

## ГОРНАЯ ЭКОЛОГИЯ

УДК 622.882:622, 17:502.55

### ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

**Н. И. Грехнев, Л. Н. Липина**

*Институт горного дела ДВО РАН,  
E-mail: grh@igd.khv.ru,  
ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия*

Рассмотрены важнейшие процессы зоны гипергенеза по окислению рудоносных сульфидов, существенно снижающих экологическое благополучие экосистем региона за счет трансформации гипогенных сульфидов в группы сульфатных минералов, обладающих высокой растворимостью и повышенной подвижностью в зоне гипергенеза в зонах летних муссонов южных приокеанических территорий. Основными агентами гумидного техногенеза рассматриваются дождевые осадки, обогащенные кислородом и другими газами, которые с помощью новообразованной серной кислоты генерируют химические процессы окисления и трансформации первичных сульфидов в окисленные группы высокорастворимых сульфатных минералов.

*Геохимическая трансформация, химическое загрязнение, токсичные элементы, окружающая среда, кислотная обстановка, гумидный техногенез*

Освоение Дальневосточного региона продолжается уже почти полтора столетия, минерально-сырьевой потенциал которого реализовывался преимущественно за счет разработки коренных металлических (олово, свинец, цинк, вольфрам, серебро и др.) и россыпных (золото, серебро, платина) месторождений, некоторых видов горно-химического сырья (флюорит, боросиликаты), энергетических ресурсов (каменные и бурые угли) и строительных материалов. В конце XX в. в регионе работало свыше десятка крупных горно-обогатительных комбинатов (ГОКов), сотни предприятий по разработке золотороссыпных месторождений, различных видов сырья и строительных материалов [1]. В последнее время упор делается на добычу золота и других благородных металлов (Au, Ag, Pt), резко снизился интерес к цветным металлам, вследствие чего оказались закрыты горные предприятия большинства горнопромышленных районов (ГПР), а многие горняцкие поселения, в том числе поселки городского типа и даже районные центры, остались не у дел, хотя некоторые из них сохранили свой административный статус.

В результате широкого фронта горных работ накоплены огромные объемы отвальных минеральных отходов, особенно хвостов обогащения, большинство из которых содержат в промышленных концентрациях многие ценные металлы, и могут рассматриваться как крупные комплексные техногенные месторождения. Однако планы практической разработки этих месторождений могут иметь лишь отдаленную перспективу, так как требуют применения новых про-

грессивных технологий обогащения и крупных финансовых вложений. В настоящее время хвостохранилища представляют собой опасные и долговременные источники химического загрязнения природной окружающей среды высокотоксичными элементами и тяжелыми металлами, многие из которых относятся к 1-му и 2-му классу опасности (ГОСТ 17.41.01-83) и являются основными загрязнителями местных экосистем. Исследования поверхностных хвостохранилищ и происходящих в них химических процессов имеют важное научно-практическое значение для охраны экосистем вообще и окружающей среды ГПР в частности.

### СПЕЦИФИКА СТРОЕНИЯ ХВОСТОХРАНИЛИЩ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭКОСИСТЕМЫ

Известно, что подавляющее большинство месторождений Тихоокеанского рудного пояса относится к сульфидной рудной формации, поэтому руды, а особенно отходы их переработки, сложены преимущественно сульфидными, в основной массе рудоносными, минералами. Тела хвостохранилищ, сформированные в зоне гипергенеза с ярко выраженным гумидным климатом, подвержены интенсивному окислению за счет обильных летних дождей (более 800 мм в год), насыщенных растворенными в них газами: кислородом, азотом и т. д., которые приводят к образованию преимущественно серной кислоты и, таким образом, выступают в качестве основных агентов преобразования сульфидов. Образующиеся в процессе окисления сульфаты являются промежуточным продуктом трансформации сульфидов, в конечной стадии они преобразуются в карбонаты, оксиды и гидроксиды и др. Отличительной особенностью сульфатов является их высокая растворимость в воде, что обеспечивает высокую подвижность катионов и их токсичность. Поэтому широкое площадное распространение хвостохранилищ в Дальневосточном регионе (табл. 1) является реальной и долговременной угрозой химического загрязнения экосистем токсичными элементами 1-го и 2-го класса опасности [2].

ТАБЛИЦА 1. Распространение хвостохранилищ в южной части Дальневосточного региона

Горнопромышленные районы (ГПР)	Количество / площади хвостохранилищ (га), / объемы песков (млн т)	Распространенные химические загрязнители	Прогнозируемые техногенные месторождения
Вознесенский ГПР Ярославский ГОК Приморский край	3/>100/55.6	F, Li, Rb, Sr, Zn	F, Li, Sr, Be
Кавалеровский ГПР Хрустальненский ГОК	6/>200/ 48.3	Pb, Zn, As, Cu, Sb	Pb, Zn, Ag, Bi
Дальнегорский ГПР "Дальполиметалл"	5/ 150/ >100	Pb, Zn, Ag, As, Cd, Bi	Pb, Zn, Ag, Bi
ОАО "БОР"	2/ 110/ >100	B, S	B
Лермонтовская ГРК	1/ 100/ 9.2	W, Cu, As, Zn, Pb, Cd	W, Cu, Zn, Cu, S общ.
"Дальолово" Солнечный ГОК	3/ 180/ 36.0	Cu, Pb, Cd, Zn, As, Sb, Cu, Mn	Cu, Pb, Cu, Mn
Хинганский ГПР Хинганский ГОК	2/ 50/ 3.95	F, Mn, Zn	F, Sn, TR
Нижне-Амурский ГПР Многовершинный ГОК	1/ 50/ 25	Цианиды, роданиды, Ag, CN, Co	Ag
Покровский ГОК Амурская обл.	1/ 50/ > 50.0	Cu, Zn, Ag	Ag
Всего:	24/ >990/ >370		

Химическому загрязнению подвергаются прежде всего поверхностные водотоки, промышленные горизонты подземных вод и участки речных долин (акваландшафты), используемые, как правило, для размещения разного статуса горняцких поселений.

Нахождение хвостохранилищ в поверхностных условиях обеспечивает доступность накопленного в них материала основным агентам гумидного гипергенеза, а насыщенный сульфидами мелкий гранулометрический состав песков интенсивно подвергается процессам преобразования во вторичные сульфатные группы, которые, выщелачиваясь дождевыми водами, приобретают высокую подвижность и легко вовлекаются в базовые элементы экосистем (почвы, растения и др.). Реакция окисления сульфидов сопровождается образованием сульфат-ионов и серной кислоты, которые сами по себе являются активными окислителями, особенно в лежалых хвостохранилищах почти всех горных предприятий Дальневосточного региона (“Дальполиметалл”, Дальнереченский, Солнечный, Вознесенский ГОКи и др.).

### **ПРОЦЕССЫ ГОРНОГО ТЕХНОГЕНЕЗА В ХВОСТАХ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Образование месторождений сульфидных формаций происходит в восстановительной среде, при дефиците кислорода и избытке свободного сероводорода ( $H_2S$ ). Оказываясь в зоне гумидного гипергенеза с избытком кислорода и других газов, растворенных в дождевой воде, сульфиды, окисляясь, преобразуются в поверхностных условиях в минералы: сульфаты, карбонаты и оксиды (гидроксиды). Реакции окисления являются экзотермическими, с выделением значительного количества тепла, поэтому проходят очень активно. Отмечается, что в зонах окисления сульфидных руд температура может достигать  $300^\circ C$  и выше с обильным выделением удушливых газов ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $H_2S$ ) и паров воды [3, 4].

Сульфатная стадия при обилии дождевых вод активно растворяется и подвержена химической миграции в растворенной форме, которая, судя по величине растворимости (табл. 2), поддерживается кислотной реакцией среды и снижается с ее нейтрализацией. Однако не все сульфаты обладают высокой растворимостью и, следовательно, ведут себя в водных растворах различно. Весьма показательным разделением в аномальных водных потоках свинца и цинка, вольфрама и серебра, железа и меди, обладающих, как правило, различной растворимостью сульфатов. Так, при окислении халькопирита ( $FeCuS_4$ ) образующийся сульфат меди (халькантит  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) хорошо растворяется в водных растворах, тогда как сульфат железа легко гидролизует с образованием гидроксида железа (табл. 2).

В конечную стадию трансформации сульфидов (на примере Солнечного ГОКа) происходит образование большого количества гидроксидов железа, отлагающихся в виде гелей, ноздреватых агрегатов или метаморфоз по первичным минералам. В промежуточных стадиях образуются многочисленные сульфаты железа (мелантерит  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , феррагексагидрит  $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ , роценит  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$  и др.), магния и кальция (эпсомит и гипс), полиметаллов (англезит  $PbSO_4$ ); госларит  $ZnSO_3 \cdot 7H_2O$ ; плюмбоярозит ( $PbO \cdot Fe_2O_3 \cdot SO_4$ ), затем карбонаты и оксиды (гидроксиды). Однако только в группе сульфатов отмечается такая высокая растворимость, которая отделяет катионы этих соединений в растворы в виде ярко выраженных токсикантов и их техногеохимическую опасность для элементов экосистем и окружающей среды (ОС) горно-промышленных районов (табл. 2). Тем не менее некоторые сульфаты, например англезит, относятся к труднорастворимым минералам, а их карбонатная форма (церуссит) отличается еще меньшей растворимостью [5, 6]. Однако присутствие свинца в протяженных аномальных пото-

ках в донных осадках р. Силинки (Солнечный ГПП) не вписывается в версию слабой растворимости. Можно полагать, что его аномальное распространение в протяженных потоках донных илов обеспечивает образование комплексного минерала типа плюмбоярозита  $PbO \cdot Fe_2O_3 \cdot SO_4$ .

ТАБЛИЦА 2. Вероятные реакции трансформации сульфидов в зоне гипергенеза (с использованием материалов В. П. Зверевой, Л. К. Яхонтовой [5, 6])

Первичный сульфид	Процессы гипергенеза в кислотных средах			
	Вероятные реакции	Агенты зоны гипергенеза	Продукты реакций	Растворимость сульфатов, $t$ 20° С
Пирит Пирротин	$2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ $2FeS + 2H_2O + 2H_2SO_4 + 6O_2 =$ $= 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$	$H_2O$ , $O_2$ , $H_2SO_4$	Мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Мелантерит – 440
Халькопирит	$2CuFeS_2 + 2H_2O + 7O_2 = 2CuSO_4 +$ $+ 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$	$H_2O$ , $O$ $H_2SO_4$	Мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Халькантит $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Мелантерит – 440, Халькантит – 266
Арсенопирит	$2FeAsS + 2H_2O + 7O_2 = 2FeAsO_4 +$ $+ H_2SO_4$	$H_2O$ , $O_2$ , $H_2SO_4$	Скородит $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$	Скородит — растворим только в кислотах
Сфалерит	$2ZnS + 2H_2O + 15O_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 =$ $= 2ZnSO_3 \cdot 7H_2O + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4$	$H_2O$ , $O_2$ , $H_2SO_4$	Госларит- $ZnSO_3 \cdot 7H_2O$ , Мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Госларит – 541
Галенит	$PbS + 2H_2O = PbSO_4 + 2H_2SO_4$ , $PbS + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O =$ $= PbO \cdot Fe_2O_3 \cdot SO_4 + 6H_2SO_4$	$H_2O$ , $O_2$ , $Fe_2(SO_4)_3$ , $H_2SO_4$	Англезит $PbSO_4$ , плюмбоярозит $PbO \cdot Fe_2O_3 \cdot SO_4$	Англезит – 41, плюмбоярозит
Буланжерит	$(Pb_5Sb_4S_{11}) + 2H_2O + SO_3 =$ $= PbSO_3 \cdot Sb(SO_3)_3 \cdot (OH) + H_2SO_4$	$H_2O$ , $O_2$ , $H_2SO_4$	$Fe_2(SO_4) -$ $Fe(OH)_2$	Сурьмяные охры — труднорастворимы

В числе важных факторов (агентов), ускоряющих ход реакций окисления сульфидов, в работе [4] выделяется влияние климатических условий и геологической структуры рудного поля. Действительно, летние дождевые осадки, насыщенные кислородом и другими газами, обладают высокими окисляющими свойствами и, просачиваясь вниз в тело хвостохранилища (или в зону окисления), расходуют кислород на окисление гипогенных сульфидов и насыщаются растворимыми солями, которые выходят с дренажными потоками в поверхностные водотоки или подземные водные горизонты.

При окислении сульфидов и переводе их в сульфатные группы происходит потеря энергии кристаллической решетки, снижается поляризуемость ионов, значительно увеличивается растворимость и выщелачиваемость сульфатов. Последнее обстоятельство имеет весьма важное значение для оценки и характеристики источников химического загрязнения экосистем, поскольку растворимость сульфидов, как и большинства первичных рудных минералов, составляет лишь миллионные доли грамм-молекул (по Вейгелю и Эммонсу, см. [4]), а растворимость сульфатов достаточно высока (см. табл. 2.), то перевод первой категории минералов во вторую значительно повышает геохимическое загрязнение окружающей среды токсичными элементами.

Структура рудного поля, особенно сульфидный состав хвостов обогащения, интенсивно влияет на характер и интенсивность окисления сульфидов. При наличии карбонатных пород в геологическом строении рудных полей ускоряется просачивание атмосферных осадков, что должно влиять на более интенсивное окисление сульфидов, однако при этом ускоряется процесс их перехода в карбонаты, а затем в оксиды. Это хорошо подтверждается в сопоставлении спектра окисленных минералов в хвостохранилищах “Дальполиметалла” (Приморье).

Минеральный и фазовый состав свинца и цинка в старых и новых хвостохранилищах Краснореченского ГОКа и “Дальполиметалла”, рассчитанные по фактическим данным [3], приводятся в табл. 3. Различия между старыми и новыми хвостохранилищами Краснореченского ГОКа (КОФ) представлены разными физико-химическими параметрами (рН, Eh): старое хвостохранилище (КОФ-2), сформированное около 40 лет назад, имеет кислую реакцию среды (рН 1.86–2.0), а новое (КОФ-1) — нейтральную и слабощелочную (рН 6.5–8.0), поскольку сказывается нейтрализация среды за счет вносимого в прудок хвостов обогащения железного купороса. В хвостохранилищах “Дальполиметалла” (ДОФ) среда остается щелочной (рН 10.1–11.9) в ДОФ-1 и ДОФ-2, так как это связано с наличием известковых толщ в геологическом комплексе пород и широким развитием жильного кальциевого комплекса, в то время как хвосты Краснореченского ГОКа представлены преимущественно силикатным составом.

ТАБЛИЦА 3. Минеральный состав свинца и цинка в хвостохранилищах Краснореченского ГОКа (КОФ) и “Дальполиметалла” (ДОФ) Приморского края

Хвостохранилище	Количество проб	Содержание Pb в разных минеральных фазах, %				Содержание Zn в разных минеральных фазах, %		
		Общее количество	Сульфидный	Сульфатный	Карбонатный	Общее количество	Сульфидный	Окисленный
КОФ -1	11	100	48	26	26	100	90	10
КОФ-2	6	100	31	64	5	100	83	17
ДОФ -1	4	100	59	2	39	100	85	15
ДОФ-2	13	100	39	9	52	100	67	33

Основываясь на минералогических исследованиях, проведенных при объемном изучении хвостохранилищ “Дальполиметалла” и Краснореченского ГОКов [3], можно полагать, что процесс перевода сульфидных минералов в окисленные формы будет продолжаться достаточно долго (150–200 лет), следовательно, все это время хвостохранилища будут представлять собой активные источники химического загрязнения базовых компонентов ОС [7].

Немаловажную роль в загрязнении окружающей среды играют дренажные воды хвостохранилищ. Просачиваясь сквозь дамбы и ложе сооружений, они отравляют окружающие территории и поверхностные водотоки. Для старого хвостохранилища (ДОФ-2) характерны минералы пирролюзит, халькоцианит, гипс, халькантит, алуниит и церуссит; для нового — гетит, каолинит, кальцит, англезит. В новых хвостохранилищах отмечается более низкая степень гипергенных преобразований по сравнению со старыми, в которых происходит общее снижение сульфидной и рост окисленных (в том числе сульфатных) минеральных форм, что особенно показательно для хвостохранилищ Краснореченского ГОКа. Дренажные воды хвостохранилищ Дальнереченского района, по

исследованиям [8, 9], при впадении в гидросеть вдвое увеличивают суммарную минерализацию р. Рудной, основной реки Дальнегорского горнопромышленного района, относительно фоновых показателей, насыщая воды реки такими токсикантами, как Pb, Zn,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ , Cd, Fe, Al и др.

### ВЫВОДЫ

Наиболее опасными и долговременными источниками загрязнения природных экосистем в Дальневосточном регионе являются хвосты обогащения от ОФ, сформированные в крупные хвостохранилища, где происходят химические реакции окисления гипогенных рудоносных сульфидов. В процессе окисления происходит трансформация сульфидов в группу вторичных сульфатов, легко поддающихся растворению и выщелачиванию дождевыми водами, которые в виде насыщенных растворов выносятся из хвостохранилищ в речную сеть, загрязняют промышленные горизонты подземных вод и долинные ландшафты.

Основными агентами зоны гипергенеза выступают вода и растворенные в ней кислород и газы, которые генерируют химические реакции окисления с образованием серной кислоты, с помощью которой и происходит преобразование первичных рудных сульфидов в сульфаты.

Период полуудаления из почвогрунтов (или половины от начальной концентрации) составляет: для цинка — 70–510 лет, для кадмия — 13–110, для меди — 310–1500 и для свинца — 740–5900 лет. Таким образом, жилые поселки горняков, многие из которых превратились в поселки городского типа или города, водные объекты и почвы на многие сотни лет попадают в зону высокого экологического риска вследствие интенсивного загрязнения окружающей среды. Это, несомненно, отражается на ухудшении здоровья людей и повышении общей экологически опасной ситуации экосистем горнопромышленных районов юга Дальнего Востока.

Вопросы рекультивации хвостохранилищ за счет перекрытия их экранирующим материалом должны решаться недропользователями исходя из конкретных климатических условий и площадных размеров накапливаемых хвостохранилищ. Консервация хвостохранилищ и содержащихся в них полезных компонентов достигается за счет снижения инфильтрации атмосферных осадков и предотвращения формирования аномального дренажного потока в теле хвостохранилища и его выхода в открытые гидросистемы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грехнев Н. И., Жовинский Э. Я. Геохимия техногенеза Дальнегорского горнопромышленного района Южного Приморья России // *Мінералогічний журнал (Україна)*. — Київ, 2009. — № 4.
2. Грехнев Н. И., Усиков В. И. Региональные экономические и экологические проблемы, связанные с минеральными отходами горных производств // *Регион. проблемы*. — 2011. — Т. 14. — № 1.
3. Тарасенко И. А., Зиньков А. В. Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд (Приморье, Дальнегорский район) — Владивосток: Дальнаука, 2001.
4. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955.
5. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии зоны гипергенеза. — Владивосток: Дальнаука, 2000.
6. Зверева В. П. Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока. — Владивосток: Дальнаука, 2008.
7. *Химическое загрязнение почв и их охрана: словарь-справочник* / Д. С. Орлов, М. С. Малинина, Г. В. Мотузова и др. — М.: Агропромиздат, 1991.
8. Аржанова В. С., Елпатьевский П. В. Геохимия ландшафтов и техногенез. — М.: Наука, 1990.
9. Елпатьевский П. В. Металлоносность вод горнопромышленного техногенеза // *Добыча золота. Проблемы и перспективы*. — Хабаровск, 1997. — Т. II.

*Поступила в редакцию 13/III 2014*