

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 556.388

ОЦЕНКА КИСЛОТНОГО ДРЕНАЖА НА РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

© 2015 г. Б. Н. Рыженко*, Т. П. Белова**, А. Е. Рябенко***, Е. В. Черкасова*

*Институт геохимии и аналитической химии им.В.И. Вернадского РАН,
ул.Косыгина, 19, Москва, 119991Россия. E-mail: ryzhenko@geokhi.ru

**Научно-исследовательский геотехнологический Центр (НИГТЦ) ДВО РАН,
Северо-Восточное шоссе, 30, Петропавловск-Камчатский, 683002 Россия.

E-mail: belova@kscnet.ru

***ЗАО “ШАНЭКО”, ул. Москворечье, 4, к. 3, Москва, 115522 Россия.

E-mail: shaneco.group@shaneco.ru

Поступила в редакцию 10.06.2014 г.

После исправления 1.12.2014 г.

Используя физико-химическое компьютерное моделирование систем вода–порода–газы (опирающееся на выводы фундаментальной геохимии о параметрах формирования химического состава природных вод), на примере одного из золоторудных месторождений показано, что опасность загрязнения природных вод представляют участки рудовмещающей породы, находящиеся в режиме смены пассивного и активного водообмена. Во время пассивного водообмена происходит накопление продуктов окисления сульфидов. При активном водообмене эти вещества вымываются из породы, создавая кислотные стоки. Очистка кислотных стоков более эффективна при поддержании реакционной смеси в восстановительных – слабощелочных условиях.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, геоэкология, кислотный дренаж, рудные месторождения.

ВВЕДЕНИЕ

Экологические риски, связанные кислотным дренажом на сульфидсодержащих рудных месторождениях, можно оценить, опираясь на закономерности фундаментальной науки. Для прогноза протекания гидрогеохимических процессов, формирующих состав подземных вод и поверхностных водных объектов, дренажных вод отвалов пород и отходов обогащения авторы предлагают использовать физико-химическое компьютерное моделирование систем вода–порода–газы, которое опирается на выводы исследований С.Р. Крайнова и сотрудников [2]. Формирование химического состава вод определяется физико-химическими параметрами, главные из которых: открытость – закрытость системы вода–порода–газы относительно CO_2 и O_2 ; отношение между взаимодействующими массами пород и подземных вод (R/W); петрохимический тип пород, особенно формы нахождения химических элементов в породах; температура – давление существования системы.

В системе вода–порода–газ сосуществуют водный и газовый растворы и минеральная ассоциация первичных (и вторичных) минералов.

Опираясь на методы химической термодинамики и используя разработанные компьютерные программы, несложно оценить равновесное состояние такой системы и определить pH, Eh, концентрации и формы существования компонентов в водном растворе, минеральные ассоциации при заданных температуре, давлении, балансе масс инертных и летучести (парциальном давлении) вполне подвижных компонентов [1].

Предлагаемая авторами технология оценки кислотного дренажа на рудных месторождениях включает: а) лабораторные опыты по выщелачиванию образцов исследуемых пород месторождения и б) компьютерное моделирование системы вода–порода–газы. Рассмотрим конкретный пример одного из золоторудных месторождений.

МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Лабораторное выщелачивание макро- и микроэлементов из образцов рудовмещающих пород выполнено в НИГТЦ ДВО РАН. Для эксперимен-

Таблица 1. Усредненный состав образцов пород, использованных для лабораторного и модельного исследования

Макрокомпоненты (мас.%)	Проба I	Проба II
SiO ₂	66.8	88.4
Al ₂ O ₃	15.7	1.94
Fe ₂ O ₃	3.73	5.52
FeO	–	0.16
CaO	0.141	0.128
MgO	1.51	0.236
Na ₂ O	0.732	0.539
K ₂ O	5.78	0.227
P ₂ O ₅	0.0566	0.0998
Микрокомпоненты (10 ⁻⁴ мас.%)		
As	23	150
Ba	1000	50
Cd	5	–
Cl	3300	–
Co	8	6
Cu	31	150
Cr	126	40
Hg	0.1	–
Mn	280	140
Li	46	–
Ni	22	–
Pb	90	600
S	300	100
Se	1	1
Sr	138	20
Ti	3300	–
V	93	54
Zn	126	91
Zr	155	110

тального моделирования использованы образцы, отобранные из отвала рудовмещающей породы (проба I) и окисленная руда (проба II) месторождения. Эксперименты проведены в статических условиях в двух параллельных реакторах. Реактор представлял собой пластиковый стакан объемом 2 л, диаметром 140 мм. Исследования проводили по следующей схеме: 500 г твердого образца с размерами частиц менее 5 мм (без отсева) заливали 500 мл (рН = 5.83) дистиллированной водой, закрывали крышками и интенсивно перемешивали в течение 10 мин, после чего оставляли на сутки при комнатной температуре (20±2 °С) для осветления. Через сутки отделение воды от породы проводили методом декантации, фильтровали через фильтры “синяя лента”, в фильтрах оперативно определяли рН, сульфат-ионы, сульфид-ионы, содержание макро- и микрокомпонентов. Часть фильтрата дополнительно пропуска-

ли через мембранный фильтр с размерами пор 0.05 мкм с использованием водоструйного насоса для установления роли коллоидных частиц. Реакторы, содержащие увлажненную твердую фазу, накрывали фильтровальной бумагой, оставляли на неделю, что обеспечивало доступ воздуха и предотвращало испарение влаги. Всего проведено 8 недельных циклов.

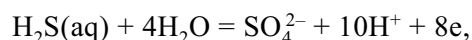
В образцах пород, использованных для лабораторного исследования, определены макро- и микрокомпоненты, минеральный состав и площадь поверхности методом БЭТ. Состав проб I и II представлен в табл. 1. Как видно, пробы I и II существенно различаются только по содержанию SiO₂ и Al₂O₃. Водные растворы (продукты взаимодействия вода–порода) анализировали на содержание макро- и микрокомпонентов.

Во время эксперимента отмечено скачкообразное уменьшение рН на 36 сут эксперимента: ΔрН = 0.9 ед. рН, затем наблюдалась стабилизация значений. Необходимо отметить, что за 50 сут эксперимента снижение рН составило 1.44 ± 0.13 ед. рН.

ПРОГНОЗ СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЛАБОРАТОРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

При определении сульфат-ионов установлено плавное снижение концентрации от 52.3 до 28.7 мк · л⁻¹ в 1-й параллельной пробе и от 45.3 до 29.6 мк · л⁻¹ во второй пробе. В нескольких пробах обнаружено присутствие сульфид-ионов в количестве 0.09 и 0.092 мк · л⁻¹. Совместно с данными по содержанию сульфатов и величине рН это позволило установить Eh состояние в изучаемой системе проба I–вода. На 22-е сутки (в мг · л⁻¹): SO₄ (39.2+31.7)/2 = 35.4, H₂S – 0.092; на 29 сутки: SO₄ (38.3+34.9)/2 = 36.6, H₂S – 0.09.

Согласно уравнению окислительно-восстановительной реакции:



$$\text{Eh}(\text{V}) = 0.301 + 0.0074 \cdot \lg \left\{ \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right\} - 0.074\text{pH} = -0.080\text{V} \quad (\text{при } \text{pH}=5.4). \quad (1)$$

Согласно Eh-pH диаграммам, точка (Eh = -0.080V, pH = 5.4) находится в поле устойчивости сульфидов, вблизи границы сульфид(тв)/катион(aq) для части элементов (Co, Fe, Ni, Cu, Mn, Pb, Zn). Следовательно, можно утверждать, что возрастание концентрации этих элементов в водной фазе при выщелачивании проб породы

обусловлено растворением их сульфидов. При этом первые недели окислительное растворение сульфидов происходит при окислительно-восстановительных условиях, отдаленных от таковых на поверхности. Этим объясняется сложная временная зависимость концентраций микрокомпонентов, установленная при выщелачивании проб в лабораторных опытах. В целом содержания (в $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$) таких элементов, как As, Cr, Ti, V, составляют < 2.0 ; Zr – < 0.2 ; P – $< 80-40$; содержание Mo – < 0.2 в 1–4-ю неделю, < 0.1 в 5–6-ю неделю, на 7-й неделе эксперимента содержание его повышается до 0.94, затем падает до 0.51. Во всех образцах содержание ртути менее пределов определений – $0.1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$.

По мнению сотрудников НГТЦ ДВО РАН, все химические элементы исследованной пробы I (рудовмещающая порода), выщелоченные водой при Т:Ж = 1, можно разделить на три группы: а) элементы, концентрация которых не превышает ПДК_{рх}, – мышьяк, барий, бериллий, хром, молибден, свинец, стронций, титан, ванадий, цирконий; б) элементы, концентрация которых превышает ПДК_{рх} [3] в каждом цикле исследований (в скобках максимальное превышение ПДК_{рх}) – марганец (в 69 раз), никель (в 4.2 раза), цинк (в 32 раза), селен (в 9 раз); в) элементы, для которых превышение ПДК_{рх} установлено лишь в некоторых пробах, – алюминий (в 3-х пробах, максимально в 1.6 раза), кадмий (в 3-х пробах, максимально в 1.4 раза), кобальт (в 2-х пробах, максимально в 1.1 раза), железо (в 4-х пробах, максимально в 2.8 раза).

Результаты экспериментов по выщелачиванию пробы II (окисленная порода) принципиально не отличаются от результатов выщелачивания пробы I. Но ввиду более низкого содержания сульфидной серы фильтраты пробы II содержат сульфатов практически пропорционально меньше.

По мнению авторов, результаты для проб I и II позволяют оценить масштабы кислотного выщелачивания SO_4 (серной кислоты) из рудной породы, содержащей 0.1% и 0.3% S. Измерения в 1–15-е сут выпадают из общей закономерности и, очевидно, обусловлены реакцией пылевидной части пробы. Результаты этих измерений изъяты ($\approx 50 \text{ мг}$) из рассмотрения суммарного содержания серы в пробах. Усредненная концентрация сульфата (серной кислоты), выщелачиваемого в последующие 15–50 сут, составляет, соответственно, $1.6 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$ ($1.9 \times 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и $5.4 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$ ($6.3 \times 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) для проб II и I. Поскольку в опытах Т:Ж=1, то поток

сульфатов составляет $\approx 2 \times 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ от 1 кг образца с 0.1% S.

Как видно из рассмотрения экспериментальных данных, выщелачивание продуктов окисления сульфидов (SO_4 серной кислоты) зависит от времени. Очевидно, что скорость процесса зависит от площади поверхности растворяющихся фаз, которая уменьшается со временем пропорционально сокращению их массы.

В результате обработки экспериментальных измерений стандартным методом конечных разностей в интервале 15–50 недель получены следующие зависимости:

$$\text{для породы с } 0.1\% \text{ S} \quad \text{SO}_4(\text{мг}) = 950 \times \exp(-0.0018 \times t - 0.000020 \times t^2), \quad (2)$$

$$\text{для породы с } 0.3\% \text{ S} \quad \text{SO}_4(\text{мг}) = 2950 \times \exp(-0.0018 \times t - 0.000043 \times t^2). \quad (3)$$

По смыслу в этих уравнениях первый коэффициент – скорость процесса, второй – изменение скорости со временем (ускорение). Более высокое значение ускорения в уравнении (2), вероятно, обусловлено присутствием пылевидных частиц сульфидов.

В табл. 2 представлены экспериментально измеренные и рассчитанные массы сульфата (серной кислоты), которые перешли в водную фазу в результате окислительного растворения сульфидов в системе порода–вода с содержанием сульфидной серы 0.1 % и 0.3 % при Т:Ж = 1.

Таким образом, *масса выщелачиваемого сульфата (серной кислоты) тем больше, чем выше содержание сульфидной серы в породе, но интенсивность выщелачивания (%) не зависит от содержания серы в породе.* Эту закономерность, но с осторожностью, можно распространить на породы с более высоким содержанием сульфидной серы для систем порода–вода при Т:Ж = 1.

Поскольку экспериментальные данные для пробы I (0.3%S) содержат больше точек без пылевидных частиц сульфидов, то для прогноза выщелачивания сульфидной серы из породы использовано уравнение (4), согласно которому полное выщелачивание SO_4 (серной кислоты) из образцов породы должно произойти за несколько лет.

Представленный выше прогноз выщелачивания серы может служить основой для прогноза выщелачивания нормируемых компонентов, поскольку сульфатные комплексы металлов – основная

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных масс сульфата, выщелоченного из проб I и II

Время	сутки						годы			
	15	22	29	36	43	50	1	5	10	30
Опыты с породой, содержащей 0.1% S										
Эксперимент, мг	58	70	82	93	103	112	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Расчет (мг) по уравнению (2), прогноз	29	46	64	83	105	124				
% выщелачивания	3	5	7	9	11	13	30	100	–	–
Опыты с породой, содержащей 0.3% S										
Эксперимент, мг	84	120	156	191	222	251	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Расчет (мг) по уравнению (3), прогноз	83	121	159	201	252	283	860	2950		
% выщелачивания	3	4	5	7	8	10	30	100	–	–

форма их миграции, что следует из прочности констант сульфатных комплексов с металлами и высокой концентрации иона SO_4^{2-} сравнительно с другими лигандами (хлор, фтор, бикарбонат). Такой вывод следует из принципов равновесной термодинамики, пригодность которых для объяснения гидрогеохимических процессов показана в [1, 2].

ПРОГНОЗ СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД МОДЕЛИРОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ВОДА–ПОРОДА–ГАЗЫ

Используя программные комплексы HCh, авторы выполнили моделирование равновесного состояния системы вода–порода–газы состава H-O-K-Na-Li-Ca-Mg-Fe-Mn-Al-Si-Ti-P-C-Cl-F-C-S-N-As-Ba-Be-Cd-Co-Cr-Cu-Mo-Ni-Pb-Se-Sr-V-W-Zn-Zr, которая описывает изучаемое золоторудное месторождение. В описание рассматриваемой системы включены 125 потенциальных твердых фаз и 190 простых и комплексных частиц в водном растворе, 2 газа (O_2 и CO_2). Сорбенты рассматривались как идеальные твердые растворы компонентов с экспериментально определенными константами сорбции.

Напомним, что основные физико-химические факторы, определяющие формирование химического состава природных вод: отношение масс прореагировавших породы и воды (R/W); открытость – закрытость системы вода–порода относительно газов атмосферы; химический (и минеральный) состав породы, особенно по летучим элементам; температура–давление существования системы.

Варьируя такими характеристиками системы вода–порода–газ, как отношение масс прореагировавших породы и воды (R/W) и парциальное давление O_2 (Eh системы), установлено, что отношение $R/W = 0.0003$ есть величина водообмена, при которой на 22–29 сут фильтрат лабораторных опытов имел $Eh = -0.080V$, $pH = 5.40$ и концентрацию сульфата $30 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. При этом модельный микроэлементный состав водной фазы ($\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$) следующий: Al 0.009, As 0.08, Ba 70, Cd 1.6, Co 2, Cr 0.1, Cu 0.004, Fe $2 \cdot 10^3$, Mn 90, Mo 0.2, Ni 7, Pb 30, Se 0.3, Sr 44, Ti 5, V 30, Zn 40, Zr 80. Эти концентрации микрокомпонентов, кроме железа, в пределах порядка величины соответствуют аналитически установленным в лабораторном эксперименте. Возможная причина несоответствия в окислении железа фильтрата в его окислении до выполнения анализа. Моделирование системы проба II – вода не внесло принципиальных изменений в полученные выводы.

Прогноз состава водной фазы системы вода–порода по данным лабораторного выщелачивания (50 сут) на срок до 30 лет представляется возможным лишь при знании численных значений указанных выше основных физико-химических факторов, определяющих формирование химического состава водной фазы. Обратимся к их рассмотрению.

Система вода–порода открыта к атмосфере, кислород которой определяет окислительно-восстановительное состояние системы; дополнительно была исследована и показана несущественность влияния парциального давления CO_2 в рамках 10^{-4} – 10^{-2} бар. Температура–давление на поверхности известны для района месторождения. Хи-

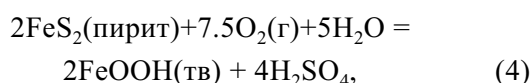
мический состав пород (проб отвала рудовмещающей породы и проб окисленных руд) определен и в целом соответствует вулканическим породам основного состава.

*О величине R/W,
которая характеризует водообмен*

Во-первых, как показано выше, лабораторное выщелачивание рудовмещающей породы (проба I) при физическом соотношении масс порода:вода (Т:Ж) = 1 создает состав водного раствора, близкий к таковому при моделировании с R/W = 0003. Во-вторых, моделирование химического состава системы “стандартный (справочный) состав андезита–вода–CO₂–O₂” показывает, что при R/W ≈ 0.0001 модельный состав (по макрокомпонентам) водной фазы близок к составу подземных вод, установленному по скважинам.

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

При складировании отвалов в условиях земной поверхности сульфидная сера породы окисляется до серной кислоты по суммарному уравнению реакции:



со скоростью $\approx 5 \times 10^{-10}$ моль · см⁻² · с⁻¹; окисление существенно замедляется при снижении парциального давления кислорода и без пленки воды на поверхности кристалла; бактериальные процессы ускоряют окисление. Кислые воды (кислотный дренаж) возникают благодаря тому, что скорость образования серной кислоты на 6–8 порядков больше, чем скорости растворения (и гидролиза) алюмосиликатов, вмещающих сульфиды. При наличии в составе пород карбонатов, скорости растворения (и гидролиза) которых превышают скорость окислительного растворения сульфидов, кислые воды нейтрализуются частично или полностью непосредственно в породе.

Авторы не располагают определенной информацией: а) о физическом соотношении масс порода/вода в отвалах, б) об окислительно-восстановительном и кислотно-основном состоянии (Eh-pH) внутри них, в) о времени фильтрации и массе дождевой воды, прошедшей через различные участки отвалов. Поэтому моделирование процесса взаимодействия вода–порода в отвалах выполняли с различными величинами R/W (от 0.00001 до 3) и при различных парциальных давлениях O₂, поскольку Eh-pH состояние и состав

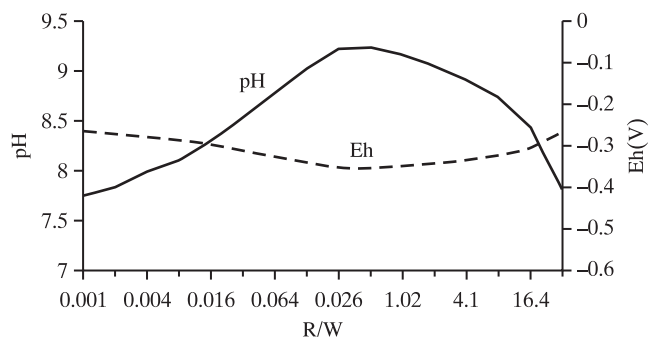


Рис. 1. Зависимость pH и Eh водной фазы системы вода – рудовмещающая порода – газы от R/W при P O₂ ≥ 10⁻⁷⁰ бар и P CO₂ = 10⁻³ бар.

водной фазы системы “порода–вода” однозначно определяется указанными параметрами и химическим составом породы. Рассмотрим несколько гипотетических (“крайних”) вариантов формирования состава водной фазы системы вода – рудовмещающие породы (проба I) – атмосфера.

1-й вариант. Изолированная от дождевых осадков часть системы вода – рудовмещающая порода с 0.3%-ной S термодинамически открыта относительно атмосферного O₂. Проникающий в межзерное пространство кислород начинает окисление сульфидной серы при P O₂ ≥ 10⁻⁷⁰ бар; серная кислота по мере образования нейтрализуется минералами породы: pH водной фазы остается выше нейтральной точки (в водной фазе накапливаются элементы растворяющихся минералов породы; их концентрация, в общем, тем значительнее, чем больше R/W) (рис. 1, табл. 3). В восстановительных условиях преобладает сульфидная сера, в окислительных – сульфатная. Соответственно, в восстановительной среде (lgP O₂ = -70), с ростом R/W, накапливаются элементы, не осаждающиеся в форме сульфидов (Ba, Li, P, V), а также As и Se. В окислительной среде (lgP O₂ = -10), с ростом R/W, накапливаются элементы, как образующие сульфиды (Cd, Co, Mo, Ni, Pb), так и не образующие их (P, Li, Cr, V). Если физическая изолированность такой системы будет нарушена, то накопившиеся химические элементы будут вынесены в подотвальные воды. Их концентрация будет зависеть от разбавления, но не может превышать равновесные значения, представленные в табл. 3.

2-й вариант. Изолированная от дождевых осадков часть системы вода – рудовмещающая порода с 0.3%-ной S термодинамически открыта относительно атмосферного O₂, но серная кислота образуется на 6–8 порядков быстрее, чем нейтрализуется алюмосиликатами; кислая водная фаза

Таблица 3. Равновесный состав водной фазы (мкг·л⁻¹) системы вода – рудовмещающая порода с 0.3%-ной S при восстановительных и окислительных условиях, R/W = 0.001–1, 25°C

Компоненты и показатели	ПДК _{рх} , мкг·л ⁻¹	lgP O ₂ = -70						lgP O ₂ = -10					
		R/W						R/W					
		0.001	0.004	0.016	0.064	0.256	1	0.001	0.004	0.016	0.064	0.256	1
Al	40	4.29E-02	5.47E-02	1.13E-01	3.53E-01	1.05E+00	9.71E-01	4.24E-02	5.28E-02	1.03E-01	3.26E-01	9.84E-01	8.84E-01
As	50	6.21E+00	6.92E+00	7.36E+00	2.95E+01	1.51E+03	4.31E+03	4.61E+00	1.39E+01	5.59E+01	4.84E+02	3.27E+03	5.53E+03
Ba	740	9.09E+02	3.64E+03	1.46E+04	1.83E+04	4.53E+04	1.40E+05	9.09E+02	1.30E+03	7.50E+02	3.65E+02	2.66E+02	9.30E+01
Ca	–	3.64E+01	2.29E+01	6.21E+00	1.11E+00	4.41E-01	5.09E-01	3.76E+01	2.48E+01	7.40E+00	1.25E+00	4.63E-01	5.73E-01
Cd	5	4.79E-07	2.79E-07	1.38E-07	5.00E-08	4.05E-08	7.66E-08	4.54E+00	1.82E+01	5.86E+01	2.28E+01	1.81E+01	2.00E+01
Co	10	5.46E+00	3.66E+00	1.83E+00	2.74E+00	2.62E+01	6.15E+01	5.46E+00	2.18E+01	8.73E+01	3.50E+02	1.40E+03	5.73E+03
Cr	50	1.46E-04	8.25E-05	4.20E-05	1.63E-05	8.88E-06	9.65E-06	1.14E+02	4.58E+02	1.84E+03	7.36E+03	2.95E+04	1.20E+05
Cu	1	1.79E-05	1.70E-05	1.70E-05	3.70E-05	2.08E-05	1.37E-05	1.77E+01	1.68E+01	1.63E+01	1.62E+01	1.61E+01	1.61E+01
Fe	100	7.87E-01	7.76E-01	7.03E-01	6.45E-01	6.34E-01	6.40E-01	7.61E-05	7.57E-05	7.65E-05	8.37E-05	1.07E-04	1.03E-04
K	–	2.21E+04	3.01E+04	1.50E+04	5.32E+03	2.22E+03	2.57E+03	2.25E+04	3.13E+04	1.65E+04	5.75E+03	2.35E+03	2.87E+03
Li	80	4.18E+01	1.67E+02	6.70E+02	2.68E+03	1.08E+04	4.40E+04	4.18E+01	1.67E+02	6.70E+02	2.68E+03	1.08E+04	4.39E+04
Mg	10	2.01E+03	8.06E+02	2.13E+02	3.30E+01	9.75E+00	1.19E+01	2.08E+03	8.73E+02	2.56E+02	3.77E+01	1.05E+01	1.41E+01
Mn	10	2.55E+02	5.30E+02	1.67E+02	5.36E+01	3.87E+01	4.01E+01	5.73E-03	2.25E-03	7.52E-04	2.23E-04	1.57E-04	1.66E-04
Mo	1	4.98E-15	1.71E-14	7.89E-14	4.16E-12	4.61E-09	2.33E-08	5.45E-01	2.18E+00	8.73E+00	3.49E+01	1.47E+02	5.73E+02
Na	–	4.95E+03	1.97E+04	7.91E+04	3.16E+05	1.27E+06	1.87E+06	4.95E+03	1.97E+04	7.91E+04	3.16E+05	1.27E+06	2.08E+06
Ni	10	8.73E-01	4.31E-01	2.29E-01	3.67E-01	3.56E+00	8.35E+00	2.00E+01	8.00E+01	3.20E+02	1.28E+03	5.15E+03	1.46E+04
P	14	2.24E+02	8.95E+02	3.56E+03	1.39E+04	5.32E+04	2.12E+05	2.25E+02	8.95E+02	3.55E+03	1.39E+04	5.29E+04	2.11E+05
Pb	6	2.66E-05	1.98E-05	1.41E-05	2.21E-05	2.01E-04	4.74E-04	8.20E+01	3.27E+02	3.42E+02	2.65E+02	2.42E+02	2.46E+02
ΣS	100	3.66E+00	1.01E+01	1.98E+01	8.28E+01	9.49E+01	4.01E+01	3.03E+02	6.34E+02	1.34E+03	3.97E+03	1.56E+04	6.35E+04
Se	2	9.08E-01	3.64E+00	1.45E+01	5.83E+01	2.35E+02	9.55E+02	9.08E-01	3.64E+00	1.45E+01	5.83E+01	2.35E+02	9.55E+02
SiO ₂	–	6.10E+03	6.17E+03	6.35E+03	7.10E+03	9.25E+03	9.00E+03	6.10E+03	6.17E+03	6.32E+03	7.01E+03	9.06E+03	8.74E+03
Sr	400	1.25E+02	3.52E+02	9.47E+01	1.49E+01	4.29E+00	5.39E+00	1.26E+02	3.83E+02	1.13E+02	1.73E+01	4.70E+00	6.65E+00
Ti	60	4.79E+00	4.79E+00	4.79E+00	4.78E+00	4.78E+00	4.77E+00	4.79E+00	4.79E+00	4.79E+00	4.78E+00	4.78E+00	4.77E+00
V	1	3.18E-03	5.99E-03	1.90E-02	1.62E-01	1.59E+00	1.47E+00	8.47E+00	3.38E+02	1.35E+03	5.42E+03	2.18E+04	8.89E+04
Zn	10	1.05E-03	5.79E-04	2.80E-04	2.04E-04	1.19E-03	2.87E-03	1.15E+02	4.58E+02	1.74E+03	8.05E+02	5.73E+02	6.06E+02
Zr	70	1.51E-07	1.50E-07	1.50E-07	1.44E-07	1.39E-07	1.39E-07	3.31E-06	2.31E-06	1.22E-06	4.52E-07	2.38E-07	5.64E-07
I	0.001	0.001	0.002	0.004	0.015	0.061	0.097	0.001	0.002	0.004	0.015	0.061	0.108
pH	7.758	7.992	8.304	8.782	9.219	9.17	9.17	7.751	7.975	8.264	8.748	9.192	9.126
Eh (V)	-0.265	-0.279	-0.298	-0.326	-0.352	-0.349	-0.349	0.622	0.609	0.592	0.563	0.537	0.541

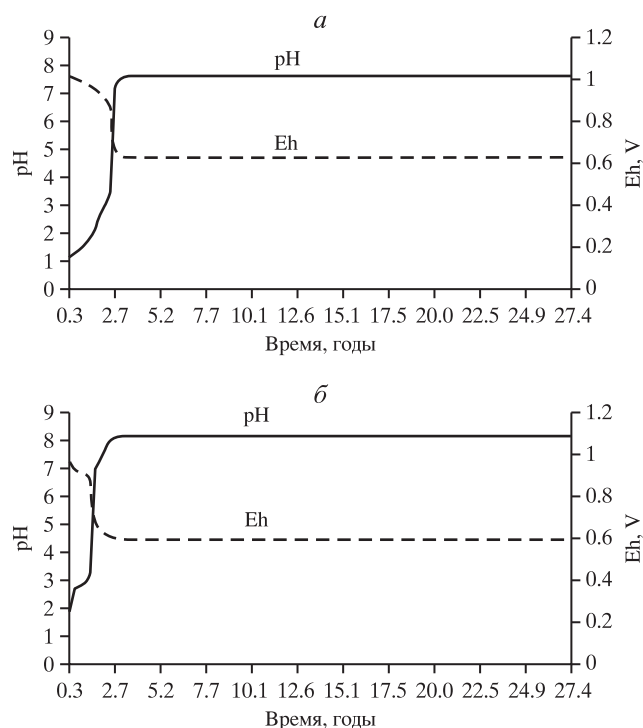


Рис. 2. Зависимость pH и Eh водной фазы системы вода – рудовмещающая порода – газы от времени взаимодействия при R/W: а – 0.0003, б – 0.01; при $P_{O_2} = 10^{-1}$ бар и $P_{CO_2} = 10^{-3}$ бар.

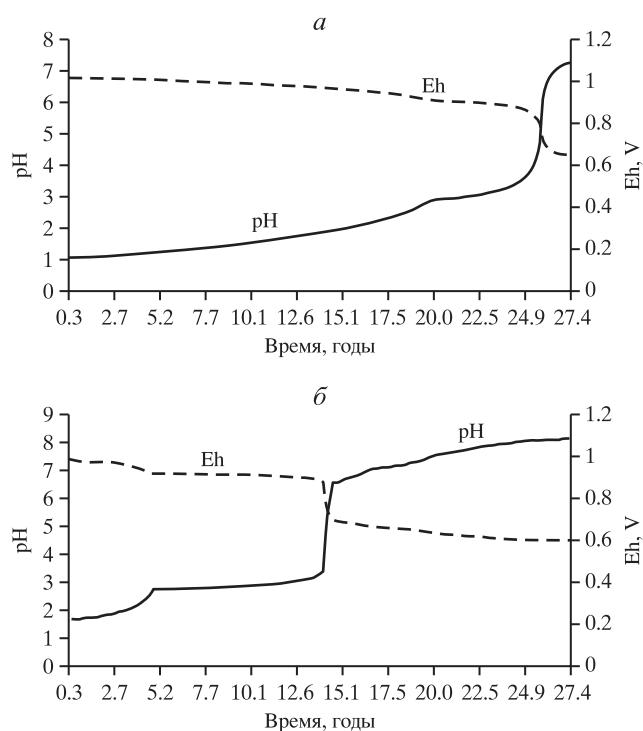


Рис. 3. Зависимость pH и Eh водной фазы системы вода – рудовмещающая порода – газы от времени взаимодействия при R/W: а – 0.0003, б – 0.01; при $P_{O_2} = 10^{-1}$ бар и $P_{CO_2} = 10^{-3}$ бар с учетом скорости выщелачивания сульфата (согласно уравнению 3).

будет нейтрализована тем скорее (рис. 2), чем больше отношение масс породы и водного раствора кислоты (R/W). Как видно (табл. 4), смена кислых pH на нейтральные приводит к снижению концентрации Al, Fe, Mn, Zr более значительному и быстрому при R/W = 0.01, чем R/W = 0.0003; также в нейтральных средах наблюдается возрастание концентрации Se и особенно As, которые в этих условиях менее сорбируемы, чем при кислых pH. При нарушении физической изолированности такой системы накопившиеся химические элементы будут вынесены в подотвальные воды. Их концентрация будет зависеть от разбавления, но не может превышать равновесные значения, представленные в табл. 4.

3-й вариант. Система вода – рудовмещающая порода с 0.3%-ной S термодинамически открыта относительно атмосферного O_2 , но концентрация образующейся серной кислоты изменяется со временем согласно зависимости, установленной лабораторными опытами; кислые водные растворы нейтрализуются алюмосиликатами (рис. 3). При активном водообмене (R/W = 0.0003) величина pH сохраняется почти до полного вымывания серной кислоты. При умеренном водообмене (R/W = 0.01) нейтрализация наступает раньше. Такой представляется модель отвала, который состоит из смоченных водой обломков породы. Если предположить, что при взаимодействии пород отвала и дождевых осадков сохраняются соотношения масс реагирующих породы и воды (R/W = 0.0003 или 0.01), то изменяющийся со временем состав водного раствора будет соответствовать представленному в табл. 5. Одна часть нормируемых элементов поступит в водную фазу из сульфидов, подвергшихся окислительному растворению; другая – из алюмосиликатов, растворяющихся под действием серной кислоты. Чтобы нейтрализовать кислые стоки, будет достаточно 30 лет.

В сточные воды будут поступать продукты растворения вторичных и оставшихся первичных алюмосиликатов. Оценить их концентрации можно моделированием системы стандартный андезит – вода, открытой к газам атмосферы в условиях водообмена, соответствующего R/W \approx 0.0001 (величина R/W определена сравнением модельного состава водной фазы с составом вод из скважин). Получен следующий состав водной фазы ($mg \cdot l^{-1}$): Al ($2 \cdot 10^{-5}$), As ($5 \cdot 10^{-5}$), Ba (0.007), Be (0.0002), Cd ($2 \cdot 10^{-5}$), Co (0.001), Cr (0.006), Cu (0.004), F (0.03), Li (0.002), Mn ($3 \cdot 10^{-5}$), Mo (0.001), NO_3^- (0.054), Ni (0.006), PO_4 (0.0004), Pb (0.002), SO_4 (0.072), Sb ($2 \cdot 10^{-5}$), Se (0.0004), SiO_2 (2.0),

Таблица 4. Равновесный состав водной фазы (мкг·л⁻¹) системы вода – рудовмещающая порода с 0.3%-ной S при окислительных условиях, R/W = 0.0003 и 0.01; 25 °C

Компоненты и показатели	R/W=0.0003			R/W=0.01		
	ПДКрх	Время, годы			1.4	1.6
		2.5	2.7			
Al	40	2.19E+02	1.56E-02	1.32E+04	1.08E-02	
As	50	2.73E-05	6.70E-01	2.04E-05	3.76E-01	
Ba	740	4.37E+01	9.99E+01	9.09E+00	1.14E+01	
Ca	–	3.22E+02	3.23E+02	1.03E+04	1.97E+03	
Cd	5	1.60E+00	1.60E+00	5.12E+01	5.12E+01	
Co	10	1.92E+00	1.92E+00	6.15E+01	6.15E+01	
Cr	50	4.03E+01	4.03E+01	1.29E+03	1.29E+03	
Cu	1	9.91E+00	9.92E+00	3.17E+02	8.29E+01	
Fe	100	1.39E-01	8.17E-05	1.06E+00	9.05E-05	
Hg	0.5	3.21E-02	3.21E-02	1.02E+00	1.02E+00	
K	–	1.54E+04	1.53E+04	4.92E+05	1.38E+05	
Li	80	1.47E+01	1.47E+01	4.71E+02	4.71E+02	
Mg	–	2.92E+03	2.93E+03	9.33E+04	9.33E+04	
Mn	10	8.94E+01	5.30E-02	2.87E+03	2.76E-01	
Na	–	1.74E+03	1.74E+03	5.56E+04	5.57E+04	
Ni	10	7.04E+00	7.04E+00	2.25E+02	2.25E+02	
PO ₄	50	2.93E+02	2.93E+02	9.38E+03	7.61E+02	
Pb	6	2.89E+01	2.88E+01	9.21E+02	9.21E+02	
ΣS	–	1.74E+04	6.51E+03	3.30E+05	1.78E+05	
Se	2	3.65E-02	3.20E-01	2.87E-02	1.03E+01	
SiO ₂	–	6.01E+03	6.04E+03	6.01E+03	6.03E+03	
Sr	400	4.41E+01	4.42E+01	1.41E+03	1.41E+03	
Ti	80	4.79E+00	4.79E+00	4.78E+00	4.79E+00	
V	1	2.98E+01	2.98E+01	9.53E+02	9.52E+02	
Zn	10	4.03E+01	4.04E+01	1.29E+03	1.29E+03	
Zr	70	4.96E+01	7.25E-04	1.59E+03	4.10E-02	
pH		3.466	7.265	3.276	7.017	
Eh (V)		0.876	0.651	0.887	0.666	

Таблица 5. Равновесный состав водной фазы (мкг·л⁻¹) системы вода – рудовмещающая порода с 0.3%-ной S при окислительных условиях, R/W = 0.0003 и 0.01, 25 °C

Компоненты и показатели	R/W=0.0003				R/W=0.01		
	ПДКрх	Время, годы			14.0	14.2	15.1
		25.5	26.0	26.6			
Al	40	5.50E+00	4.48E-03	9.58E-03	5.21E+03	6.32E-03	6.29E-03
As	50	8.78E-05	2.68E-02	2.38E-01	2.68E-05	4.98E-03	9.51E-02
Ba	740	5.38E+01	6.30E+01	7.59E+01	9.18E+00	9.22E+00	9.88E+00
Ca	–	3.22E+02	3.22E+02	3.22E+02	1.01E+04	1.01E+04	5.32E+03
Cd	5	1.60E+00	1.60E+00	1.60E+00	4.99E+01	5.01E+01	5.00E+01
Co	10	1.92E+00	1.92E+00	1.92E+00	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01
Cr	50	4.03E+01	4.03E+01	4.03E+01	1.26E+03	1.26E+03	1.26E+03
Cu	1	9.92E+00	9.92E+00	9.92E+00	3.10E+02	3.10E+02	3.10E+02
Fe	100	2.35E-02	1.51E-04	8.96E-05	4.93E-01	5.13E-04	1.16E-04
Hg	0.5	3.20E-02	3.20E-02	3.20E-02	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
K	–	1.54E+04	1.54E+04	1.54E+04	4.79E+05	4.79E+05	3.37E+05

Таблица 5 (окончание)

Компоненты и показатели	R/W=0.0003				R/W=0.01		
	Время, годы						
	ПДК _{рх}	25.5	26.0	26.6	14.0	14.2	15.1
Li	80	1.47E+01	1.47E+01	1.47E+01	4.60E+02	4.60E+02	4.60E+02
Mg	40000	2.92E+03	2.92E+03	2.92E+03	9.13E+04	9.10E+04	9.13E+04
Mn	10	8.96E+01	3.90E+00	1.91E-01	2.80E+03	1.74E+02	1.70E+00
Na	–	1.74E+03	1.74E+03	1.74E+03	5.43E+04	5.43E+04	5.42E+04
Ni	10	7.04E+00	7.04E+00	7.04E+00	2.20E+02	2.20E+02	2.20E+02
PO ₄	50	2.93E+02	2.93E+02	2.93E+02	9.16E+03	9.16E+03	9.57E+02
Pb	6	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	9.02E+02	9.01E+02	9.00E+02
∑S	–	1.31E+04	1.07E+04	8.76E+03	3.18E+05	3.04E+05	2.49E+05
Se	2	1.87E-01	3.20E-01	3.20E-01	5.12E-02	9.95E+00	1.00E+01
SiO ₂	–	6.02E+03	6.02E+03	6.03E+03	6.01E+03	6.01E+03	6.02E+03
Sr	400	4.42E+01	4.42E+01	4.42E+01	1.38E+03	1.38E+03	1.38E+03
Ti	80	4.78E+00	4.78E+00	4.78E+00	4.78E+00	4.78E+00	4.78E+00
V	1	2.98E+01	2.98E+01	2.98E+01	9.31E+02	9.29E+02	9.31E+02
Zn	10	4.03E+01	4.03E+01	4.03E+01	1.26E+03	1.26E+03	1.26E+03
Zr	70	4.96E+01	8.61E-02	3.49E-03	1.55E+03	3.40E+01	3.03E-01
I		0.001	0.001	0.001	0.033	0.032	0.027
pH		3.992	6.334	6.988	3.406	5.648	6.641
Eh (V)		0.845	0.706	0.668	0.88	0.747	0.688

Sr (0.1), Ti ($1 \cdot 10^{-3}$), V (0.002), Zn (0.008); Fe, Sn, W, Zr $\leq 10^{-8}$, который будет формироваться по промытой породе в окислительной обстановке и который *содержит нормируемые элементы в концентрациях ниже, чем ПДК_{рх}*, за исключением Mn в локально восстановительной обстановке ($0.17 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$). Этот вывод снимает заботу об очистке сточных вод после окончания добычных работ и соответствует заключению исследователей района месторождения, что повышенные концентрации нормируемых элементов, наблюдаемые в настоящее время в поверхностных и шахтных водах месторождения, есть результат окисления рудных сульфидов (пирита и других).

ВЫВОДЫ

В заключение представим общую “картину” окислительного растворения сульфидов в породе. Кислород атмосферы проникает в смоченные водой участки породы, содержащие сульфиды, и окисляет сульфидную серу при невысоком парциальном давлении O₂ (отрицательные Eh) и pH, близком к нейтральной точке. Образующаяся серная кислота реагирует с минералами породы, понижает pH, как это видно из результатов моделирования и показано в опытах. Нормируемые компоненты из сульфидных и алюмосиликатных минералов переходят в водную фазу в зависимо-

сти от состава породы и величин pH и Eh, сложившихся в системе порода–вода на данный момент времени.

Основные выводы:

1. Реальную опасность загрязнения природных вод представляют участки мелкодробленой рудной породы, находящиеся в режиме смены пассивного и активного водообмена. Пассивный водообмен благоприятен накоплению продуктов окисления сульфидов. Активный водообмен – вымыванию продуктов окисления из породы и генерации кислотных стоков.

2. Период в 30 лет достаточен, чтобы окислить и выщелочить сульфидную серу из отвалов рудовмещающей породы. Водная фаза, образующаяся по истечении этого периода в отвалах, будет содержать нормируемые элементы в концентрациях, которые были до разработки месторождения.

3. Существует необходимость установки специальных очистных сооружений для улавливания следующих нормируемых микроэлементов (Mn, Pb, Zn, V, Se, Hg). Для очистки от нормируемых элементов благоприятна восстановительная, слабощелочная среда.

Авторы статьи выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку проекта № 14-05-91151, руководству фирмы “ШАНЭКО” и сотрудникам НИГТЦ ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992. 256 с.
2. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. 2-е изд. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
3. Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения”. 2010/ <http://docs.cntd.ru/document/902199367/>.

EVALUATION OF ACID DRAINAGE IN ORE DEPOSITS

B. N. Ryzhenko*, **T. P. Belova****, **A. E. Ryabenko*****, **E. V. Cherkasova***

**Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia. E-mail: ryzhenko@geokhi.ru*

***Research Geotechnology Center, Far East Division, Russian Academy of Sciences
Severo-Vostochnoe shosse 30, Petropavlovsk-Kamchatskii, 683002 Russia.*

E-mail: belova@kscnet.ru

****Shaneco JSC, ul. Moskvorechie 4, kor.3, Moscow, 115522 Russia.*

E-mail: shaneco.group@shaneco.ru

Chemical composition of drainage water in gold ore deposits is simulated using the technique based on the fundamental principles of modern hydrogeochemistry. It is shown that the groundwater pollution hazard is acute for any site of variable water exchange. Under passive water exchange, the products of sulfide oxidation are accumulated; whereas under active water exchange, the oxidation products are leached out to form acid drainage flows. Remediation of drainage water and neutralization of acid solutions are more effective under reduced conditions.

Keywords: *modeling, environment, acid drainage, ore deposits.*