

УДК 550.46

DOI: 10.15372/KhUR20160102

Перенос элементов в газоаэрозольной фазе из отвалов Комсомольского золотоизвлекательного завода (Кемеровская обл.)

С. Б. БОРТНИКОВА¹, А. Ю. ДЕВЯТОВА^{1,2}, Е. П. ШЕВКО^{3,4}, О. Л. ГАСЬКОВА^{2,3}, А. В. ЕДЕЛЕВ¹, А. С. ОГУДОВ⁵

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

³Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

⁴Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

⁵Новосибирский научно-исследовательский институт гигиены, ул. Пархоменко, 7, Новосибирск 630108 (Россия)

(Поступила 03.06.15)

Аннотация

Представлены результаты полевых и лабораторных исследований парогазового выноса элементов из вещества сульфидсодержащего хвостохранилища (пос. Комсомольск, Кемеровская обл.). Установлено, что в приземном слое атмосферы над хвостохранилищем содержание диоксида серы более чем в 10 раз превышает ПДК. За счет эмиссии из грунта в воздух поступает широкий ряд химических элементов, которые традиционно не считаются летучими при низких температурах (Fe, Al, Mn и др.). При этом концентрации As, Ni, Zn и Pb существенно превышают ПДК в воздухе населенных мест. Рассчитаны коэффициенты распределения элементов между поровым раствором и их содержанием в поглотителе (щелочной загрузке). Подвижность элементов при фазовом разделении зависит от их форм нахождения в поровых растворах верхней части хранилища. Выявлена актуальность определения ПДК и/или ОБУВ элементов, для которых нормировочные значения пока отсутствуют.

Ключевые слова: сульфидные хвостохранилища, газовый перенос элементов, загрязнение атмосферного воздуха, физико-химическое моделирование

ВВЕДЕНИЕ

Газовое и аэрозольное загрязнение окружающей среды представляет серьезную проблему, которая в ближайшие десятилетия будет только обостряться. Исследования глобальной эмиссии тяжелых металлов из основных антропогенных источников в атмосферу

впервые были проведены авторами [1]. Согласно их данным, практически все промышленные производства, сжигание топлива, транспорт и т. п. обуславливают антропогенное рассеивание элементов в окружающей среде. Сегодня активно изучаются последствия сжигания угля на ТЭЦ, так как уголь и в отдаленной перспективе останется основным ис-

точником тепло- и электроэнергетики во всех странах [2–6]. Также исследуются последствия сжигания нефти, бензинового топлива, биомассы, бытовых отходов [7–11]. Все чаще исследователи во всем мире обращаются к проблемам прогнозирования возгорания и разработке методов тушения сульфидных пожаров и др. [12–16]. Однако в этих работах преимущественно описываются причины окисления сульфидных минералов, термодинамические реакции, вызывающие повышение температуры и, как следствие, самовозгорание отвалов [17–19]. Большое внимание уделяется горящим отвалам, в частности угольным. Определен состав выделяемых газов, в который входит около двух десятков вредных веществ [20–26]. Но проблема низкотемпературной эмиссии газов и металлов из техногенных источников, в частности сульфидных отходов (хвостохранилищ), в этих работах не поднимается и публикаций на эту тему нам не удалось обнаружить. По сравнению с воздействием ТЭЦ, металлургических предприятий, сжиганием нефти и бензина масштабы загрязнения воздуха от складированных сульфидсодержащих отходов несоизмеримо малы, однако все хвостохранилища расположены в пределах больших или малых населенных пунктов, так как горно-рудные предприятия всегда были градообразующими. Воздействие аномальных концентраций элементов в воздушной среде на население неизбежно, ведь с течением времени хвостохранилища начинают активно использоваться местным населением в хозяйственных и бытовых целях, в том числе и как места отдыха.

В этой связи актуально получение фактической информации о химическом составе, концентрации и миграционной способности элементов в парогазовой фазе, отделяющейся от сульфидных хвостохранилищ при их нагревании или горении. В рамках данной работы на примере Комсомольского хвостохранилища проведены измерения концентраций диоксида серы SO_2 над хвостохранилищем; выполнена оценка газового выноса элементов при суточном изменении температуры; определена сравнительная подвижность элементов при отделении парогазовой фазы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бывший Комсомольский золотоизвлекательный завод (КЗЗ) расположен в Кузнецком Алатау (Кемеровская обл.). Завод был введен в эксплуатацию в 1937–1940 гг. Общая масса отработанной руды за годы работы завода составила 1 227 300 т.

На заводе перерабатывались золото-арсенипирит-кварцевые руды Комсомольского месторождения, основными сульфидными минералами которых были пирит, сфалерит, галенит, пирротин, арсенипирит. Главный жильный минерал – кварц. Золото извлекалось методом цианирования в NaCN из руды, предварительно обработанной обычным способом (руда измельчалась до –150 меш). Металл осаждали цинковой пылью, основным продуктом – шламом золота. Отходы извлечения золота в виде пульпы с 1964 г. сбрасывались в хвостохранилище, расположенное в 1200 м от завода. Хвостохранилище представляет собой широкую котловину, с трех сторон ограниченную естественными склонами долины, а с четвертой (восточной) – насыпной дамбой. Площадь хвостохранилища 146 тыс. м², объем – примерно 810 тыс. м³. Количество накопленного материала достигает 1.1 млн м³. Хвостохранилище предназначено для очистки общего стока завода, образующегося за счет репульпированного водой кека и сбрасываемых обеззолоченных растворов.

Полевые исследования

Газовый транспорт элементов с поверхности хранилищ оценен несколькими методами.

1. Измерение содержания SO_2 по профилям с точками через 40 или 20 м с помощью портативного газоанализатора ГАНК-4 (НПО «ПРИБОР» ГАНК, Россия). Измерение проводилось на уровне 50 см над поверхностью хвостохранилища в ясную безветренную погоду (рис. 1).

2. Принудительная прокачка через барботер со сбором конденсатов через щелочную загрузку (10 мл дистиллированная вода + NaOH , рН 9.5) с помощью почвенного круга, изготовленного согласно [27]. Воздух через загрузку прокачивался в течение 2 ч при приблизительной скорости 1 л/мин (рис. 2).

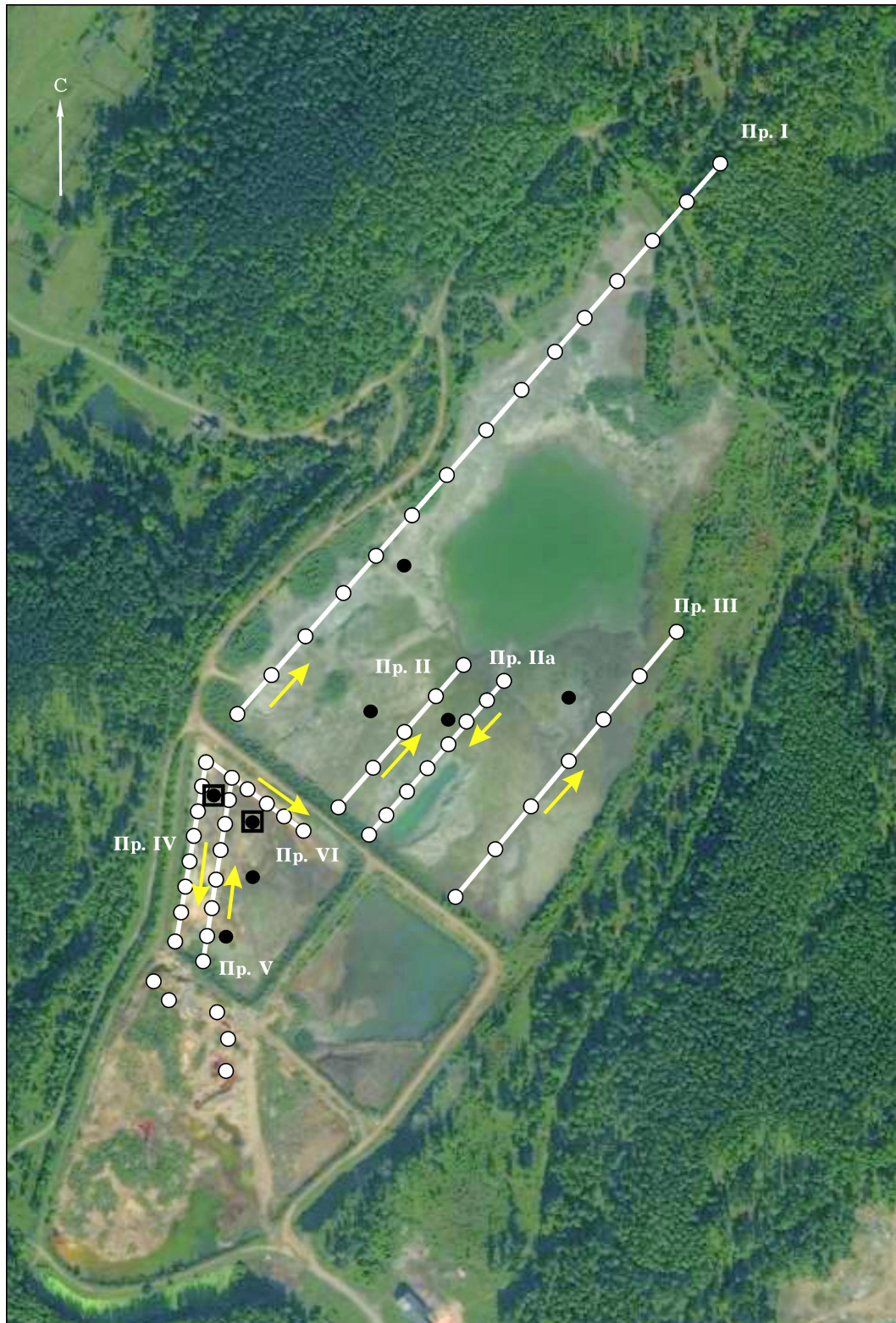


Рис. 1. Схема опробования Комсомольского хвостохранилища. Белые линии с точками – профили газовой съемки (Пр. I–IV), черные точки – места прокачек, черные точки в квадратах – места расположения шурфов и прокачек над ними.

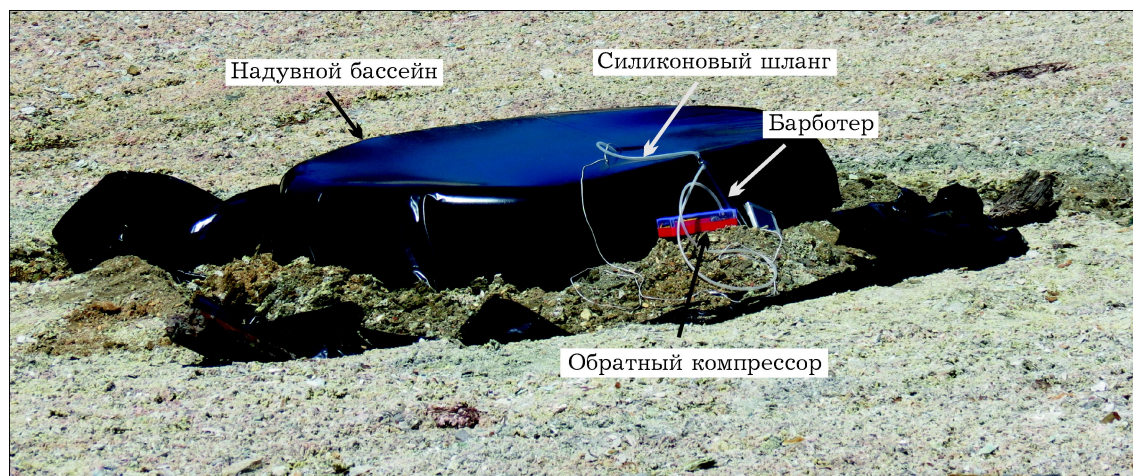


Рис. 2. Схема полевых экспериментов: прокачка через щелочную загрузку.

Твердое вещество хвостохранилища опробовано по вертикали со стенок двух шурфов, согласно визуальной зональности (глубина 2 м). Каждую пробу запаковывали в герметичный пластиковый пакет для транспортировки и последующего извлечения поровых вод. Пробы из верхних слоев хвостохранилища далее использовались для экспериментального получения конденсатов в лабораторных условиях.

Лабораторные анализы

В отобранных пробах твердого вещества определялась влажность весовым методом, содержание оксидов силикатной группы – методом РФА, микроэлементный состав – методом РФА-СИ. Из параллельных проб отдалены поровые воды ручным прессом под давлением 10 тс/см².

Пробы поровых растворов, щелочных загрузок и конденсаты анализировали методами потенциометрии (рН, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), турбидиметрии (SO₄²⁻), ИСП-АЭС и ИСП-МС (катионы и микроэлементы, Аналитический центр Института геологии и минералогии СО РАН, аналитики И. В. Николаева и С. Ф. Нечепуренко).

Для сравнения состава твердого вещества и поровых растворов по вертикали хвостохранилища, полученных в 2014 г., использовались данные прошлых лет (опробование 1997–1999 гг., 2007 г.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полевые измерения

В течение первой съемки днем (в 12:00) по профилю I содержание SO₂ в воздухе варьировало в пределах 0.011–0.079 мг/м³ (рис. 3). Съемка в тех же точках, но в 18:00, дала совершенно иные результаты: за исключением одного показания (за пределами хвостохранилища), содержание SO₂ было существенно выше (от 3 до 460 раз). Очевидно, для эмиссии газов критическое значение имеет разность температур внешней среды и вещества хвостохранилища. Предположительно, это связано, во-первых, с уменьшением растворимости SO₂ в (поровых) растворах, а во-вторых, с ускорением реакций при повышении температуры. К вечеру, когда поверхность была еще прогрета за день, а температура воздуха начинала снижаться, поступление диоксида серы заметно возрастало по сравнению с дневным временем. Подтверждением этому служит натурный эксперимент, в ходе которого в течение дня замерено содержание SO₂ в замкнутом объеме под почвенным кругом. Так, в 11:30 содержание SO₂ составляло 0.063 мг/м³, затем оно постепенно повышалось до 6.5 мг/м³ в 18:30, а к концу дня снижалось до 0.96 мг/м³.

Основной причиной изменения эмиссии SO₂, по-видимому, стали колебания суточной температуры и разная динамика остывания твердого вещества и снижения температуры

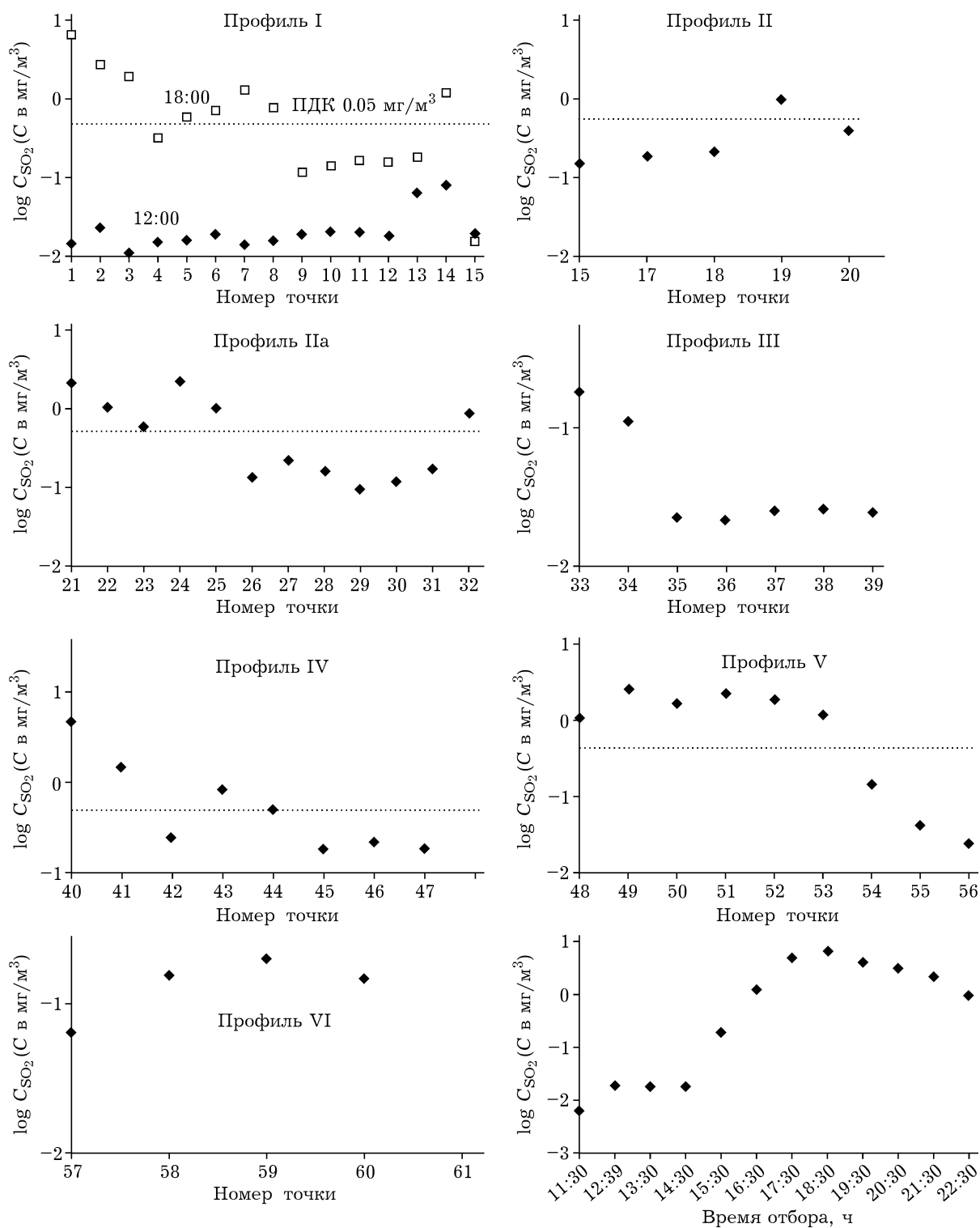


Рис. 3. Результаты полевых измерений методом газовой съемки SO_2 в приземном слое атмосферы над хвостохранилищем. Расположение профилей см. рис. 1; штриховой линией обозначены уровни ПДК.

воздуха. Это способствует не только выходу газовой фазы из межпорового пространства, но и вариации активности бактериального сообщества, которое трансформирует мине-

ральную матрицу отходов. В какой-то степени, возможно, имеет место эффект накопления газа под почвенным кругом, однако постепенное уменьшение его концентраций при

снижении температуры в вечернее время свидетельствует о закономерной динамике выхода SO_2 из вещества отходов в атмосферу в зависимости от температуры внешней среды. Эти процессы необходимо учитывать при определении состава воздушной среды над хвостохранилищами и прилегающими территориями.

В целом, съемка по всем профилям показала большие разбросы в содержании диоксида серы над хвостохранилищем, более чем на порядок превышающие ПДК. Это важно в прикладном плане, с экогеохимической точки зрения, так как хранилища отходов горнорудной и обогатительной промышленности расположены в пределах населенных пунктов (в данном случае хвостохранилище входит в черту пос. Комсомольск). Данные по составу воздуха необходимо учитывать при разработке рекомендаций по безопасному обращению с этими и подобными отходами.

В определенной степени объективную картину газового выноса элементов из вещества отходов позволяют получить принудительные прокачки воздуха через барботер с щелочной загрузкой.

В составе загрузок из барботеров определен широкий круг элементов: основные катионы (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al), примесные металлы (Mn, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Li, Mo, Ti), аниогены (As, Sb, V, B). В единичных пробах обнаружены Cr, Co, Ni (табл. 1).

Это означает, что при нагревании поверхности эманации из хвостохранилища содержат широкий круг химических элементов, уходящих с парогазовой фазой и способных конденсироваться в щелочной загрузке с pH 9.5.

Скорее всего, эманации являются продуктом разделения межпоровых флюидов на парогазовую фазу, поднимающуюся вследствие испарения с поверхности диоксида серы, и на солевой остаток. Принудительная прокачка

ТАБЛИЦА 1

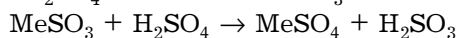
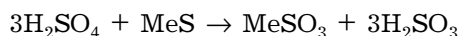
Концентрации элементов в поглотителях после прокачки в течение 2 ч, мг/л

Элементы	Шурф 1	Шурф 2	КХЭ-1	КХЭ-2	КХЭ-4	КХЭ-8	КХЭ-10	КХЭ-11	КХЭ-12
Mg	17	12	1.1	0.6	1.1	0.1	0.1	0.1	0.04
Ca	72	44	4.3	2.6	4.0	0.9	0.7	1.2	0.5
Na	48	3.5	4.6	2.3	4.5	2.2	2.3	3.0	2.0
K	0.4	0.2	0.8	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Fe	270	120	90	100	98	75	88	25	34
Al	78	78	80	80	62	73	44	62	39
Mn	22	14	12	9.2	11	4.8	5.2	8.0	3.5
Sr	39	25	32	22	29	4.0	3.0	4.0	2.0
Ba	11	8.6	33	12	15	16	18	25	41
Zn	35	25	25	9.8	880	76	45	12	14
Cr	<2.0	<2.0	7.8	8.3	80	2.9	<2.0	<2.0	<2.0
Co	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	3.5	<0.5	0.6
Ni	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	21	5.3	<3.0
Pb	<1.0	<1.0	2.0	5.2	95	1.7	1.5	3.6	1.1
Li	4.0	4.0	4.0	2.0	8.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
V	<0.1	<0.1	1.1	0.6	1.0	0.2	<0.1	0.2	0.2
As	150	100	128	5.0	160	12	12	14	13
Sb	<1.0	<1.0	<1.0	1.4	1.2	1.0	1.9	1.8	1.0
Cd	<0.1	<0.1	0.4	0.3	0.6	0.20	<0.1	0.3	<0.1
Mo	<0.2	<0.2	2.9	0.5	3.1	0.30	0.30	<0.2	<0.2
Ti	7.5	7.2	6.9	7.7	7.2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
B	700	60	1200	48	1100	840	52	960	1200

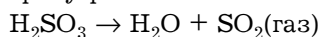
интенсифицирует этот процесс и принципиально не изменяет механизм фазового разделения. При этом очевидно, что источником эманаций будут служить главным образом приповерхностные части хвостохранилища. За прошедшие 15 лет хранения отходов в верхних слоях хранилища произошло значительное окисление и изменение вещества. До глубины 40–50 см в веществе отходов сформировались окисленные зоны, в которых поровые растворы характеризуются низкими значениями рН, в отличие от исходного состояния хранилища, когда поровые растворы по всему разрезу были нейтральными/субщелочными [28]. Произошло также значительное перераспределение элементов, обусловленное, во-первых, разрушением минеральной матрицы; а во-вторых, восходящим движением растворов из нижележащих горизонтов и их концентрированием за счет испарения на поверхности. В результате поровые растворы в верхних слоях стали кислыми и ультракислыми с экстремально высокими концентрациями химических элементов (табл. 2).

Механизм выделения диоксида серы в системе сульфидсодержащее вещество – поровые растворы можно представить следующим образом:

1) взаимодействие серной кислоты с остаточными сульфидами ведет к образованию сульфит-ионов и сульфатных комплексов металлов в поровых растворах:



2) образующаяся сернистая кислота H_2SO_3 сразу разлагается на SO_2 (газ) и H_2O :



Воздействие микробактериального сообщества при сульфат-редукции, по-видимому, интенсифицирует этот процесс, что и приводит к появлению аномалий диоксида серы в воздухе над хвостохранилищем при повышении температуры.

Оксид серы (IV) ввиду своей летучести представляет собой промежуточный продукт реакции окисления сульфидных минералов, уходящий из зоны реакции. Один из предложенных механизмов окисления пиритной серы [29–31] в кислых условиях ($\text{pH} < 3$) состоит из нескольких стадий. Сначала сульфидная сера на поверхности пирита гидратируется и окисляется до тиосульфата ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), который диспропорционирует на серу (4S_s^0) и тетрагидротетратионат ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), окисляющийся до сульфат-иона (SO_4^{2-}) через сульфит (SO_3^{2-}). Данный механизм подтверждается наличием элементарной серы, сульфита SO_3^{2-} , тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и политионатов ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$) в экспериментах по окислению пирита [29, 31–34] и в природных условиях [35, 36], а также сульфитных и тио-

ТАБЛИЦА 2

Состав поровых растворов в верхней части Комсомольского хвостохранилища

Элементы	Содержание, г/л			Элементы	Содержание, мг/л		
	Среднее	Минимальное	Максимальное		Среднее	Минимальное	Максимальное
SO_4	130	25	360	K	14	0.99	37
As	76	0.047	30	Na	17	3.3	66
SiO_2	0.87	0.26	2.3	Zn	330	10	740
Fe	23	0.42	72	Cu	57	5.3	130
Al	14	0.15	37	Pb	31	н/о	150
Ca	0.46	0.37	0.59	Cd	11	0.73	35
Mg	1.4	0.15	2.8	Cr	3.6	0.05	11
Mn	0.15	0.011	0.35	Co	12	0.79	26
pH	2.23	1.32	3.11	Ni	19	1.1	42
E_h , мВ	540	480	653	Sb	18	н/о	90
S, мСм/см	14	5.9	24	Be	0.074	н/о	0.14

Примечание. Н/о – не определено.

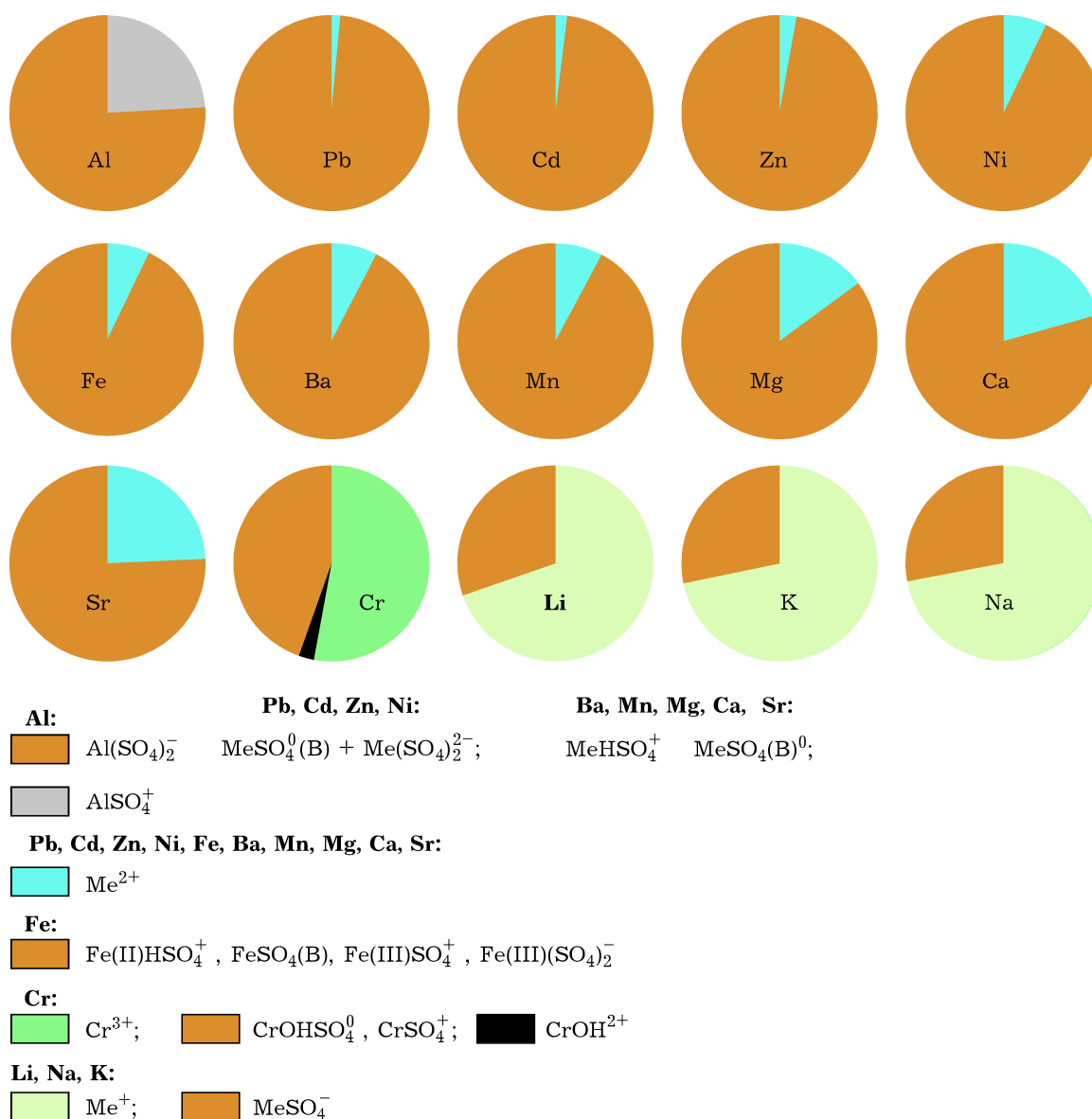


Рис. 4. Химические формы нахождения элементов в поровых растворах верхней части хвостохранилища.

сульфатных минералов как продуктов выветривания сульфидов в зонах окисления сульфидных и колчеданных месторождений [37, 38].

По результатам физико-химического моделирования в программном комплексе WATEQ4F [39] установлено, что формы нахождения элементов в остаточных поровых растворах – это акваионы и сульфатные нейтральные, анионные и катионные комплексы (рис. 4). Для щелочных металлов (Li, Na и K) доля акваионов превышает долю сульфатных комплексов; все остальные обсуждаемые элементы преимущественно связаны с сульфатом в той или иной форме, за

исключением мышьяка, который образует арсенатные нейтральные и анионные комплексы, и бора, полностью находящегося в виде ортоборной кислоты.

Очевидно, что источником парогазовой фазы, с которой уходят элементы, служат в данном случае поровые растворы приповерхностных частей хранилища. Подвижность элементов в этом процессе можно оценить по их коэффициенту распределения $K_{\text{расп}}$:

$$K_{\text{расп}} = \log \left(\frac{C_{\text{ПР}}}{C_{\text{ПОГЛ}}} \right) \quad (1)$$

где $C_{\text{ПР}}$, $C_{\text{ПОГЛ}}$ – содержание элемента в поровом растворе и в поглотителе (щелочной загрузке) соответственно.

Для расчетов использованы усредненные концентрации элементов в поровых растворах верхней части хвостохранилища (шесть проб) и в поглотителях (девять проб). При этой схеме расчетов, чем ниже величина $K_{расп}$, тем в меньшем количестве элемент остается в поровом растворе в процессе испарения. По убыванию этого параметра элементы образуют следующий ряд подвижности: Fe (5.3) < As (5.1) < Cd (4.7) < Al (4.3) < Mn (4.2) < Pb (4.1) < Ni (3.8) < Zn (3.4) < Mg (3.3) < Cr (3.1) < Li (2.6) < Ba (2.5) < Ca (2.2) < Sr (2.0) < K (1.7) < Na (0.7).

Необходимо отметить, что в этом ряду нет жесткой зависимости местоположения металла от его принадлежности к группе щелочных, щелочноземельных или гидролизантов, хотя первые стоят в конце, а последние в начале (мышьяк занимает положение элемента, для которого характерны летучие соединения).

Принимая во внимание формы нахождения элементов в поровых растворах (сульфатные комплексы и акваионы), мы сопоставили ряд подвижности ($K_{подв}$) с их содержанием. Оказалось, что между $K_{расп}$ и долей сульфатных комплексов элементов существует значимая положительная корреляция ($r = 0.725$ при $r_{01} = 0.641$) и, напротив, доля акваионов связана с величиной $K_{подв}$ значимой отрицательной корреляцией ($r = -0.732$). На рис. 5 приведены зависимости, отражающие взаимосвязь химических форм нахождения элементов в поровых растворах и сравнительную возможность их переноса с парогазовой фазой.

Означает ли это, что сульфатная сера (в частности, образование сульфатных комплексов) ингибирует летучесть металлов в условиях открытого хранения сульфидсодержащего вещества? Этот вопрос требует дальнейшего изучения, однако можно привлечь имеющиеся литературные данные. В работе [40] с помощью термодинамического моделирования показано, что при температурах 100 °С и выше присутствие серы в веществе сжигаемых отходов способствует образованию сульфатов, которые замещают хлориды и даже оксиды. Стабильные сульфаты препятствуют испарению Cd, Zn, Pb и Cu вплоть до 300 °С, а вновь образованный $Fe_2(SO_4)_3$ – даже вплоть до 450 °С. При этом As индиф-

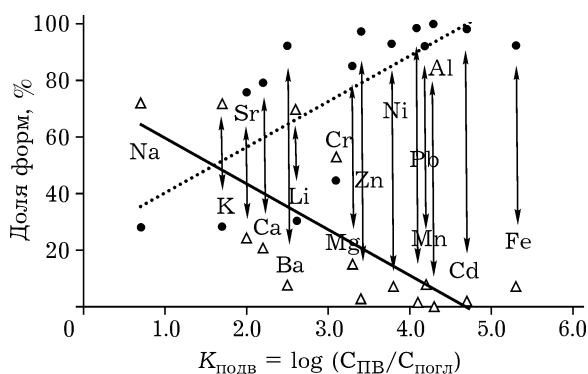


Рис. 5. Зависимость подвижности элементов $K_{подв}$ от форм их нахождения в поровых растворах. Сплошная линия – тренд линейной зависимости между долей акваионов элемента и его концентрацией в поглотителе ($R_2 = 0.535$); штриховая линия – тренд линейной зависимости между долей сульфатных комплексов и концентрацией элемента в поглотителе ($R_2 = 0.527$).

ферентен к присутствию серы, поскольку он не образует подобных соединений.

Оценки концентраций элементов в воздухе над хвостохранилищем (по крайней мере, в тех точках, где осуществлялись прокачки) сделаны путем пересчета на объем воздуха, прокачиваемого через барботер (120 л), и с учетом аликвоты загрузки в нем (щелочной поглотитель – 10 мл). Концентрации элементов в поглотителях колеблются в широких пределах, как и содержание SO_2 в воздухе, и зависят от многих внешних факторов. По этой причине выполнена оценка на основе максимальных значений, которые сравнивались с ПДК воздуха населенных мест [41] (максимальная разовая доза и среднесуточные значения). Целесообразность этого сравнительного анализа очевидна, поскольку хвостохранилище используется местным населением: по нему проложены дороги и тропинки, в гидроотвале (техногенном озере) купаются дети. К сожалению, значения ПДК в воздухе для некоторых элементов (или их соединений) не определены, а в некоторых случаях ПДК приведены для совершенно других химических форм элементов, нежели тех, что находятся в парогазовой фазе над хвостохранилищем.

Это обусловлено тем, что в СССР приоритетное внимание уделялось вопросам гигиены окружающей среды в районах размещения предприятий, осуществляющих выплавку металлов из руд (медеплавильные, цинкоплавильные, свинцово-плавильные), ко-

ТАБЛИЦА 3

Максимальные концентрации элементов в воздухе над хвостохранилищем
в сравнении с нормировочными значениями ПДК и ОБУВ

Элементы	Класс опасности	$C_{\text{макс}}$ мг/м ³	ПДК		Формы	ОБУВ	Формы	$C_{\text{макс}}/\text{ПДК}$ (ОБУВ)		
			Максимальная разовая	Средне-суточная				Максимальная разовая	Средне-суточная	ОБУВ
Mg	н/д	0.28	н/д	н/д	н/д	0.04	MgSO ₄ · 7H ₂ O	н/д	н/д	7.0
Ca	н/д	1.2	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д			
Na	3	0.79	0.3	0.10	Na ₂ SO ₄	0.04	NaHSO ₄ · H ₂ O	2.6	7.9	20
K	н/д	0.14	н/д	н/д	н/д	0.04	KHSO ₄	н/д	н/д	3.4
Fe	3	0.045	н/д	0.007	FeSO ₄	н/д	н/д	н/д	6.5	н/д
Mn	н/д	0.0036	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Al	н/д	0.013	н/д	н/д	н/д	0.01	Растворимые соли в пересчете на Al	н/д	н/д	1.3
Ba	2	0.0068	0.015	0.004	Ba и его соли	0.1	BaSO ₄ в пересчете на Ba	0.46	1.7	0.068
Zn	2	0.15	н/д	0.008	ZnSO ₄ в пересчете на Zn	н/д	н/д	н/д	18	н/д
Cr	1	0.0014	н/д	0.0015	Cr(VI)	0.01	Cr(III)	н/д	0.92	0.14
Co	2	0.00058	0.001	0.0004	CoSO ₄	н/д	н/д	0.58	1.5	н/д
Ni	1	0.0035	0.002	0.0002	Ni, растворимые соли	н/д	н/д	1.8	18	н/д
Pb	1	0.0016	0.001	0.0003	Pb и его неорганические соединения	н/д	н/д	1.6	5.3	н/д
V	н/д	0.00018	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
As	2	0.027	н/д	0.003	неорганические соединения в пересчете на As	нет	н/д	н/д	8.9	н/д
Sb	н/д	0.00032	н/д	н/д	н/д	0.01	Sb	н/д	н/д	0.032
Cd	1	0.00010	н/д	0.0003	CdSO ₄ в пересчете на Cd	н/д	н/д	н/д	0.33	н/д
Mo	3	0.00052	н/д	0.02	Mo и его неорганические соединения	н/д	н/д	н/д	0.026	н/д
Li	н/д	0.0013	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Sr	н/д	0.0066	н/д	н/д	н/д	0.015	Sr, растворимые соединения (нитрат, оксид) в пересчете на Sr	н/д	н/д	0.44
B	н/д	0.2	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д

Примечание. Н/д – нет данных.

торые служат наиболее крупными источниками загрязнения атмосферного воздуха населенных мест. Известно, что при термической обработке атомы металлов находятся в возбужденном состоянии и активно соединяются с кислородом воздуха, образуя оксиды [42]. Массивное поступление кислородных соединений с промышленными выбросами металлургических предприятий в атмосферный воздух населенных мест определяло актуальность трудоемких исследований по обоснованию ПДК именно для этих химических форм металлов. В то же время важнейшим принципом профилактической токсикологии является зависимость качественных и количественных характеристик токсического воздействия от строения токсиканта, которое определяет размеры молекулы, ее массу, растворимость, летучесть, агрегатное состояние при нормальных условиях и химическую активность [43]. Существенным образом на параметрах токсичности сказываются физико-химические свойства веществ (растворимость в воде, растворимость в липидах, кислотнo-основная природа) [44]. Очевидно, что преобладание в остаточных поровых растворах акваионов и сульфатных анионных и катионных комплексов при решении вопросов охраны окружающей природной среды в районах размещения хвостохранилищ требует расширения списка элементов, для которых необходимо обоснование гигиенических нормативов.

Как правило, на первом этапе гигиенического нормирования осуществляется сбор и наработка информации, необходимой и достаточной для решения вопроса о целесообразности проведения исследований, что сделано в данной работе. На втором этапе определяются очередность и объем исследований, необходимых для ускоренного обоснования гигиенических нормативов – ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ). На третьем этапе принимается решение о разработке ПДК на основе проведения токсикологических исследований в соответствии с действующими в РФ методическими указаниями.

Дополнительно привлечены значения ОБУВ [45], что позволило с некоторой долей приближения оценить степень загрязнения атмосферного воздуха (табл. 3). Превышение концентраций по сравнению с нормировочными

показателями определено для широкого круга элементов, куда входят основные породообразующие Mg, K, Na, Fe, металлы Zn, Ni, Pb и мышьяк. Вместе с тем ПДК для Mg, Ca, K, Mn, Al, V, Sb, Li, Sr, B в атмосферном воздухе населенных мест не определены, однако для Mg, K, Al, Sb, Sr опасность можно рассчитать по величине ОБУВ. По этой причине строгую оценку по элементам, обнаруженным в поглотителях, сегодня выполнить невозможно. Необходимость расширения списка элементов, для которых следует определить ПДК и ОБУВ, очевидна. Установленная по результатам проведенных исследований персистентность компонентов отходов (трансформация в окружающей природной среде), образование продуктов, обладающих новыми свойствами, наряду с обоснованием приоритетных ОБУВ и ПДК, могут служить основанием для пересмотра класса опасности отходов обогащения сульфидных руд для окружающей природной среды.

ВЫВОДЫ

1. Хранилища сульфидных отходов являются источником аномальных концентраций диоксида серы и ряда химических элементов в приземном слое атмосферы, как установлено на примере Комсомольского хвостохранилища.

2. Подвижность элементов при фазовом разделении поровых растворов на солевой остаток и парогазовую фазу зависит от форм нахождения элементов в поровых растворах и увеличивается при возрастании доли акваионов и уменьшении количества комплексных соединений, которые в основном остаются в солевом остатке. Ряд подвижности элементов: Fe < As < Cd < Al < Mn < Pb < Ni < Zn < Mg < Cr < Li < Ba < Ca < Sr < K < Na, – согласуется с долевым соотношением акваированных ионов и сульфатных комплексов.

3. Превышение уровня ПДК и ОБУВ в воздухе над хвостохранилищем определено для диоксида серы, мышьяка, свинца, никеля, цинка. В этой связи население поселка должно быть проинформировано о негативных последствиях посещения и использования хвостохранилища.

Работа выполнена в рамках проекта НИР VIII.80.14 и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-05-00293).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Nriagu J. O., Pacyna J. M. // *Nature*. 1988. Vol. 333. P. 134–139.
- 2 Linak W. P., Wendt J. O. L. // *Progr. in Energy and Comb. Sci.* 1993. Vol. 19, Issue 2. P. 145–185.
- 3 Linak W. P., Wendt J. O. L. // *Fuel Proc. Technol.* 1994. Vol. 39, Issue 1–3. P. 173–198.
- 4 Liu J., Falcoz Q., Gauthier D., Flamant G., Zheng C. Z. // *Chemosphere*. 2010. Vol. 80, Issue 3. P. 241–247.
- 5 Querol X., Fernandezturiel J. L., Lopezsoler A. // *Fuel*. 1995. Vol. 74(3). P. 331–343.
- 6 Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y., Han Y., Sheng C. // *Fuel Proc. Technol.* 2003. Vol. 85. P. 215–237.
- 7 Nriagu J. O. // *Nature*. 1979. Vol. 279. P. 409–411.
- 8 Остромогильский А. X., Кокорин А. В., Виженский В. А., Лапенко Л. А. Мониторинг фоновых загрязнений природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 122 с.
- 9 Pacyna J. M. // *Atmospheric Environ.* 1984. Vol. 18, Issue 1. P. 41–50.
- 10 Pacyna J. M. Atmospheric Trace Elements from Natural and Anthropogenic Sources. // *Toxic Metals in the Atmosphere.* / Ed. J. O. Nriagu, J. I. Davidson. NY: John Wiley, 1986. P. 33–50.
- 11 Lighty J. S., Veranth J. M., Sarofim A. F. // *J. Air and Waste Management Association*. 2000. Vol. 50, Issue 9. P. 1565–1618.
- 12 Rosenblum F., Spira P. // *CIM 11th Underground Operators Conference*. Saskatoon. 1993. Vol. V. P. 1–30.
- 13 Rosenblum F., Spira P. // *CIM Bulletin*. 1995. Vol. 88 (1989). P. 44–49.
- 14 Wu Chao, Li Zi-jun // *Transaction of Mining and Metallurgy Institute*. 2005. Vol. 112, Issue 2. P. 125–128.
- 15 Chao W., Zi-jun L., Ming L. // *Proc. of the 2007 Int. Symp. on Mining Safety Science and Technology*. Beijing: Science Press, 2007. P. 2435–2439.
- 16 Pan W., Wu Chao, Li Zi-jun, Yang Y. P. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015. Vol. 25, Issue 2. P. 582–589.
- 17 Wu Chao, Meng Ting-rang. // *West-China Exploration Engineering*. 1995. Vol. 7. P. 57–65.
- 18 Yang S., Qiu G., Hu Y. // *Nonferrous Metals*. 2003. Vol. 55(13). P. 80–83.
- 19 Yang Ch., Chen Y., Peng P., Li Ch., Chang, Wu Y. // *J. Hazardous Materials*. 2009. Vol. 167. P. 835–845.
- 20 Devyatova A. // *Int. Proceed. of Chem., Biol. Environ. Eng.* 2013. Vol. 57. P. 110–115.
- 21 Ion T., Gilgor C., Cioclea D., Jurca L. // *Proc. of the 27th Int. Conf. of Safety in Mines*. New Delhi, India. 20–22 February, 1997. P. 555–558.
- 22 Attalla M., Day S. J., Lange T., Lilley W., Morgan S. *NO_x Emissions from Blasting Operations in Open Cut Coal Mining in the Hunter Valley*. CSIRO Energy Technology Report C14054, 2007.
- 23 Kuenzer C., Zhang J., Tetzlaff A., Van Dijk P., Voigt S., Mehl H., Wagner W. // *Appl. Geogr.* 2007. Vol. 27 (1). P. 42–62.
- 24 *Coal and Peat Fires: A Global Perspective: Vol. 1: Coal – Geology and Combustion* / G. B. Stracher, A. Prakash, E. V. Sokol (Eds). Amsterdam: Elsevier, 2011. 357 p.
- 25 Чесноков Б. В., Бушмакин А. Ф. // *Уральский минералогический сб.* № 5. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. С. 3–22.
- 26 Сокол Э. В., Максимова Н. В., Нигматулина Е. Н., Шарыгин В. В., Калугин В. М. *Пирогенный метаморфизм.* / Под ред. Г. Г. Лепезина. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 284 с.
- 27 Алехин Ю. В., Лапицкий С. А., Мухамадиярова Р. В., Самсонов А. Е. // *Вестн. Отделения наук о Земле РАН*. 2008. № 1(26). URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/elaborate-1.pdf (дата обращения 18.05.2015)
- 28 Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Бессонова Е. П. *Геохимия техногенных систем*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал ГЕО, 2007. 170 с.
- 29 Nordstrom D. K. // *Special Publications 10, Soil Science Society of America*. Madison, WI, 1982. P. 37–56.
- 30 Rimstidt J. D. and Vaughan D. J. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. Vol. 67, No. 5. P. 873–880.
- 31 Descostes M., Vitorge P., Beaucaire C. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. Vol. 68, No. 22. P. 4559–4569.
- 32 Moses C. O., Nordstrom D. K., Herman J. S., Mills A. A. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. Vol. 51, No. 6. P. 1561–1571.
- 33 Плюсин А. М., Гунин В. И. *Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья)*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. 137 с.
- 34 Плюсин А. М., Гунин В. И., Беломестнова Н. В. // *Геохимия*. 2002. Т. 40, № 11. С. 1197–1208.
- 35 Табаксблат Л. С. // *Водн. ресурсы*. 2002. Т. 29, № 3. С. 364–376.
- 36 Lindsay M. B. J., Condon P. D., Jambor J. L., Lear K. G., Blowes D. W., Ptacek C. J. // *Appl. Geochem.* 2009. Vol. 24, Issue 3. P. 2212–2221.
- 37 Колотов Б. А. *Гидрогеохимия рудных месторождений*. М.: Недра, 1992. 193 с.
- 38 Смирнов С. С. *Зона окисления сульфидных месторождений*. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 335 с.
- 39 Ball J. W. and Nordstrom D. K. *User's Manual for WATERQ4F, with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters*. U.S. Geological Survey Open-File Report. USA, California, Menlo Park, 1991. 188 p.
- 40 Verhulst D., Buekens A., Spencer P. J., Eriksson G. // *Environ. Sci. Technol.* 1996. Vol. 30. P. 50–56.
- 41 ГН 2.1.6.1338–03. *Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы*. М., 2003.
- 42 *Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений* / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971. 1168 с.
- 43 *Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 625 с.*
- 44 Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. *Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие* / Пер. с англ. Б. И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- 45 ГН 2.1.6.1339–03. *Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест*. М., 2003.