

Целюк Д.И.¹, Целюк И.Н.² (1 — ГПКК «Красноярский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья», 2 — ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»)

ТЕХНОГЕННАЯ ЭМИССИЯ РТУТИ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПРИ ХРАНЕНИИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД

Статья посвящена актуальной проблеме размещения и хранения хвостов обогащения свинцово-цинковых руд. Проведенные исследования показывают, что в результате технологических операций в составе хвостов на промплоны поступают вещества первого класса опасности, одним из которых является ртуть. Концентрация техногенной ртути в хвостохранилищах длительного периода эксплуатации может достигать 80 т. Изучены формы нахождения металла в техногенных минеральных образованиях, проведен анализ миграционных свойств ртути, прослежены механизмы загрязнения поверхностных водотоков. Предложены рекомендации по совершенствованию системы экологического мониторинга и производственного контроля на объектах размещения техногенных отходов свинцово-цинкового минерального сырья. **Ключевые слова:** Новоангарский обогатительный комбинат, лежалые хвосты, вещественный состав, ртуть, загрязнение окружающей среды.

Tselyuk D.I.¹, Tselyuk I.N.² (1 — Krasnoyarsk Research Institute of Geology and Mineral Raw Materials, 2 — Siberian Federal University)

ANTHROPOGENIC RELEASES OF MERCURY INTO THE ENVIRONMENT DURING STORAGE OF TAILINGS FROM LEAD-ZINC ORES

The article is devoted to the actual problem of the placement and storage of tailings of lead-zinc ore dressing. Studies show that as a result of technological operations, hazardous substances in the tailings enter industrial waste storage facilities. Among hazardous substances, mercury is present. The concentration of technogenic mercury in tailings can reach 80 tons. The forms of metal occurrence in technogenic mineral formations were studied, the migration properties of mercury were analyzed, and pollution of surface watercourses was tracked. Recommendations on improving the system of environmental monitoring and production control at the facilities for the placement of industrial wastes of lead-zinc mineral raw materials are proposed. **Keywords:** Company Novoangarsk processing plant, ore tails, mineral composition, mercury, environment and natural resources research.

Ртуть широко распространена в качестве естественной примеси в рудном сырье цветных металлов. В большинстве своем ее содержания в колчеданно-полиметаллических рудах составляют от 0,1 до 20 г/т, а в стратиформно-цинковых достигают до 406 г/т [1, 4, 8]. Основная часть ртути от 23 до 7600 г/т заключена в зернах сфалеритов, особенно из стратиформных свинцово-цинковых месторождений. В меньших концентрациях ртуть характерна для блеклых руд, галенита, халькопирита, пирита.

При технологической переработке свинцово-цинковой руды до 27 % ртути от ее общего количества в составе хвостов обогащения складывается на спецнакопителях. Большая часть технологических хвостов подается в виде пульпы на хвостохранилища. В процессе ее разделения на твердую и жидкую фазы в границах каждого объекта формируются техногенные воды и массив фракционных техногенных отложений. Наличие значительных объемов ртути в хвостах обогащения, а также способность ее мигрировать из локализованных объектов в окружающую среду обуславливают высокую степень экологической опасности эксплуатируемых хвостохранилищ. Наиболее выраженному прессингу подвергаются природные водотоки, что связано с фильтрационными утечками техногенных вод из промнакопителей. Масштабы загрязнения могут быть довольно существенными.

Примером воздействия объектов такого типа на природную среду является хвостохранилище Новоангарского обогатительного комбината, расположенное в Мотыгинском районе Красноярского края, на левом берегу р. Ангара. Лежалые хвосты сформированы в результате переработки свинцово-цинковых руд Горевского месторождения. На 60–85 % рудное сырье состоит из сидерита, анкерита, кварца и кварц-хлоритовых обломков вмещающих пород. Главные рудные минералы — галенит и сфалерит, в сумме составляют 5–7 %. В меньшей степени — до 3 % присутствуют пирротин и пирит. В редких зернах отмечаются блеклые руды и халькопирит. Запасы месторождения оцениваются в 129 млн т. Содержание ртути в рудном сырье достигает от 3 до 10,05 г/т [6, 7]. Технологическое обогащение рудного сырья осуществляется по флотационной схеме получения свинцового и свинцово-цинкового концентратов. Согласно технологическому регламенту, при годовой работе предприятия из 2,5 млн т руды образуется 2,22 млн т хвостов обогащения [3]. За последние 10 лет Новоангарским обогатительным комбинатом переработано 24 млн т руды и образовано около 20 млн т технологических отходов.

Хвосты обогащения в виде пульпы по системе гидротранспорта подаются на хвостохранилище наливного типа (рис. 1). В ложе хвостохранилища уложен противотрационный экран из суглинки. Дамба обвалования, возведенная на левом борту

р. Картица, перекрывает водосборные площади двух ее малых левых притоков по периметру абсолютной отметки 142,0 м. В зависимости от уклона рельефа местности высота дамбы варьирует от 1–2 м до 10–15 м. Максимальные высоты сопряжены с русловыми врезами перекрываемых дамбой долин правых малых притоков р. Картица. Хвостохранилище вводилось в эксплуатацию поэтапно. Малые чаши первой и второй очереди находятся вблизи автодороги Широкий Лог — Мотыгино. Чаша третьей секции расположена южнее и образует с чашей четвертой секции единую разделительную дамбу. Воды природных водотоков, в долинах которых размещено хвостохранилище, пе-

рехватываются водоотводными канавами, по которым выводятся за пределы промнакопителя. По периметру ограждающей дамбы оборудована дренажная система сбора фильтрационного потока.

Хвосты Новоангарского обогатительного комбината представляют собой песчано-пылеватые отложения. Минеральный состав техногенных образований на 70 % состоит из кварца, кремнисто-хлоритовых обломков и сидерита. Содержание сульфидных минералов не превышает 7 %. Доля пирротина составляет 4 %, суммарное содержание галенита и сфалерита 1,5 %, пирита около 1%. В редких зернах встречается халькопирит и блеклые руды. Из вторичных минеральных образований доминируют гидроксиды железа и аморфные железисто-алюмосиликатные фазы, в сумме составляющие 20 %. В значительно меньшем количестве до 4 % присутствует кальцит и до 1 % комплекс минералов группы замещения сульфидов — англезит, смитсонит, церуссит. По химическому составу техногенные осадки относятся к кремнисто-железистому типу. Массовая доля SiO_2 достигает 43,4 %, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ — 30,9 %.

В меньших содержаниях присутствует Al_2O_3 — 1,65 %, CaO — 1,95 %, MnO — 1,32 % и S — 2,7 %.

Массив лежалых хвостов в хвостохранилище неоднороден. Техногенные осадки до глубины 3–5 м затронуты процессами гипергенеза и отличаются высокими содержаниями железа, марганца и кальция. Рудные минералы, сидерит и сульфиды в значительной степени окислены, часто преобразованы в бурые и ржаво-бурые землистые массы гидроксидов железа.

Воздействие атмосферных осадков и кислорода на массив техногенных хвостов ограничивается кровлей распространенного в нем техногенного водоносного горизонта. В нижних обводненных толщах техногенных хвостов продукты окисления минеральных форм встречаются значи-



Рис. 1. Хвостохранилище Новоангарского обогатительного комбината: а — рельеф и гидрография площадки строительства хвостохранилища; б — общий вид эксплуатируемого хвостохранилища; в — открытый дренажный канал; г — закрытый дренажный канал; д — выход техногенного фильтрата из хвостохранилища в правый приток р. Картица. Сек. — 1, 2, 3, 4 — обозначение рабочих секций и их номера

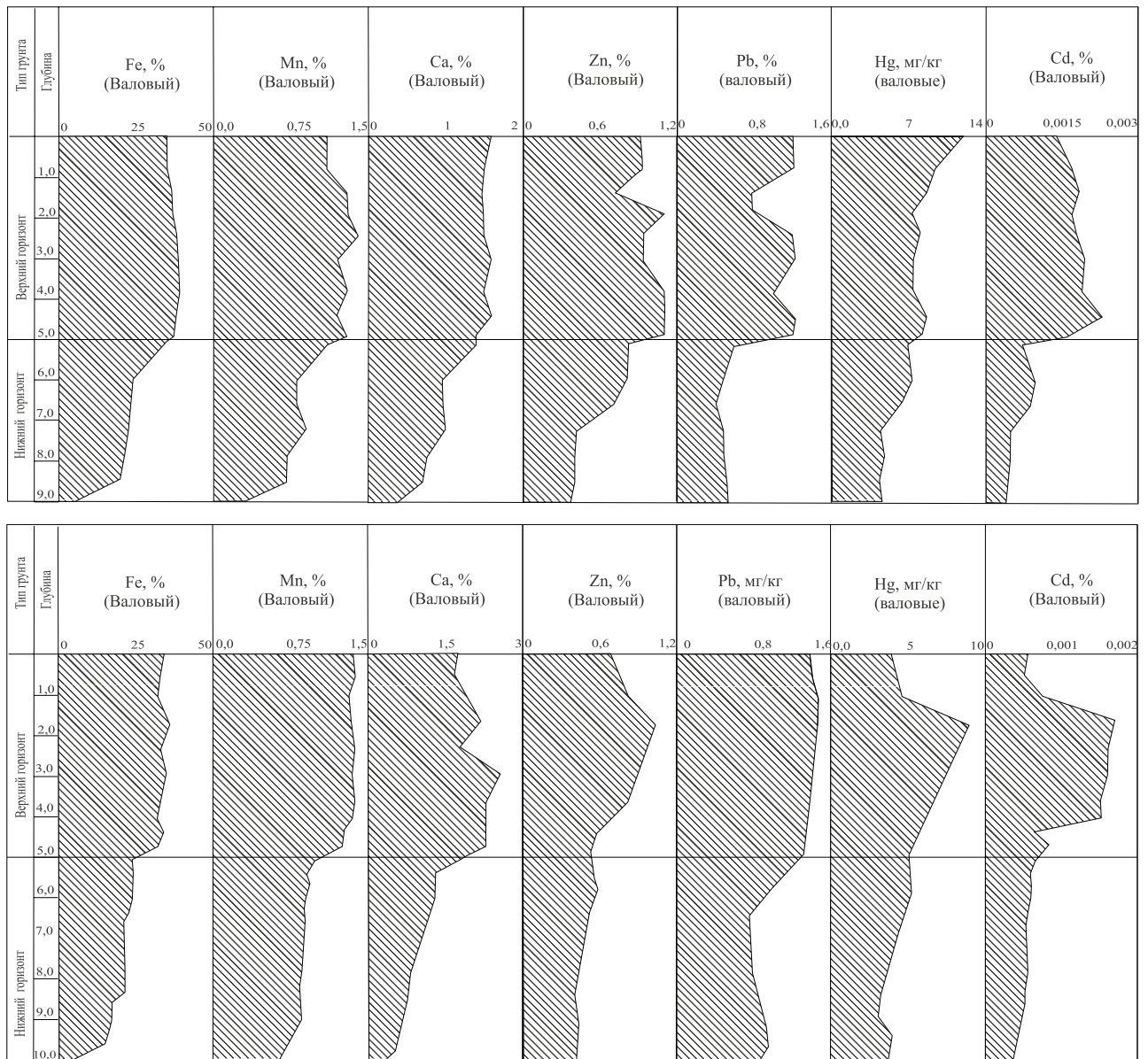


Рис. 2. Валовое содержание основных химических элементов в массиве техногенных хвостов

тельно реже. Большой частью по сидериту развиваются аморфные железисто-алюмосиликатные фазы. Зерна галенита и сфалерита в разной степени замещаются англезитом, смитсонитом и церусситом. В техногенных водах наблюдается рост содержаний низковалентных закисных форм железа и марганца

В разрезе техногенного осадочного массива валовые содержания свинца и цинка распределены неравномерно. В верхнем горизонте осадков их концентрации составляют 0,9–1,2 %, а в нижнем обводненном падают до 0,5–0,7 %. Валовые содержания ртути тесно коррелируются с цинком и свинцом и совершенно инертны по отношению к алюминию, кремнию и другим породообразующим ингредиентам (рис. 2). В верхнем горизонте ртуть присутствует на уровне 8,5 мг/кг, на глубине ниже 5 м ее концентрации снижаются до 2,5 мг/кг. При выполнении энергодисперсионного анализа установлено присутствие ртути в сульфидных минеральных формах. В зернах и субкристаллических

выделениях сфалерита содержание ртути до 2,04 %, в галените — до 2,51 % (рис. 3). По данным атомно-абсорбционного анализа, выполненного в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.23-2000, среднее содержание ртути в техногенных хвостах составляет 4 г/т. Соответственно следует ожидать, что в хвостохранилище в твердых минеральных фазах сосредоточено около 80 т ртути.

Вместе с тем постоянная водонасыщенность осадков нижнего горизонта техногенного массива способствует разрушению и вторичному преобразованию ртутьсодержащих сульфидов. Техногенные воды инициируют трансформацию вещества и активизируют переход химических элементов из твердых фаз в растворы [9]. Лабораторными испытаниями установлено, что техногенные воды обогащены кальцием — 43,01 мг/л, гидрокарбонатами — 295 мг/л, железом — 58 мг/л, но обеднены хлоридами, сульфатами и натрием. Показатель рН около 6,5 ед., а минерализация не превышает 0,44 г/л. Химические параметры, рассчитанные по

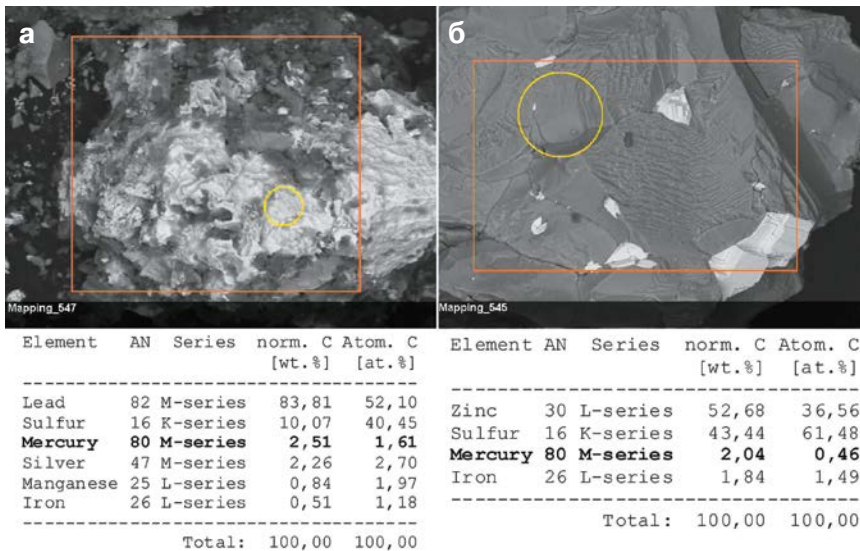


Рис. 3. Морфология и химический состав галенита (а), сфалерита (б) из массива техногенных хвостов

формуле Курлова, свидетельствуют о железистом, гидрокарбонатно-кальциевом типе техногенных вод (таблица). В природной среде такие воды формируются в восстановительной глеевой обстановке. Обычно они насыщены водорастворимыми формами водорода, двухвалентного железа, марганца, а также металлами халькофильной группы [10].

Результаты выполненных авторами лабораторных исследований показывают, что процессы техногенеза, протекающие в хвостохранилище Новоангарского обогатительного комбината, вызывают аналогичные преобразования водной фазы. Из сульфидов высвобождается группа химических элементов, в том числе

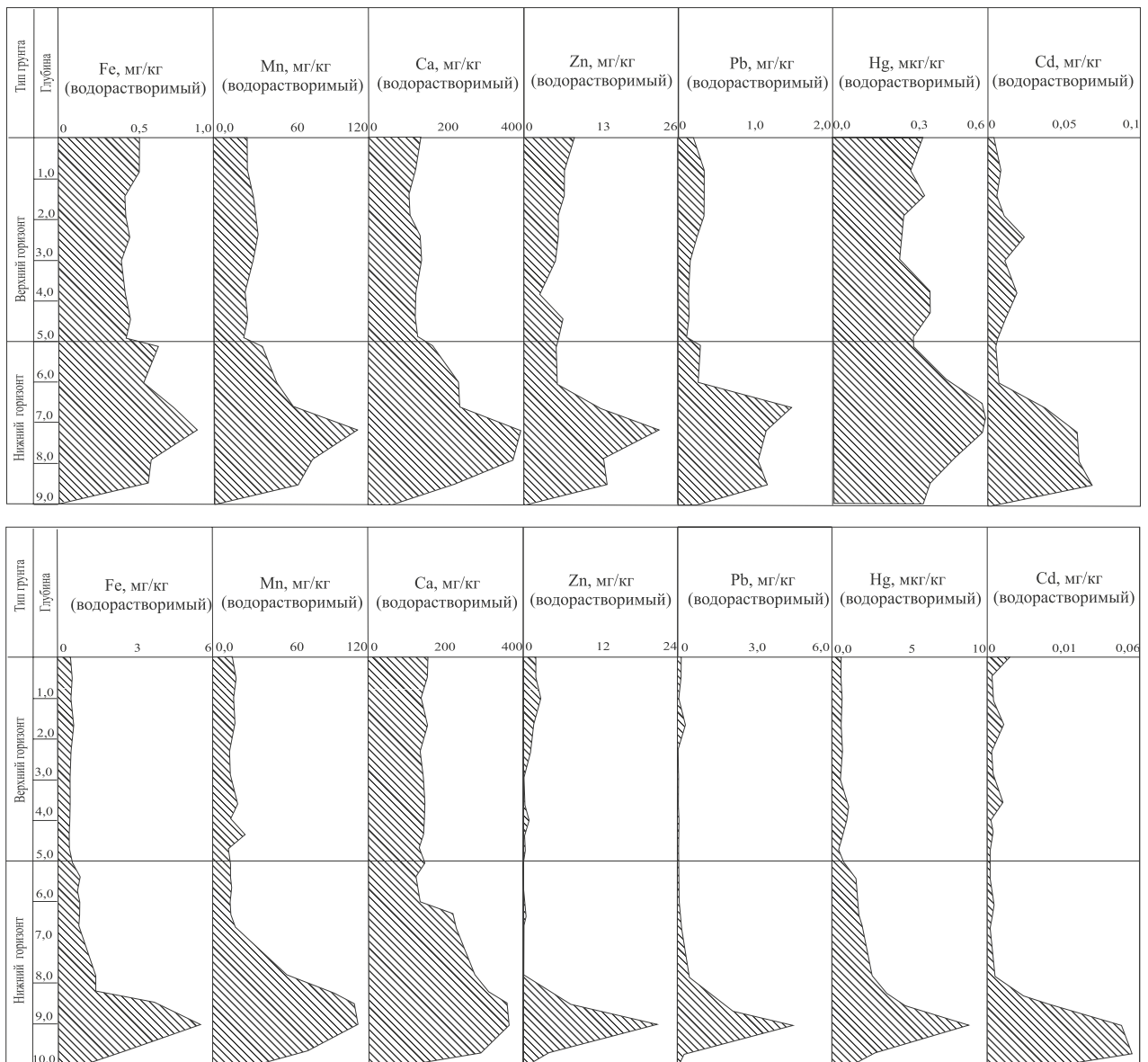


Рис. 4. Распределение содержаний водорастворимых элементов в массиве техногенных хвостов

ругать. Как правило, с контурами обводненного горизонта техногенных хвостов сопряжены максимальные содержания водорастворимых форм Fe, Mn, Zn, Pb, Co, Ni, Hg. Кроме того, отмечается высокая корреля-

ционная зависимость между ними (рис. 4). По-видимому, разложению сульфидов способствует CaCO₃, который в качестве электролита присутствует в техногенных водах. Влияние карбонатов кальция на сульфиды установлено в результате экспериментальных исследований, выполненных лабораторией осадочных полезных ископаемых Академии наук СССР и ИМГРЭ [2, 5].

Формула химического состава техногенного водоносного горизонта в хвостохранилище

| | | | |
|--|--------|---------------------------|--------|
| Хвостохранилище Новоангарского ОК | M 0,44 | HCO ₃ 91 | pH 6,5 |
| | | Fe 39 Ca 38 [Mg 12 Na 11] | |
| Вода железистая гидрокарбонатная кальциевая, пресная | | | |

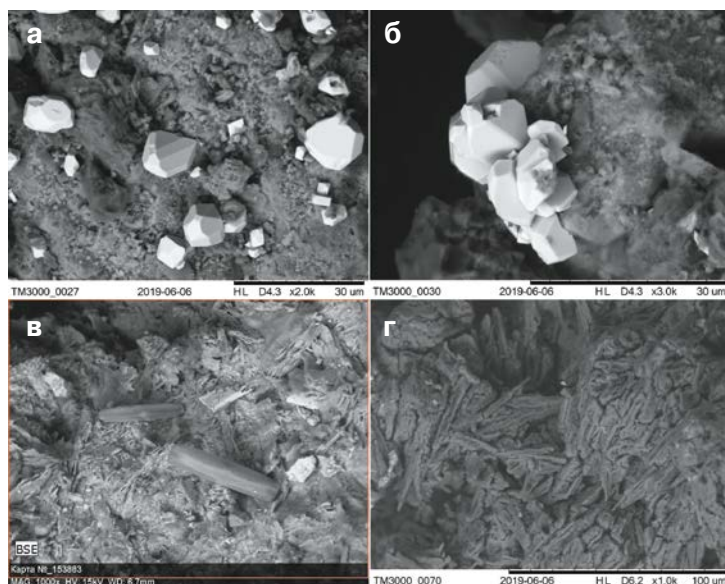


Рис. 5. Новообразованные минеральные фазы, формирующиеся на окислительном барьере в зоне взаимодействия техногенного фильтрата и природных вод р. Картица: а — кристаллы галенита на поверхности вторичных железистых минеральных агрегатов; б — друза кристаллического галенита; в — кристаллические формы гипса; г — игольчатые формы эпсомита

Совокупность протекающих внутри хвостохранилища процессов растворения, разложения и окисления вещества, ионного обмена ингредиентами в системе «техногенные осадки — техногенные воды» формируют химическую специфику техногенных вод и их производных — растворов техногенного фильтрата. Насыщение техногенной водной фазы тяжелыми металлами и ртутью определяет потенциал экологической опасности промышленного накопителя для окружающей среды.

Воздействие на природные водотоки напрямую связано с фильтрацией техногенных вод из хвостохранилища. Заметные изменения химического состава фильтрационных растворов начинаются с момента высачивания за пределы промышленного объекта. Активное воздействие атмосферного кислорода приводит к смене восстановительной обстановки на окислительную. При их смешивании с природными водотоками окислительный баланс усиливается за счет взаимодействия фильтрата с богатыми кислородом речными водами. В результате происходящих процессов закисные соединения железа окисляются и выпадают в осадок в форме твердых трехвалентных гидроксидов. Вторичные минеральные фазы железа интенсивно проявляются в виде ржаво-бурых корок и стяжений на осушенных урзах дренажных потоков, впадающих в р. Картица. Исследования под электронным микроско-

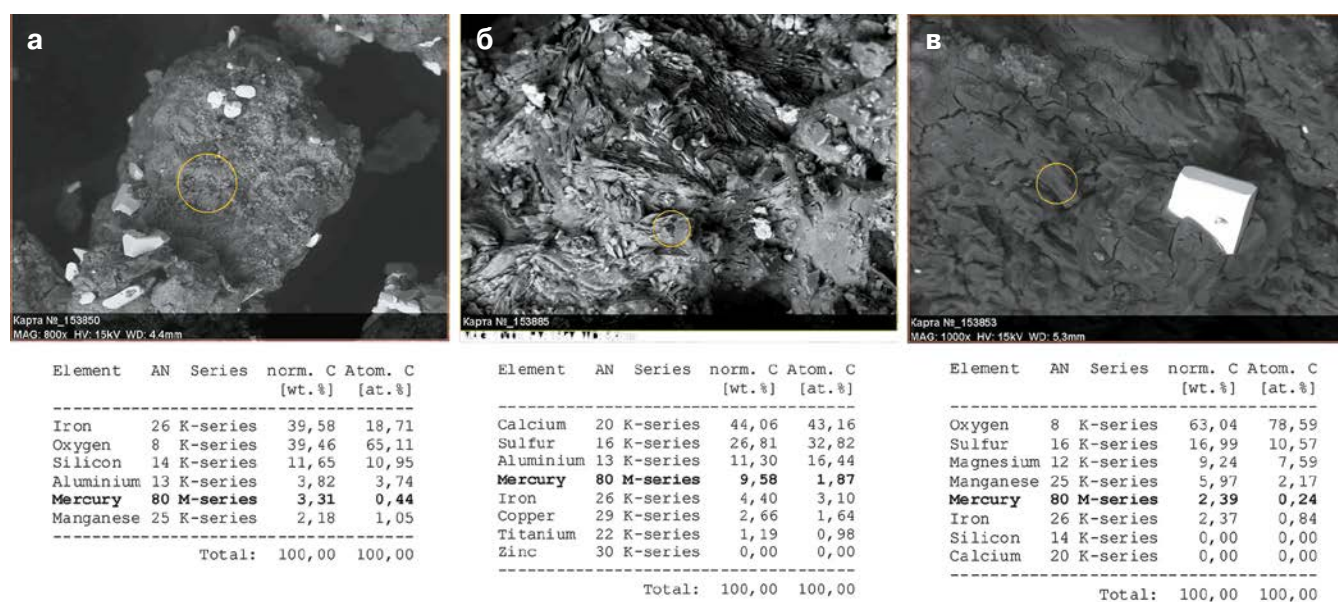


Рис. 6. Химический состав новообразованных ртутьсодержащих минеральных фаз. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах с результатами энергодисперсионного анализа: а — гидроксиды железа; б — гипс; в — эпсомит

пом показали, что гидроксиды железа представлены выраженными плотными коллоидными формами и землистыми агрегатами. Часто по поверхности агрегатов развиты кристаллы и кристаллические друзы новообразованного галенита (рис. 5 а, б). Помимо гидроксидов железа в состав вещества, цементирующего обломочный материал, входят гипс и эпсомит. Гипс представлен плотными светлыми кристаллическими массами, внутри которых встречаются шестоватые кристаллы свободного роста (рис 5 в). Эпсомит образует плотные, землистые образования и игольчатые агрегаты (рис. 5 г).

Рентгенофазовым анализом установлено, что основной минеральной формой железистых стяжений является гетит (αFeOOH , $d=4,16; 4,04; 1,72 \text{ \AA}$, JCPDS, 17-536). В химическом составе новообразованных минеральных фаз зафиксирована ртуть. В гидроксиде железа ее содержание составляет 3,31 %, в гипсе — 9,58 %, в эпсомите — 2,39 % (рис. 6).

Несмотря на частичное выпадение ртутьсодержащих вторичных новообразованных минеральных фаз на окислительном барьере, влияние загрязняющих веществ на природные воды р. Картица остается достаточно ощутимым. Перенос взвешенных и ионных форм ртути в природном водотоке на значительные

расстояния эффективно отслеживается методами стандартного экологического мониторинга.

В основе наблюдений положено сопоставление содержания химических элементов в пробах, отобранных из наблюдательных и фоновых пунктов. Исходным пунктом является выход техногенного фильтрата из-под подошвы опорной дамбы. Второй пункт расположен на излучине русла р. Картица в месте впадения в нее бокового левого притока, вытекающего из под заполненной третьей секции хвостохранилища. Третий пункт организован ниже по течению р. Картица в 1100 м от пункта 2. Четвертый — в приустьевой части р. Картица. Фоновая проба отбиралась в р. Картица, вне зоны воздействия на нее хвостохранилища. В каждом пункте наблюдения параллельно с гидрохимическим опробованием отбирались донные иловые отложения. Схема расположения пунктов отбора проб представлена на рис. 7.

В результате проведенного мониторинга установлено, что природные воды реки в районе фонового пункта наблюдения пресные, гидрокарбонатно-кальциево-магниевые, характеризуются нейтральной средой. Содержание ртути не превышает ПДКвр. В зоне активного воздействия на природный водоток, дренирующего из хвостохранилища техногенного фильтрата, показатель рН вод р. Картица составляет 6 ед., содержание железа до 0,45 мг/л (4,5 ПДКвр), марганца до 0,075 мг/л (7,5 ПДКвр). Наблюдается резкий рост концентрации ртути до 0,35 мкг/л, что в 35 раз превышает нормативы ПДКвр. Отмечено увеличение содержания элементов халькофильной группы: свинца 0,012 мг/л (2 ПДКвр), цинка 0,046 мг/л (4,6 ПДКвр). Ниже по потоку речных вод, к приустьевой части реки концентрации перечисленных элементов, включая ртуть, постепенно снижаются. Несмотря на это, превышение ртути нормативного показателя в водотоке сохраняется и составляет в четвертом пункте наблюдения 9,8 ПДКвр (рис. 7).

В донных илах р. Картица, в зоне воздействия техногенного фильтрата на природный водоток, зафиксированы высокие содержания ртути — до 5,8 мг/кг, железа — до 5,3 %, свинца — до 875 мг/кг, цинка — до 235 мг/кг. Ниже по течению реки присутствие ртути в донных илах последовательно уменьшается. Однако проведенный сравнительный анализ показателей геохимического фона донных осадков территории по отношению к кларку

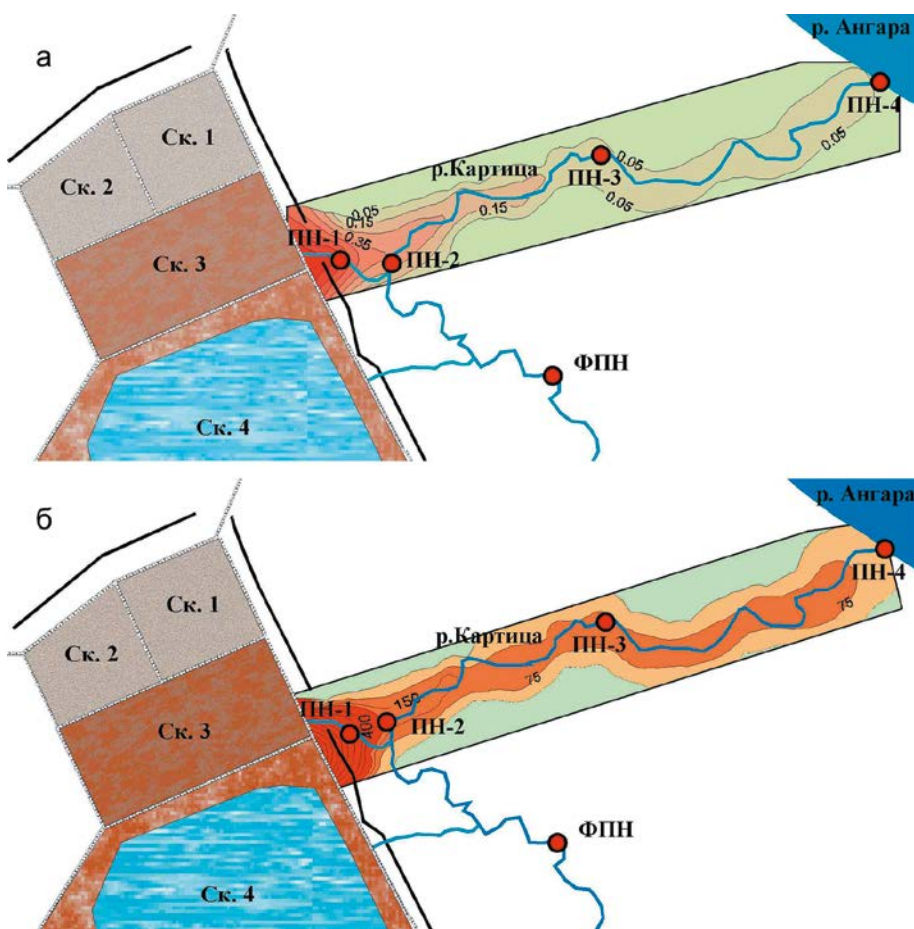


Рис. 7. Распределение концентраций ртути (п, мкг/л) в поверхностных водах (а) и (п, мг/кг) донных илах (б) р. Картица: ПН-3 — наблюдательный пункт и его номер; ФПН — фоновый наблюдательный пункт

почв (Кп) показал накопление ртути на протяжении обследованного русла реки как весьма сильное. Вероятно, формирование таких протяженных потоков рассеяния ртути и тяжелых металлов происходит за счет перемещения речным потоком взвешенных форм новообразованных ртутьсодержащих минеральных фаз.

Изложенные материалы показывают, что производственная деятельность, связанная с переработкой ртутьсодержащего полиметаллического рудного сырья, способна создать заметную экологическую проблему в горнопромышленных регионах. Протекающие процессы техногенеза внутри хранилищ горнопромышленных отходов создают причинно-пространственные связи техногенных аномалий ртути в природных водотоках с хвостами обогащения свинцово-цинковых руд. Ведущим фактором загрязнения природных водотоков является способность ртути мигрировать за пределы хвостохранилищ. Для оценки экологической опасности ртутьсодержащих полиметаллических горнопромышленных объектов необходимо задействовать комплексный мониторинг единой системы «хвостохранилище — природные воды». Существующие системы экологического мониторинга необходимо дополнить наблюдениями за поведением ртути в техногенных хвостах, техногенных водах, техногенном фильтрате и природных водотоках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев, Ю.Н. Роль попутных компонентов при оценке промышленной значимости комплексных руд цветных металлов / Ю.Н. Королев, Л.В. Боброва. — М.: ВИЭМС, 1963. — 68 с.
2. Листова, А.П. Растворимость сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях / А.П. Листова, Г.П. Бондаренко. — М.: Наука, 1969. — 182 с.
3. *Материалы* оценки воздействия на окружающую среду проекта «Расширения обогатительной фабрики Новоангарского обогатительного комбината для доведения мощности по переработке руды с 1,0 до 2,5 млн тонн в год». URL: <http://npriangarie.ru/wp-content/uploads/2011/NOK.pdf> (дата обращения 10.01.2020 г.).
4. Озерова, Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование / Н.А. Озерова. — М.: Наука, 1986. — 232 с.
5. Разенкова, Н.И. Ртуть в зоне окисления / Н.И. Разенкова, Ю.С. Самойлова. — М.: Недра. 1975. — 73 с.
6. Романов, А.В. Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации / А.В. Романов, Ю.В. Игнатьева, И.А. Морозова, О.А. Сперанская, О.Ю. Цитцер. URL: http://www.ecoaccord.org/pop/Ртутное%20загрязнение%20в%20России_2.pdf (дата обращения 10.01.2020 г.).
7. Смирнов, М.С. Разработка методики поисков в Горевском горнорудном районе слепых рудных тел свинцово-цинковых руд на основе анализа геологоразведочных, научно-исследовательских и эксплуатационных работ / М.С. Смирнов. Кн. 1. Текст отчета. Ангарская ГРЭ, Мотыгино, 1992. — 253 с.
8. Федорчук, В.П. Геология ртути / В.П. Федорчук. — М.: Недра, 1983. — 270 с.
9. Целюк, Д.И. Особенности развития техногенеза в намывных накопителях промышленных отходов / Д.И. Целюк, О.И. Целюк. — Красноярск: КНИИГИМС, 2018. — 358 с.
10. Шварцев, С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода — порода: в 5 томах. Том 2. Система вода-порода в условиях гипергенеза / С.Л. Шварцев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. — 389 с.

© Целюк Д.И., Целюк И.Н., 2020

Целюк Денис Игоревич // tselukdi@mail.ru
Целюк Игорь Николаевич // intseluk@mail.ru

Дорохова Л.А., Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф., Барановская Н.В. (ТПУ), Радомская В.И., Павлова Л.М. (ИГИП ДВО РАН)

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ПЫЛЕВЫХ ВЫПАДЕНИЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ КАК ИНДИКАТОРЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ И ТЕХНОГЕНЕЗА

*Исследовано влияние природных геолого-геохимических и техногенных факторов окружающей среды на содержание и распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в листьях тополя на урбанизированных территориях Сибири, Дальнего Востока и Казахстана. Приведены оценки средних, фоновых и аномальных содержаний РЗЭ в пределах трансрегиональных тектонических структур. Отношения легких и средних РЗЭ служат геохимическими индикаторами влияния техногенных факторов. Распределение РЗЭ в городах обуславливается атмосферным пылевым переносом от золошлаковых отвалов теплоэлектростанций, промышленных площадок, речных террас и др. Установлены формы нахождения редкоземельных элементов. **Ключевые слова:** редкоземельные элементы (РЗЭ), листья тополя, урбанизированные территории, геологическая среда, техногенез, SEM-EDS.*

Dorokhova L.A., Yusupov D.V., Rikhvanov L.P., Sudyko A.F., Baranovskaya N.V.(TPU), Radomskaya V.I., Pavlova L.M. (IGiP FEB RAS)

RARE-EARTH ELEMENTS AND THEIR FORMS IN DUST PRECIPITATIONS ON POPLAR LEAVES SURFACE AS INDICATORS OF GEOLOGICAL ENVIRONMENT AND TECHNOGENESIS

*The influence of both natural geological-geochemical and technogenic factors on content and distribution of rare-earth elements (REE) in poplar leaves in urban areas of Siberia, the Far East and Kazakhstan has been studied. Average, background and anomalous REE contents within transregional tectonic frameworks are estimated. The ratios of light and medium REE are geochemical indicators of the impact technogenic factors. Atmospheric dust transport from the ash and slag waste dumps of power plants, industrial sites, alluvial terraces etc. The form of rare earth elements discovery are established. **Keywords:** rare earth elements (REE), poplar leaves, urban areas, geological environment, technogenesis, SEM-EDS.*

Введение

В формировании экологической ситуации в городах значительную роль играют природные факторы, связанные с геохимической неоднородностью геологической среды. Эти факторы обусловлены содержанием петрогенных и редких элементов выше или ниже кларковых в горных породах. Важнейшими задачами изучения современного экологического состояния густонаселенных территорий являются не только