁺	23.0	18.0	15.0	12.0	10.0	12.0	11.0	13.0	10.0	8.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Sr ²⁺	35.0	7.0	3.0	1.5	2.0	2.0	0.3	31.0	5.0	2.0	1.3	1.3	1.3	0.2

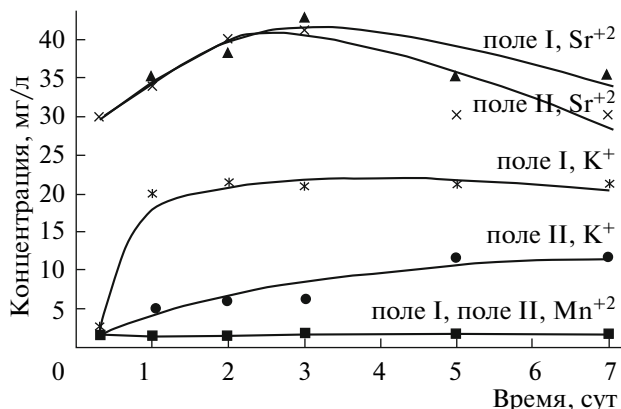


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания Sr^{+2} , K^+ , Mn^{+2} из хвостов обогащения Ковдорского ГОК. Т : Ж = 1 : 10.

лица в зависимости от времени контакта (7 ч; 1, 2, 3, 5 и 7 сут) с водной фазой определенной кислотности (рН от 1.3 до 12) (табл. 5, рис. 3). Проведение эксперимента в диапазоне рН 1.3–12 обусловлено определением границ перехода связанных ионов в растворимое состояние, поскольку присутствие сульфатов железа, образующихся в результате геохимических процессов, приводит к разрушению сульфидных руд в теле дамбы.

Контактный раствор контролировали на содержание в нем K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Sr^{+2} , SO_4^{-2} , рН.

По результатам эксперимента установлено, что для достижения равновесной концентрации выщелачиваемых компонентов при рН, близком к рН оборотной воды хвостохранилища (8.0–8.2), требуется различное время контакта. Для ионов Ca^{+2} , Na^+ , K^+ и Sr^{+2} хвостов I поля хвостохранилища – требуется 3 сут со смещением максимума концентраций в щелочную область; ионы Mn^{+2} отсутствуют во всем диапазоне рН, присутствие ионов Mn^{+2} наблюдается только в очень кислой среде (при рН 1.31). Для хвостов поля II хвостохранилища изменение концентрации Sr^{+2} наблюдается только через 7 сут, ионов Mn^{+2} также не обнаружено за весь период контакта, концентрация Ca^{+2} , Na^+ , и K^+ не изменяется за весь период наблюдений. Изменения концентраций Ca^{+2} в растворах обусловлены, скорее всего, образованием различных форм соединений Ca^{+2} в этом диапазоне рН. За время контакта (7 сут) равновесная концентрация Sr^{+2} не достигается, идет незначительное, но постоянное повышение концентрации. Сравнение кинетических кривых выщелачивания Sr^{+2} , K^+ и Mn^{+2} из хвостов обогащения полей I и II хвостохранилища (рис. 2) показало, что более высокий уровень концентраций наблюдается в водах поля I.

Эксперименты с породообразующими отвальными породами – ийолитом, пироксенитом и фе-

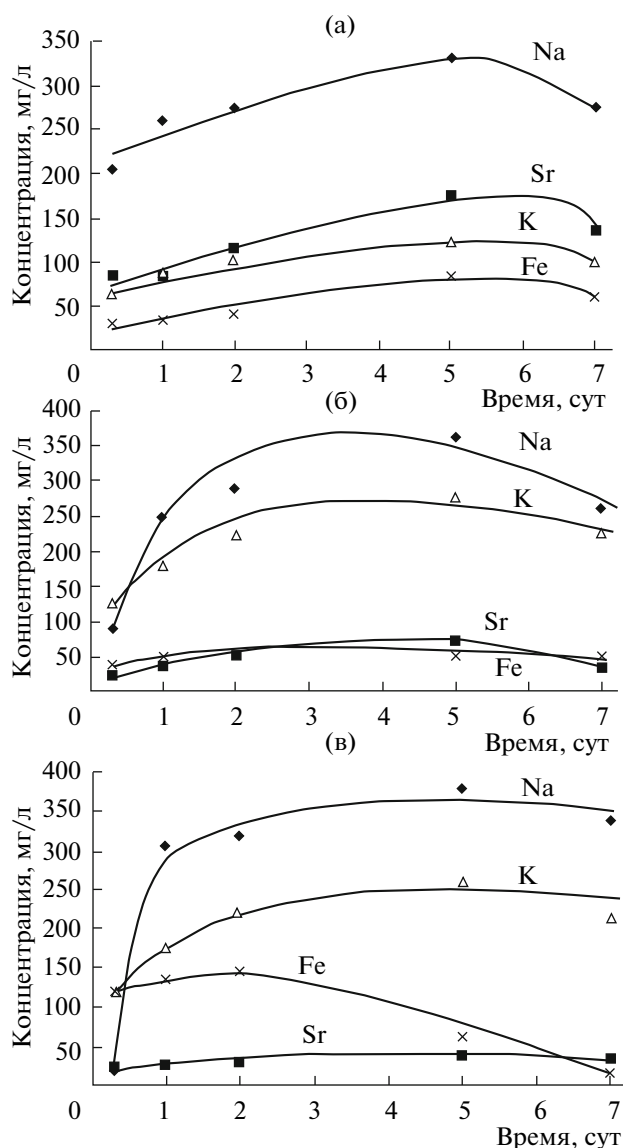


Рис. 4. Кинетические кривые выщелачивания фенита (а), пироксенита (б), и ийолита (в) при рН 1.5, Т : Ж = 1 : 10.

нитом (табл. 6, рис. 4) продемонстрировали, что в области рН 6.8–9.3 повышение концентрации Sr^{+2} в растворе после 2 сут контакта связано с выщелачиванием его из фенита и пироксенита. Выщелачивание Sr^{+2} наблюдается из пироксенита и фенита в течение всего периода наблюдений. Повышение концентрации Sr^{+2} имеет тот же характер, что и при взаимодействии с отвальными хвостами.

Выщелачивание Sr^{+2} и Fe^{+2} из всех исследуемых составляющих отвальных пород не зависит от времени контакта даже в сильнощелочной среде (рис. 4).

Сопоставление результатов экспериментальных исследований с данными гидрохимической съемки позволяют констатировать следующее.

Таблица 6. Кинетика выщелачивания из минералов отвальных пород Ковдорского ГОК

Катион, перешедший в раствор	Концентрация катионов, перешедших в раствор, мг дм ⁻³ , при различном времени контакта с водой и рН													
	ийолит					пироксенит					фенит			
рН	1.50	2.22	3.13	5.96	9.27	10.65	11.90	1.50	2.22	3.13	5.96	9.27	10.65	11.90
	Время контакта 7 ч													
Mn ⁺²	1.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ⁺²	105.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	38.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ⁺	258.0	38.0	7.4	5.0	7.6	20.0	206.0	204.0	30.0	7.4	7.2	8.9	19.8	228.0
K ⁺	122.0	14.0	6.5	3.9	4.7	5.5	4.0	126.0	20.0	6.5	4.7	4.7	3.3	4.0
Sr ⁺²	20.0	10.0	1.4	0.5	0.5	0.5	0.5	22.0	10.0	1.7	0.6	0.5	0.6	0.5
	Время контакта 1 сут													
Mn ⁺²	1.8	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ⁺²	135.0	22.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ⁺	312.0	26.0	8.9	5.6	8.3	20.0	166.0	250.0	18.0	8.8	7.6	8.9	19.0	200.0
K ⁺	170.0	20.0	9.5	7.4	9.4	10.5	8.0	18.6	24.0	13.8	10.5	7.0	8.0	10.0
Sr ⁺²	20.0	10.0	1.4	0.5	0.7	0.7	0.5	30.0	12.0	1.8	0.7	0.7	0.6	0.5
	Время контакта 2 сут													
Mn ⁺²	3.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ⁺²	140.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ⁺	312.0	50.0	12.3	7.1	10.2	21.0	234.0	286.0	26.0	11.7	10.5	12.3	21.0	160.0
K ⁺	216.0	50.0	13.9	6.2	8.2	10.3	10.0	22.8	34.0	14.8	10.3	11.1	8.0	10.0
Sr ⁺²	32.0	12.0	1.5	0.6	0.6	0.7	0.7	40.0	12.0	1.8	0.8	0.9	0.6	0.5
	Время контакта 5 сут													
Mn ⁺²	2.4	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ⁺²	52.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	44.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ⁺	380.0	50.0	11.7	9.3	11.8	21.0	294.0	362.0	22.0	11.0	9.5	11.7	20.5	314.0
K ⁺	258.0	46.0	13.1	8.4	11.1	10.9	20.0	27.6	50.0	14.3	10.8	11.9	13.7	20.0
Sr ⁺²	40.0	12.0	1.5	0.6	0.8	0.6	0.3	68.0	12.0	1.7	0.9	0.9	0.7	0.5
	Время контакта 7 сут													
Mn ⁺²	2.5	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ⁺²	14.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	42.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ⁺	284.0	36.0	17.0	15.4	17.0	28.3	294.0	254.0	30.0	14.0	14.0	14.8	21.3	178.0
K ⁺	204.0	30.0	18.5	10.5	13.4	16.0	10.0	22.8	34.0	20.3	17.4	22.3	13.2	14.0
Sr ⁺²	32.0	12.0	1.5	0.5	0.6	0.6	0.5	44.0	12.0	1.7	1.0	1.0	0.7	0.5

Контакт воды с телом дамбы приводит к росту концентраций Mn^{+2} (в 5 раз). Состав пород, слагающих дамбу, приводит к переходу Mn^{+2} в растворенное состояние. Поведение Mn^{+2} можно объяснить высоким содержанием торфа в составе грунта плотины, что приводит к снижению рН и, соответственно, переходу Mn^{+2} из взвесей в ионную форму.

Различное качество фильтрационных вод в точках 1 и 2 свидетельствует о наличии процессов выщелачивания на заболоченном участке, о поглощении (связывании) биогенных элементов и ионов металлов. После второго поля фильтрации в русле р. Можель (выпуск 6) минерализация воды возрастает и сравнивается по этому показателю с водой в пруде-отстойнике хвостохранилища, из которого осуществляется забор оборотной воды. На фоне увеличения общей минерализации воды наблюдается увеличение рН до 8,5, увеличение содержания натрия, калия, гидрокарбонатного иона при одновременном уменьшении содержания кальция, магния, хлора, алюминия, Fe^{+2} , Mn^{+2} (в 14 раз), Sr^{+2} (в 2 раза). Снижение концентрации Mn^{+2} и Sr^{+2} , по результатам исследований гидрологов [1], обусловлено разбавлением стока за счет притока подземных вод в р. Можель.

ВЫВОДЫ

По результатам экспериментов можно заключить, что взаимодействие отвальных пород с оборотной водой обогатительного комплекса не сопровождается увеличением концентрации в жидкой фазе Fe^{+2} , Mn^{+2} и Sr^{+2} . Это связано с тем, что вода в результате предыдущих технологических операций находится в состоянии гидролитического равновесия с перерабатываемыми рудами. Основной фактор, влияющий на растворимость минеральных фаз, — рН контактного раствора. Переход Mn^{+2} наблюдается при высокой кислотности раствора. Основным источником поступления Sr^{+2} в раствор — фенит и пироксенит. Mn^{+2} выщелачивается также в основном из фенита (табл. 6).

Минералы хвостохранилища, расположенные по откосам и в нижних слоях, взаимодействуют со слабоминерализованными водами — атмосферными осадками и грунтовыми водами, имеющими слабую минерализацию и относящимся к карбонатно-натриевому типу.

Очевидно, что взаимодействие отвальных пород с атмосферными осадками, имеющими рН < 5,0, или с породами, приводящими к изменению рН контактных растворов в кислую область (например, торф), будет сопровождаться увеличением концен-

трации ионных форм Mn^{+2} , Fe^{+2} , Sr^{+2} и SO_4^{-2} . Подтверждением этого служат выполненные анализы технологических стоков хвостохранилища до и после прохождения их через дамбу (табл. 4). Концентрация ионной формы Mn^{+2} после прохождения через дамбу увеличилась с 0,890 до 2,060 мг/л.

В силу высокой токсичности Mn^{+2} и Sr^{+2} и трудности реализации экономически оправданного способа очистки достижение концентраций ниже уровня ПДК представляется наиболее важной задачей.

Полученные результаты позволяют рекомендовать проведение технических мероприятий, направленных на стабилизацию рН сбрасываемых стоков в области от 6 до 8 единиц. Этого возможно достичь за счет создания геохимических барьеров, выполненных из материала, подвергнутого специальной обработке [4]. Фильтрация сточных вод через такой геохимический барьер, с одной стороны, приведет к подщелачиванию воды до рН 7–8,5 и переходу Mn^{+2} и Sr^{+2} из ионной формы во взвешенную, а с другой — снизит концентрацию взвесей за счет осаждения их в теле дамбы, что существенно снизит содержание химических элементов в природной воде, так как при попадании взвесей в природные водоемы, водосбор которых приурочен к болотной местности, будет наблюдаться вымывание Mn^{+2} и Sr^{+2} из взвесей и переход их в растворимое состояние. Для повышения эффективности геохимического барьера за счет снижения концентрации взвесей целесообразно совместное применение коагуляции и флокуляции [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
2. *Вейцер Ю.И., Мици Д.М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. 200 с.
3. Закономерности процессов насыщения и осушения водоносных горизонтов. Обзор Мингео. М., 1983. 173 с.
4. *Зосин А.П., Кошкина Л.Б., Приймак Т.И.* Адсорбционно-активные минералы для промышленной экологии. Апатиты: Кольск. НЦ РАН, 1991. 112 с.
5. *Калабин Г.В., Зосин А.П., Федоренко Ю.В. и др.* Моделирование процессов выщелачивания техногенных месторождений под воздействием антропогенных осадков и оценка их экологической опасности. Апатиты: ИППЭС Кольск. НЦ РАН, 1998. Т. 2. 61 с.
6. Ресурсы поверхностных вод СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. Т. 1. 316 с.