

УДК 504.054.001.5

М.А. Пашкевич, М.В. Паршина

РАЗРАБОТКА ИСКУССТВЕННОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ

Проведены исследования негативного воздействия техногенных массивов на природные воды, предложено создание вертикального фильтрационного барьера карбонатных пород и щебня для сокращения негативного воздействия.

Ключевые слова: гипергенез, шлакоотвал, диспергация тяжелых металлов, экологический ущерб.

Семинар № 10

M.A. Pashkevich, M.V. Pershina THE DEVELOPING OF THE ARTIFICIAL GEOMECHANICAL BARRIER IN THE AREA OF TECHNOGENIC IMPACT OF ROCK MASS

The studies on negative influence of technogenic mass on natural waters are carried out; the creation of vertical filtration barrier of carbonated rocks and gravel for reducing the negative influence is proposed.

Key words: hypergenesis, disposal area, dispergation of the heavy metals, ecological and economical loss.

В районах расположения предприятий по добыче и переработке минерального сырья одним из основных источников нарушения и загрязнения различных компонентов природной среды являются хранилища отходов, общая масса которых в Российской Федерации достигает 17,4 млрд т. До настоящего времени доминирующим методом обращения с отходами горно-металлургического комплекса, содержащими значительное количество сульфидов металлов, является наземное складирование, что обуславливает формирование в зоне гипергенеза кислых дренажных

вод. Эти отходы согласно действующему классификатору отходов относятся к категории инертных, хотя в ряде случаев это не обосновано.

Так при длительном хранении под действием природных и техногенных факторов отходы претерпевают трансформацию, что способствует формированию в зоне гипергенеза дренажных вод, насыщенных поллютантами, а в районе расположения отвала способствуют формированию геохимических ореолов и потоков загрязнения.

Основными твердыми промышленными отходами металлургических предприятий, занимающихся переработкой металловодержащих сульфидных руд, являются шлаки пирометаллургического передела, образующиеся при руднотермической электроплавке шихты с целью извлечения цветных металлов в штейн. Выход шлаков при электроплавке составляет до 80% от общей массы загруженной шихты. Основу шлаков электроплавки составляют кремнезем (SiO_2 35÷50 %), закись железа (FeO 20÷39 %), оксид магния (MgO 4÷20%), глинозем (Al_2O_3 4÷8 %) и оксид кальция (CaO 0,3÷0,5 %). Кроме них в шлаке со-

держатся небольшое количество магнетита, ферритов, сульфидов и оксидов цветных металлов, со средним процентным содержанием 0,3% Ni, 0,25% Cu, 0,05% Co, 0,4% Cr.

Примером образования техногенной нагрузки на компоненты природной среды являются сульфидсодержащие шлаковые отходы, складируемые на территории предприятия по добыче и переработке медно-никелевых руд «Североникель», являющегося структурным подразделением ОАО «Кольская ГМК», расположенного в Мурманской области в бассейне оз. Имандра.

Северные экосистемы под действием агрессивных техногенных источников легко разрушаются, так как имеют низкий потенциал самоочищения и самовосстановления, а антропогенная нагрузка на природные ландшафты в этом районе исключительно велика. В связи с угрожающей ситуацией в этом регионе возникает необходимость разработки новых методов оценки риска возникновения кислых поверхностных и подземных вод и последствий их воздействия на компоненты природной среды, а также методов ликвидации очагов ацидификации.

Складирование огненно-жидких шлаков осуществляется переливом расплава с застывшими включениями из ковшей на бровку откоса отвала. Свежие слитые шлаки для скорейшего остывания заливаются водой, что приводит к их резкому охлаждению, растрескиванию на отдельности и расчленению на глыбы, щебень, и дресву. Размеры и степень раскрытия образующихся трещин различны – от нескольких сантиметров до десятков метров в длину, от волосяных до раскрытых с шириной раскрытия 0,3 – 1,0 см.

Неоднородная структура шлакоотвала, сложенного разнообразными по

текстуре шлаками (в том числе пористыми и сильнопористыми), большое количество трещин и их разветвленность, большой объем технической воды способствуют трансформации техногенных отложений и миграции загрязняющих компонентов из тела отвала в окружающую среду.

Исследования степени трансформации и вероятности миграции загрязняющих компонентов включали отбор проб шлаков различного срока хранения в отвале, который обуславливает различие в структуре и химическом составе за счет гипергенных процессов, протекающих в отходах на открытой площадке шлакоотвала.

Подготовленные пробы анализировались в три этапа: 1) рутинным анализом (рентгеноспектральный фазовый анализ (РСФА)), 2) специальным анализом (атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)), 3) локальным анализом (растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеновский микроанализ (РМА)).

В результате рутинного анализа, согласно разработанной схеме мониторинга, доказано, что отвальные шлаки металлургического производства в основном состоят из диоксида кремния и оксидов железа, с содержанием примесей S – 5-10%, Cr – 0,4%, Ni – 0,1%, Cu – 0,2%, Co – 0,05%.

Для оценки перехода загрязняющих элементов из шлаков в окружающую среду, использовался специальный анализ методом ААС. Для этого были предварительно приготовлены вытяжки из проб, отобранных из отвала, согласно Nordic test. Эксперимент показал, что вымываемость элементов значительно зависит от возраста образца отхода. Образцы отходов, образованных в начале функционирования отвала, изначально содержат меньшее количество тяжелых металлов и соединений серы и хрома. Максимальная вымываемость была отмечена у проб отхо-

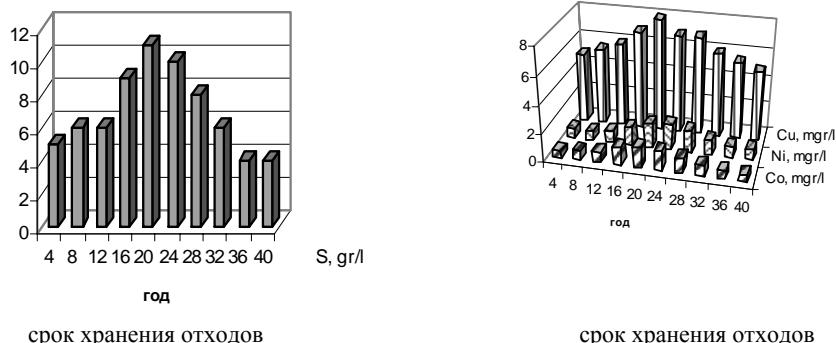


Рис. 1. Динамика вымываемости поллютантов из шлаковых масс

дов среднего возраста (15 лет) и составила примерно Cr 10-20 мг/л, Ni 1,5-2 г/л, Cu 5-8 мг/л, Co 0,5-1,5 мг/л, S 7-11 г/л (рис. 1).

Интенсивность миграции для рассматриваемых отходов увеличивается с ростом трещиноватости отвала, которая достаточно быстро возрастает для отходов с высокой плотностью в тяжелых условиях Севера, характеризуемых широким диапазоном температур, сильными ветрами и большим количеством кислых осадков.

Для перехода сульфидов Ni, Cu, Co из твердой в растворенную форму в кислой среде достаточно атмосферной влаги, вследствие чего миграция поллютантов из трещиноватой породы становится высоковероятной при влажном климате Мурманской области. Повышению интенсивности миграции тяжелых металлов способствует увеличение кислотности инфильтрационных вод вследствие сильного загрязнения воздуха диоксидом серы.

С целью определения форм нахождения компонентов, обуславливающих физико-химическую обстановку в твердом веществе, из образцов шлаков были изготовлены полированные аншлифы для изучения с помощью РЭМ с последующим РМА.

Анализ проб показал, что вынос тяжелых металлов из отвала происходит

дит не только под внешним воздействием кислых осадков, но и в следствии формирования кислых дренажных вод в теле отвала. Пробы в общей массе состоят из силикатной основы с вкраплениями тяжелых металлов в различных формах. Образцы имеют два типа текстуры: массивную плотную и пористую пемзовидную (рис. 2). Текстура образцов, отобранных с поверхности, более гетерогенна (рис. 2, а). По всей плотной силикатной массе рассредоточена часть рудного вещества, представленная в виде самостоятельных кристаллов сульфидов железа, меди, никеля и их сростков (рис. 2, б). В пемзовидных участках сосредоточена наибольшая часть рудного вещества, генетически связанная с газовыми пузырями. Динамика изменения рудных микрофаз контрастирует с абсолютно однородной силикатной матрицей, содержащей микрокристаллы пироксена. При исследовании рудных микрофаз выявлено нахождение рудных компонентов в восстановленных формах. Характерная морфология выделений металлов в виде шариков указывает на генетическую связь с газовой фазой. Анализ рудного вещества внутри газовых пузырей показал, что металлы, направляемые в отвал в окисленной форме, взаимодействуя с газовы-

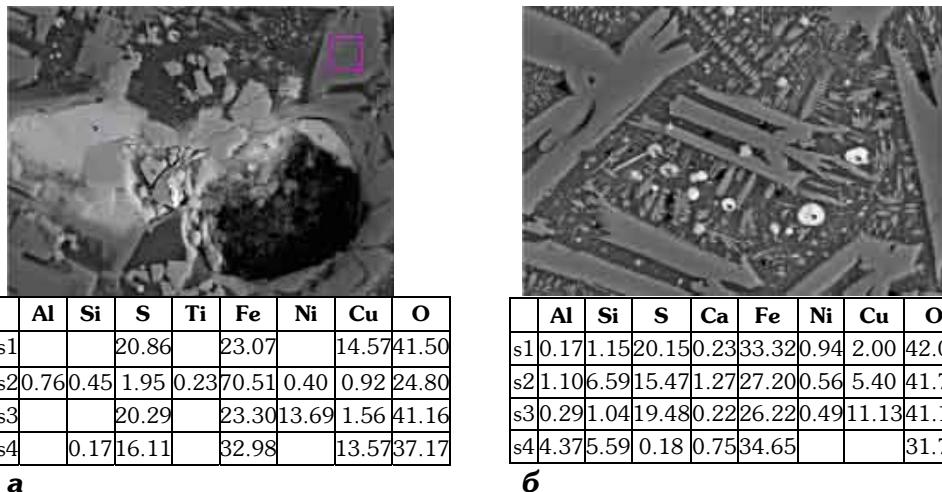


Рис. 2. Морфология и химический состав выделений фаз проб шлаковых масс.
Структура шлаков: а – пористая пемзовидная; б – плотная массивная

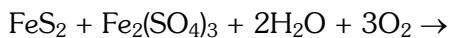
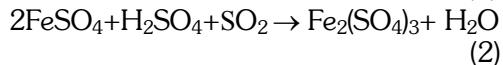
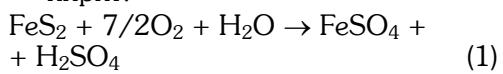
ми включениями, восстанавливаются до сульфидов и даже до шарообразных вкраплений самородных металлов – Ni, Cu, Cr. Шарообразные выделения цветных металлов выявляют микрогетерогенность. Наиболее яркие центральные области сложены преимущественно самородными металлами, более серые участки и оторочка «шариков» представлена сульфидами этих же металлов. Такие самородно-сульфидные выделения цветных металлов, попадая в зону гипергенеза, служат причиной формирования серной кислоты. Особенно интенсивно процесс восстановления металлов идет в порах, однако отдельные «микрошкирики» наблюдаются и в силикатной матрице.

Исследования техногенного массива предприятия «Североникель» показали, что отходы металлургического производства при хранении подвергаются вымыванию, с формированием кислых дренажных вод, и трансформации в новые кристаллохимические фазы. В результате этого минеральная система переходит в предельно неравновесное состояние, ха-

рактеризующееся повышенной химической активностью, что способствует диспергации тяжелых металлов и их миграции с водами.

Исследования негативного воздействия техногенных массивов на поверхностные и подземные воды позволило установить, что формирование дренажных вод и миграция загрязняющих компонентов (рис. 3) определяется физико-химическими процессами метаморфизацией инфильтрационных вод (растворение отходов, десорбция пород зоны аэрации). Складирование сульфидсодержащих пород сопряжено с опасностью формирования кислых дренажных вод, вследствие загрязнения поверхностных или подземных вод, фильтрующихся через массив сульфидсодержащих отходов ионами H^+ в процессе окисления сульфидных минералов в окислительной обстановке, по схеме представленных химическими реакциями (1-5):

пирит:

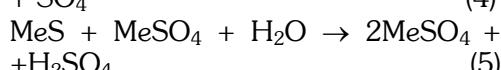
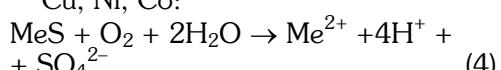


Результаты расчетов кислотного и щелочного потенциалов для шлаков комбината «Североникель»

№	Показатель	Срок хранения образца шлака, лет				
		2	5	10	18	33
1	$S_{\text{сульф}}$, %	11	10	8	5	3
2	Кислотный потенциал AP, т/(10 ³ т CaCO ₃)	34,4	31,2	25	15,6	9,4
3	Потенциал нейтрализации NP, т/(10 ³ т CaCO ₃)	0,5	0,3	0,1	0	0
4	NNP = NP – AP	-33,9	30,9	-24,9	-15,6	-9,4
5	NNP' = NP/AP	0,015	0,0096	0,004	0	0



Cu, Ni, Co:



Процесс формирования кислоты (скорость и пределы падения pH дренажных вод, вид зависимости концентрации ионов H⁺ от времени pH = f(t)) определяется: концентрацией сульфидных минералов в отходах, степенью их кристаллизации, содержанием в отходах нейтрализующих кислотность минералов и их типом (карбонатов, глинистых минералов, фельдшпатов).

Метод кислотной индикации, позволяющий с высокой экспрессностью и достоверностью прогнозировать формирование кислых дренажных вод, определять размеры и контрастность ли-

то- и гидрохимических ореолов загрязнения, использован для анализа вероятности формирования кислоты и миграционных процессов при хранении сульфидсодержащих отходов.

Экспресс-метод определения риска формирования кислых дренажных вод базируется на определении:

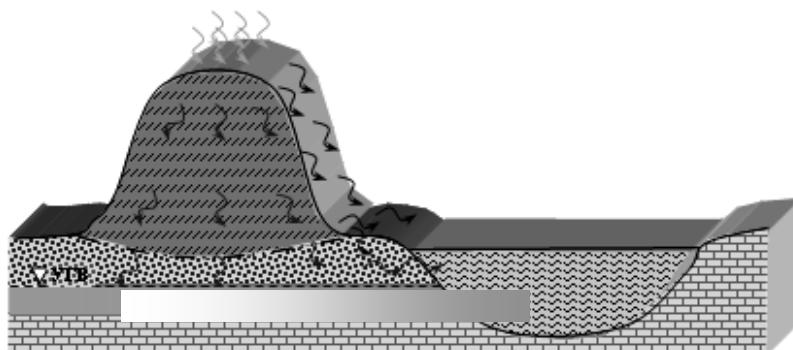
- кислотного потенциала породы (AP) – процентное содержание серной кислоты, формирующейся при выветривании породы;

- потенциала нейтрализации (NP) – содержание пород, нейтрализующих кислотность сульфидсодержащих пород;

- коэффициентов потенциальной опасности кислотного заражения территории NNP и NNP' (6, 7):

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{AP} \quad (6)$$

$$\text{NNP}' = \text{NP}/\text{AP} \quad (7)$$



— грунтовые воды, — поверхности воды, — отходы, — породы зоны аэрации, — водовмещающие породы, — атмосферные воды, — дренажные воды, — воды поверхностного стока.

Рис. 3. Схема негативного воздействия техногенного массива на природные воды

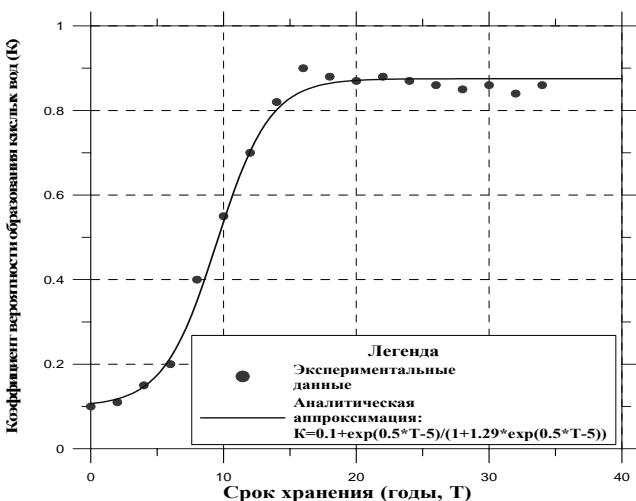


Рис. 4. Диаграмма вероятности образования кислых вод

В случае $NNP < 0$ и $NNP' < 1$ породы являются опасными по формированию кислых дренажных вод. Экспресс-анализ дает хорошо коррелируемые результаты с натурными наблюдениями в случаях формирования породой высокого кислотного потенциала ($AP >> NP$), либо высокого потенциала нейтрализации ($NP >> AP$).

В результате оценки вероятности формирования кислых дренажных вод в техногенном шлакоотвале пирометаллургического передела комбината «Североникель» на основе экспресс-метода выявлена высокая вероятность формирования кислых вод на территории функционирования шлакоотвала, причем вероятность убывает со временем хранения (таблица). Снижение кислотного потенциала шлаков при длительном хранении происходит за счет вымывания сульфидных металлов в окружающую среду, то есть уже свершившегося факта формирования кислых вод. Высокий кислотный потенциал характерен для образцов отвальных шлаков комбината «Североникель», находящихся в отвале 10–15 лет.

Коэффициент вероятности негативного воздействия техногенных масси-

лов на природные воды определяется вероятностью образования кислых вод, pH которых меньше фонового значения кислотности района ($PijB$), в зависимости от степени уязвимости рецептора (CiY), которая определяется защищенностью природных вод, расстоянием от техногенного массива, физико-географическими особенностями территории:

$$K_{ij}^R = P_{ij}^B \cdot C_i^Y \quad (8)$$

Анализ вымываемости серы из твердых отходов за 35 лет функционирования шлакоотвала (рис. 4) позволил сделать следующие

выводы:

1. вероятность образования кислых вод возрастает со временем функционирования отвала, за счет окисления серы в зоне гипергенеза;
2. через 15 лет с начала функционирования отвала вероятность образования кислых вод достигает максимума, но далее практически остается на одном уровне, за счет повышения трешиноватости вновь поступивших отходов.

На участке складирования шлакоотвала при сравнительно малых объемах инфильтрационных вод из-за глобальной эмиссии загрязнителей, наносится значительный ущерб поверхностным водам, являющимся в районе единственным источником питьевого водоснабжения.

В результате комплекса лабораторных исследований установлено, что воды после инфильтрации через тело отвала насыщены загрязняющими веществами с концентрацией $Ni - 2 \text{ мг/л}$, $Cu - 8 \text{ мг/л}$, $Co - 1,5 \text{ мг/л}$, $Cr - 20 \text{ мг/л}$ и с показателем $pH=3$, что приводит к формированию кислотных техногенных ореолов площадью 58 км^2 и потоков загрязнения протяженностью 15–20 км.

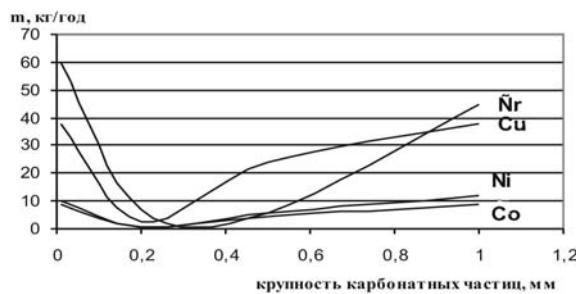
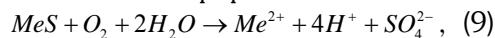


Рис. 5. Зависимость массы поллютантов в дренажных водах от крупности карбонатных частиц

При низких значениях показателя рН и высокой концентрации серы в материале массива металлы при вымывании переходят в легкорастворимую сульфатную форму (9) и способны интенсивно мигрировать:



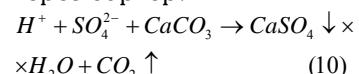
Повышение рН среды в зоне воздействия шлакоотвала может быть достигнуто путем создания полуза-глубленного фильтрационного вертикального барьера из карбонатных пород и щебня, что сократит негативное воздействие отвала на воды прилегающих водоемов и подземные воды.

На основе проведенных исследований установлено, что в качестве карбонатной породы целесообразно применять негашеную кальциевую известку, состоящую главным образом из оксидов кальция, которая реагирует с водой с выделением большого количества тепла, чем повышает скорость протекающих реакций. Для улучшения процесса фильтрации загрязненных ливневых вод предлагается формировать геохимический барьер из щебня мергеля, содержащий около 40% $CaCO_3$.

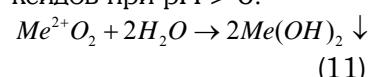
Установлено, что взаимодействие известняка с кислыми дренажными водами приводит к повышению рН до 9 –

12, а также образованию и осаждению гидроксидов металлов (10, 11):

- нейтрализация кислых вод при фильтрации через барьер:



- осаждение гидроксидов при $pH > 6$:



Осаждение новообразующейся минеральной фазы обуславливает значительное снижение концентрации металлов в воде и их захоронение в геохимическом барьеце.

Оптимальный режим очистки дренажных вод до содержания $Ni = 0,04 \text{ мг/л}$, $Cu = 0,16 \text{ мг/л}$, $Co = 0,03 \text{ мг/л}$, $Cr = 0,4 \text{ мг/л}$ в год и достижения $pH = 9$ достигается при следующих технических параметрах геохимического барьера (рис. 5):

- крупность грубодисперсных карбонатных частиц – 0,2–0,4 мм;
- скорость потока при фильтрации – 0,15 м/с;
- расстояние от подножья отвала – 2,5 м;
- возвышение над поверхностью почвы – 0,3 м, заглубление – 1,2 м;

Результатом проявления технической или экологической опасности шлакоотвала выступает эколого-экономический ущерб, наносимый приповерхностным отложениям, поверхностным и подземным водам, населению и биотическим компонентам (растениям, животным, микроорганизмам). **ГИАБ**

Коротко об авторах –

Пашкевич М.А. – доктор технических наук, профессор,

Паршина М.В. – ассистент,

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),

spmi@mail.wplus.net

