

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУД НА ГИДРОСЕТЬ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И.В. Кемкин^{1,2}, Р.А. Кемкина¹

¹ Инженерная школа, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия,
e-mail: kemkin@fegi.ru

² Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

Аннотация: Интенсивное освоение недр на протяжении десятилетий привело к образованию на поверхности земли гигантских объемов отходов горнорудного производства. Складированные отвалы вскрышных пород, некондиционных руд и отходы обогащения руд представляют экологическую угрозу для окружающей среды. В результате разнообразных гипергенных процессов невостребованная часть минерального сырья разрушается и формирует высокоминерализованные поровые растворы, которые в виде дренажных вод выносят в окружающую среду широкий спектр химических элементов, в том числе и токсичных. По данным компьютерного моделирования процессов физико-химической трансформации отходов обогащения руд скарново-полиметаллических месторождений Дальнегорского района (Приморский край) на основе термодинамических расчетов поведения природных химических соединений в условиях гипергенеза определен качественный и количественный состав минерализованных поровых растворов, формирующих дренажные воды, поступающие в местную гидросеть. Доминирующими в этих растворах являются ионные и комплексные формы таких элементов, как As, Pb, Zn, Cd, Se, Sb, Bi, Cu и др., концентрации которых в десятки и сотни раз превышают предельно допустимые нормы. Использование метода компьютерного моделирования гипергенной трансформации отходов обогащения руд позволяет более оперативно осуществлять качественную и количественную оценку вероятного экологического загрязнения района размещения хвостохранилищ и грамотно разрабатывать комплекс действенных природоохранных мероприятий для снижения степени негативного воздействия на природную среду.

Ключевые слова: отходы обогащения, гипергенез, деструкция минералов, минерализованные растворы, токсичные элементы, экологический риск.

Для цитирования: Кемкин И. В., Кемкина Р. А. Оценка степени негативного воздействия отходов обогащения руд на гидросеть на основе компьютерного моделирования // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 11. – С. 94–105. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-11-0-94-105.

Severity of drainage system exposure to ore processing waste based on computer modeling

I.V. Kemkin^{1,2}, R.A. Kemkina¹

¹ Engineering School of Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

² Far Eastern Geological Institute, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russia

Abstract: Extensive subsoil use for many decades for satisfaction of increasingly growing economic requirements has resulted in accumulation of gigantic volume of mining and processing waste on the ground surface. Overburden dumps, low-grade ore stockpiles and tailings pose a grave threat to the environment. As a result of various supergene processes, this waste decomposes; highly-mineralized pore solutions appear, flow with drainage water and bring a wide spectrum of chemicals, including toxic elements, to the environment. Based on the computer modeling of physicochemical transformation of mineral processing waste in terms of the skarn complex deposits in the Dalnegorsk area (Primorye), as well as from thermodynamic calculation of the behavior of natural chemical compounds under condition of hypergenesis, the qualitative composition and quantitative formula are determined for mineralized pore solutions in drainage water in local drainage systems. These solutions are dominated by ionic and complex forms of such elements as As, Pb, Zn, Cd, Se, Sb, Bi, Cu and other, at concentrations tens and hundreds times higher than the maximum allowable values. Computer modeling of supergene transformation of ore processing waste allows prompt qualitative and quantitative assessment of probable pollution in the area of tailings storage and, consequently, enables sound environmental measures to be undertaken to mitigate the ecological impact.

Key words: ore processing waste, hypergenesis, mineral destruction, mineralized solutions, toxic elements, ecological risk.

For citation: Kemkin I. V., Kemkina R. A. Severity of drainage system exposure to ore processing waste based on computer modeling. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2019;(11):94-105. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-11-0-94-105.

Введение

Проблема комплексной переработки отходов горнорудного производства как неотъемлемой части концепции рационального недропользования не нова и обсуждается уже не один десяток лет [1–7 и др.]. Тем не менее, актуальность ее не утрачена и в наши дни, что обусловлено разными причинами. С одной стороны, интенсивная добыча минерального сырья на протяжении многих десятилетий приводит к неуклонному сокращению его запасов, вовлечению в производство технологически сложных и труднообогащаемых руд, и, соответственно, к неизбежному и регулярному удорожанию его стоимости. Такая ситуация побуждает поиск новых нетрадиционных источников минерального сырья. С другой стороны, в результате более чем вековой деятельности горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий на поверхности земли накоплены огромные объемы горнорудных отходов (по подсчетам специалистов порядка 100 млрд т), представленных отвалами вскрышных пород

и некондиционных руд и отходами обогачительных фабрик (так называемые хвостохранилища). Последние по ряду критериев вполне обосновано рассматриваются как техногенные месторождения [8–11 и др.], отработка которых позволила бы увеличить минерально-сырьевую базу страны на 15–20%. Однако доля их вовлечения в повторную переработку невелика — около 10% [4].

Вместе с тем добытая и складированная на поверхности земли неэксплуатированная часть рудно-породной массы представляет серьезную экологическую угрозу для окружающей среды. Известно, что химические элементы, кроме промышленной ценности, характеризуются также и различной степенью токсического воздействия как на биосферу в целом, так и человека в частности [12–13]. Оказавшись в зоне гипергенеза, отходы обогащения руд подвергается окислению, растворению, выщелачиванию, гидратации, гидролизу, микробиологическому катализу и ряду других химических реакций, приводящих к разрушению гипо-

генных (первичных) рудных и нерудных минералов. В результате образуется комплекс простых и сложных ионов, одна часть из которых соединяется в новые минеральные фазы, а другая формирует высокоминерализованные поровые растворы. Последние в виде дренажных вод мигрируют за пределы хвостохранилищ, вынося таким образом в окружающую среду широкий спектр химических элементов и их соединений, приводя, с одной стороны, к рассредоточению и, следовательно, потерям минерального сырья, а с другой, к загрязнению прилегающих территорий тяжелыми металлами и токсичными элементами.

Цель данной статьи — показать степень негативного воздействия неэксплуатируемой части минерального сырья на поверхностные водотоки и другие элементы экосистемы на примере хвостохранилищ Центральной обогатительной фабрики ОАО «Дальполиметалл» (г. Дальнегорск), используя метод компьютерного моделирования процессов физико-химического преобразования рудных минералов на основе термодинамических расчетов поведения природных химических соединений в условиях гипергенеза.

Краткая характеристика объекта исследования

Центральная обогатительная фабрика (ЦОФ) г. Дальнегорск с момента основания (первые цеха заложены в 1907 г.) и по сей день перерабатывает сульфидные руды скарновых и жильных полиметаллических и серебро-полиметаллических месторождений. В разные годы поставщиками сырья были месторождения Верхнее, 1-е Советское, 2-е Советское, Светлый Отвод, Партизанское, Николаевское, Садовое, Малышевское, Майминовское и др. Согласно данным минералого-геохимических исследований руды этих месторождений содержат более 30 представителей разных минеральных классов.

Наиболее распространенными являются сульфиды — сфалерит, галенит, арсениопирит, халькопирит, пирротин, пирит, марказит, мельниковит, станнит, валерит, кубанит, акантит, висмутин, штернберgit. В меньшем количестве присутствуют самородные элементы (серебро, висмут), сульфосоли (блеклые руды, диафорит, андорит, бурнонит, овихиит, пираргирит, миаргирит, джемсонит, буланжерит, лиллианит-густавит, козалит, галенобисмутит, матильдит), арсениды (леллингит) и оксиды (магнетит, касситерит). Рентгеноспектральным изучением рудных минералов установлено, что многие из них содержат в виде изоморфной примеси ряд химических элементов (In, Bi, Se, Te, As, Sb, Tl, Ga, Ge, Cd, Co, Ni, Cu, Sn, Mn и др.), содержания которых варьируют от нескольких до десятков, реже сотен и даже тысяч г/т. Например, в сфалерите присутствует примесь (в г/т) Cd — до 3033, In — 55,2, Sn — 50,5, Se — 4,4, Te — 3,0, Ge — 2,2, Ga — 1,1, Tl — 0,6.

Главными промышленными минералами полиметаллических руд Дальнегорского района являются галенит и сфалерит, которые извлекаются ЦОФ в свинцовый и цинковый концентрат соответственно. На плавильном заводе, расположенном в 30 км от ЦОФ (п. Рудная пристань), из свинцового концентрата попутно извлекают серебро и висмут, а из цинкового — кадмий. Все остальные рудные минералы совместно с измельченными рудовмещающими породами уходят в отходы переработки и складываются на хвостохранилищах. Технологический процесс обогащения руд на ЦОФ, включающий ряд последовательных операций дробления руды, грохочения, отсадки, измельчения, концентрации, обогащения, флотогравитации и флотации, позволяет извлекать всего 8,52% от добытого объема руды. Соответственно, в отходы обогащения уходит 91,48% рудно-породной массы, которые до 1978 г. складирова-

лись на так называемом «Старом» хвостохранилище, а с 1978 г. — на «Новом». Объем рудоносных песков на «Старом» хвостохранилище составляет 10,6 млн т, а на «Новом» немного более 30 млн т.

Данные минералогических исследований показывают, что лежалые пески на 96,6% для «Старого» и 97,4% для «Нового» хвостохранилищ сложены нерудными минералами. Преобладают геденбергит, кварц, кальцит, хлорит, серицит, турмалин, гранат. Менее распространены флюорит, ильваит, эпидот, волластонит, стильпно-мелан, халцедон, аксинит, апатит, гранат, цеолит, амфибол. Рудные минералы составляют, соответственно, 3,4 и 2,6% (в среднем 3%). Наиболее распространенными среди них являются сфалерит (3–4%), галенит (2,5–3%), пирит (15–20%), арсенопирит (3–5%), халькопирит (10–15%), пирротин (20–25%), магнетит (30–35%), станнин и сульфосили Pb и Ag (до 2%). Другие рудные минералы (касситерит, кубанит, валлериит, акантит, блеклые руды, висмут, галенобисмутит и др.) присутствуют в количествах менее 1%. Нерудные минералы хвостов, равноправно участвующие в гипергенном преобразовании, тоже содержат в виде изоморфной примеси ряд промышленных/токсичных элементов. Например, кадмий, содержание которого в геденбергите достигает 35,4 г/т, в кварце 35 г/т, а в кальците 20 г/т. Германий в количестве от 0,7 до 4,5 г/т присутствует в кальците и кварце. Стильпно-мелан, широко распространенный на Николаевском месторождении, содержит до 10,6 г/т индия.

Зная объем накопленных отходов обогащения и средние содержания в них рудных минералов, легко рассчитать количества каждого минерала и конкретных химических элементов, образующих эти минералы. Например, ориентировочные количества галенита в песках обоих хвостохранилищ при среднем его содержании 0,083%, составляет 33 852 т. По

данным рентгеноспектральных анализов в галените в виде изоморфной примеси присутствуют (в %) Fe — до 0,97, Zn — 1,57, Bi — 0,1, Te — 0,002, Sb — 0,015, Cu — 0,06, Ag — 0,15, Se — 0,003. Следовательно, только в виде галенита в хвостах находится (в т) Pb — 28 178,41, S — 4702,04, Fe — 328,36, Zn — 531,48, Bi — 33,85, Te — 0,68, Sb — 5,08, Cu — 20,31, Ag — 50,78 и Se — 1,01. С учетом всех рудных минералов ориентировочные количества химических элементов в хвостах следующие (в т): Mn — 158, Fe — 611 311, As — 22 055, S — 309 944, Pb — 32 136, Zn — 21 263, Bi — 96, Cd — 128, Te — 219, Sb — 242, Ni — 734, Co — 465, Cu — 44 396, Sn — 2393, In — 47, Ga — 239, Ti — 23, Ag — 194, Se — 221.

Методика

Оценка степени негативного воздействия отходов переработки руд на окружающую среду выполнена посредством моделирования процессов химической деструкции рудных минералов при взаимодействии их с природными окислителями (дождевые и талые воды, кислород и углекислый газ воздуха и др.) и ионного состава образующихся поровых растворов, которые в виде дренажных вод вытекают за пределы хвостохранилищ. Моделирование проводилось с использованием программного продукта «Селектор-Windows» [14–15].

В основу моделирования природного минералообразования, включая и минералообразование, происходящее в результате химических реакций в системе вода (раствор) — горная порода (минерал), положены представления об изменении свободной энергии Гиббса (ΔG) и стремлении ее к минимуму [16–18]. Энергия Гиббса (ΔG) — термодинамическая функция состояния системы, являющаяся критерием ее равновесности и направленности процесса реакций. Она определяется изменениями изобарно-

изотермического потенциала (т.е. интегральными функциям энтальпии — H , энтропии — S и температуры — T). При термодинамических расчетах химических реакций минералообразования обычно используют предварительно рассчитанные значения изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала образования химического соединения путем реакции из простых веществ.

Программа «Селектор» не рассчитывает реакции, а находит глобальный минимум того или иного термодинамического потенциала (т.е. минимум функции свободной энергии Гиббса) и вычисляет на этой основе минеральный парагенезис. При этом метод минимизации энергии Гиббса подразумевает как равновесие водного раствора с его компонентами и минералами, выпадающими из него, так и равновесие раствора и выпадающих из него минералов с первичной породой (минералом). Не вдаваясь в детали методического и математического описания принципа минимизации ΔG , следует отметить, что с помощью программы «Селектор-Windows» можно выяснить основные тенденции необратимых физико-химических процессов минерального преобразования, в том числе и в условиях гипергенеза.

Вместе с тем, при разработке моделей компьютерного моделирования физико-химических процессов разрушения рудных минералов невозможно учесть всех обстоятельств, влияющих на направленность и скорость химических реакций, которые определяют, какие элементы и в каких количествах перейдут в поровые растворы и будут вынесены дренажными водами. Например, как учесть степень неоднородности хвостов (т.е. неравномерность распределения рудных зерен в теле хвостохранилища) или степень механической дезинтеграции (мономинеральные зерна или сростки различных минеральных классов), или степень ли-

тификации песков, или, наконец, объем шламового озера, степень разбавления его дождевыми и тальными водами и количество в нем флотационных реагентов?

Поэтому все полученные в результате моделирования данные по вещественному составу минерализованных растворов, а также по концентрации элементов в этих растворах следует рассматривать как первое приближение к реальной действительности в природных системах. Модели способны показать качественную и с некоторой долей условности количественную характеристики как трансформации рудного вещества в отходах горнорудного производства, открытых к доступу природных окислителей, так и образующегося минерализованного раствора.

Моделирование выполнено с учетом климатических условий района расположения хвостохранилищ ($P = 1$ атм, $T = 25$ °С) и в открытом доступе атмосферы, химический состав которой взят в соответствии с Р. Хорном [19]. Состав дождевой воды принят по И.К. Карпову [15]. Термодинамические базы «Селектора» были дополнены данными [20–21].

Результаты и обсуждение

Прямым свидетельством миграции токсичных элементов и тяжелых металлов из хвостохранилищ служит состав вытекающих из них дренажных вод. Это подтверждается данными многочисленных исследований [22–29], которыми установлено, что при окислении сульфидов образуются гидролитически кислые соединения и серная кислота, превращающие дренирующие через хвостохранилища нейтральные атмосферные воды в кислые сульфатные воды с высоким содержанием лито-халькофильных элементов. Концентрации токсичных элементов в таких водах в сотни и тысячи раз превышают регионально-фоновый уровень речных вод.

По данным изучения химических составов рудных минералов в хвостах ЦОФ установлено, что в них присутствует порядка 20 химических элементов, многие из которых (Pb, Cd, Zn, As, Se, Te, Fe, Cu, Sb, Bi и др.) токсичны и относятся к 1 и 2 классам опасности. Находясь ежедневно и ежечасно на протяжении уже многих лет в зоне гипергенеза под воздействием природных окислителей, рудные минералы подвергаются разрушению и растворению. Чтобы выяснить, какие из токсичных элементов свяжутся в новые минеральные фазы, а какие перейдут в раствор, в какой форме и в каких количествах, было выполнено моделирование процессов химической трансформации наиболее распространенных рудных минералов на основе термодинамических расчетов поведения их в условиях гипергенеза. Это позволило определить ионный состав и содержание элементов в образующихся поровых растворах, вытекающих в виде дренажных вод.

При моделировании процессов гипергенного преобразования хвостов обогащения были рассмотрены два варианта задач — поведение отдельного минерала во взаимодействии с природными водами, а также их совокупности, с целью определения потенциальной токсической опасности конкретного минерала и, соответственно, их естественной ассоциации. При этом в каждом варианте были смоделированы по две системы — приповерхностная (резервуар 1), включающая природную воду, приведенную в равновесие с атмосферой + минерал (группа минералов) и более глубинная (резервуар 2), состоящая из просачивающегося из первой системы раствора, обедненного растворенным кислородом, но обогащенного различными ионами + минерал (группа минералов). Для всех моделей были выбраны единые термо-барометрические условия — $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$.

Термодинамические параметры рассчитывались для 20 независимых компонентов (элементы, составляющие первичные рудные минералы), 349 зависимых компонентов (различные ионные формы этих элементов), из них растворенных частиц — 284, газов — 30, твердой фазы (минералов) — 35.

Результаты моделирования показывают, что в обоих вариантах, будь то один минерал или минеральная ассоциация, наиболее активно деструкция минералов происходит в первой (приповерхностной) системе, в которой в результате окислительных процессов и растворения в водный раствор поступает наибольшее количество металлов в форме ионов и комплексных соединений.

Так, при растворении 1 г кадмий-содержащего сфалерита ($\text{Zn}_{1.01}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.02}\text{Cd}_{0.02}\text{S}_{0.92}$) в 100 л воды, приведенной в равновесие с атмосферой, данный минерал полностью растворяется с образованием 0,6128 г новых минеральных фаз, представленных сульфатами — корнелитом $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$, брошанитом $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, халькантитом $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, госларитом $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ и гуннингитом $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})$. Другая его часть (примерно 50%) в виде ионов Cd^{+2} , CdOH^+ , CuO , CuOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, ZnO^+ , ZnOH^+ , HSO_4^- , SO_4^{-2} переходит в раствор, pH которого снижается до 1,1611 за счет высокой концентрации анионов серной кислоты (9,5762 мг/кг или мг/л). Количество ионов кадмия, меди и цинка в образовавшемся растворе составляет соответственно 0,295; 0,123 и 9,364 мг/л воды, что превышает ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения, соответственно, в 59; 12,3 и 936,4 раз.

Взаимодействие 1 г галенита ($\text{Pb}_{0.87}\text{Cu}_{0.08}\text{Ag}_{0.10}\text{Bi}_{0.06}\text{S}_{0.95}$) с 100 л воды, приведенной в равновесие с атмосферой, приводит к образованию 1,1077 г англезита (PbSO_4) и обогащению раствора катионами PbOH^+ , PbO , AgNO_3 , AgOH_2 ,

CuO, CuOH⁺¹, Bi⁺³, BiO⁺, BiO₂⁻, BiOH⁺², HBiO₂ и анионами HSO₄⁻, SO₄⁻², суммарная концентрация которых составляет для катионов — 1,194, а анионов — 0,514 мг/л воды. При этом pH раствора снижается до 5,0549. Наибольшее количество ионов в растворе представлено (в мг/л воды) AgNO₃ — 0,726, CuOH⁺¹ — 0,275 и BiO⁺ — 0,189, что превышает ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения по серебру в 14,52, а по меди — в 275 раз.

Аналогичным образом в условиях гипергенеза ведут себя и другие сульфиды и арсениды. Однако наибольшее количество ионов токсичных металлов (в качественном отношении) продуцируют в водный раствор сульфосоли.

Например, при взаимодействии 1 г теннантита (Cu_{6.89}Ag_{3.99}Cu_{0.89}Fe_{1.84}Sb_{1.69}As_{2.13}S_{11.85}Se_{0.60}), широко распространенного в рудах месторождений Николаевское, Партизанское и 1-е Советское, с 100 л атмосферной воды, уравновешенной с воздухом, данный минерал полностью растворяется с образованием 0,1367 г новых минеральных фаз, представленных сульфатами железа и меди — корнелитом Fe₂SO₄(H₂O)₇, антлеритом Cu₃SO₄(OH)₄, брошанитом Cu₄SO₄(OH)₆, халькантитом CuSO₄(H₂O)₅. Остальные минералообразующие элементы, в том числе и часть Fe и Cu, переходят в раствор в виде ионов: AgNO₃, AgOH, CuO, CuOH⁺, CuAsO₄⁻, CuH₂, AsO₄⁺, CuHAsO₄⁺, Fe(OH)₄⁻, H₂SeO₃⁺, H₂AsO₄⁻, H₃AsO₄⁺, HAsO₄⁻, HSO₄⁻, HSbO₂⁺, HSeO₃⁻, HSeO₄⁻, SO₄⁻², Sb(OH)₃⁺, SbO₂⁻, SeO₄⁻². При этом, наибольшие концентрации отмечаются для ионов (в мг/л) Ag — 3,0181, Cu — 3,9646, Sb — 1,2235, Se — 0,4106. Содержание анионов серной кислоты составляет 4,7178 мг/л, а pH раствора снижается до 1,1608. Превышение ПДК, в соответствии с этой моделью, составляет для Ag — 60,36, Cu — 3964,6, Sb — 24,47, Se — 410,6 раз.

Результаты компьютерного моделирования гипергенного преобразования наиболее распространенных рудных минералов показывают потенциальную экологическую опасность каждого из них. Однако степень токсического воздействия на окружающую среду намного возрастает, если окислению и растворению подвергается не отдельный минерал, а вся их естественная совокупность. Моделирование процесса одновременного растворения и окисления всей минеральной ассоциации лежалых песков (рудные и нерудные минералы, взятые по 1 молю) в 1 т воды показывает, что в результате гипергенной трансформации гипогенные минералы разрушаются, преобразуются в различные ионные формы и, смешиваясь с атмосферными водами, образуют высокоминерализованные поровые растворы. Концентрация их настолько велика, что кристаллизуются новые (вторичные) минералы, представленные гетитом FeO(OH), мелантеритом FeSO₄(H₂O)₇, плюмбоярозитом Pb_{0.5}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆, корнелитом Fe₂SO₄(H₂O)₇, мирабилитом Na₂SO₄(H₂O)₁₀, антлеритом Cu₃SO₄(OH)₄, смитсонитом ZnCO₃, гипсом CaSO₄(H₂O)₂, брошанитом Cu₄SO₄(OH)₆, ярозитом KFe₃(SO₄)₂(OH)₆, халькантитом CuSO₄(H₂O)₅, госларитом ZnSO₄(H₂O)₇, англезитом PbSO₄, сенармотитом Sb₂O₃ и др. Тем не менее, значительная часть исходного гипогенного вещества остается в растворе в виде несвязанных ионов и комплексных соединений — Ag⁺, AgNO₃, AgOH, AlOH⁺², Al(OH)₃, Al⁺³, AlO⁺, AlH₂AsO₄⁺², AlHAsO₄⁺, AlSO₄⁺, AsO₄⁻³, BiOH⁺², CaOH⁺, CaCO₃, Ca(HCO₃)⁺, CaAsO₄⁻, CaH₂AsO₄⁺, CaSO₄, Cd⁺², CdOH⁺, CuO, CuOH⁺, CuH₂AsO₄⁺, CuHAsO₄⁺, CuSO₄, Fe(OH)₄⁻, HAsO₂, HAsO₄⁻, H₃AsO₄⁺, H₂AsO₄⁻, H₂SeO₃⁻, HSeO₄⁻, Bi⁺³, BiO⁺, HBiO₂, HFeO₂, HSO₄⁻, HSbO₂⁺, HSiO₃⁻, MgHCO₃⁺, MgHSiO₃⁺, MnO₄⁻, MnO₄⁻², PbH₂AsO₄⁺, PbHAsO₄⁺, PbOH⁺, Sb(OH)₃⁺, SbO₂⁻, SO₄⁻², SeO₃⁻², SeO₄⁻², ZnO, ZnOH⁺, ZnHCO₃⁺, ZnH₂AsO₄⁺, ZnSO₄, ZnAsO₄⁻,

$Zn(SO_4)_2^{-2}$, суммарная концентрация которых составляет 3181,17 мг/л. Из них 1736,6 мг/л приходится на анионы серной кислоты, что снижает pH раствора до 1,1890 (сильно кислый раствор).

Результаты моделирования полностью верифицируются с данными, полученными как при изучении новообразованных гипергенных минералов в теле хвостохранилищ ЦОФ г. Дальнегорск [30, 31], так и в ходе гидрохимических исследований дренажных и сточных вод, вытекающих с хвостохранилищ в р. Рудная [22–23, 27 и др.].

Для большей наглядности степени экологической опасности хвостов ЦОФ можно рассчитать примерное количество каждого из токсичных металлов, которое поступает в результате самопроизвольной миграции из хвостохранилищ в гидросеть района за год. Например, такой элемент как As присутствует в модельном поровом растворе в виде 17 различных комплексных форм. Концентрация многих из них очень высока и значительно превышает ПДК.

В частности, $AlH_2AsO_4^{+2} - 1,5702$ мг/л, $AlHAsO_4^+ - 0,0164$, $CaH_2AsO_4^+ - 1,5769$, $CuH_2AsO_4^+ - 0,38478$, $CuHAsO_4^+ - 0,0512$, $H_2AsO_4^- - 4,219$, $H_3AsO_4^+ - 0,46384$, $PbH_2AsO_4^+ - 0,0028$, $ZnH_2AsO_4^+ - 1,122$, $ZnHAsO_4 - 0,0051$. Содержание, например, $H_2AsO_4^-$ согласно данным моделирования составляет 4,219 мг/л или 4,219 г/т воды. Площадь обоих хвостохранилищ ЦОФ составляет порядка 840 000 м² (320 000 м² «Старое» и 518 000 м² «Новое»). Учитывая, что среднегодовая норма осадков в Дальнегорском районе составляет 900–1100 мм, то количество воды, выпавшей на эту площадь, равняется в среднем 840 т. Соответственно, количество $H_2AsO_4^-$, вынесенное этим объемом воды будет составлять порядка 3544 кг. В пересчете на чистый мышьяк это составит 1878,32 кг (в соединении $H_2AsO_4^-$ мышьяк состав-

ляет 53%). Но $H_2AsO_4^-$ не единственное соединение мышьяка в поровом растворе. Применив вышеприведенные расчеты к другим его формам, получаем еще 1827 кг (588,27 + 6,18 + 548,22 + + 118,4 + 15,83 + 205,66 + 0,51 + + 342,3 + 1,6). Итого, количество мышьяка, выносимое дренажными водами в гидросеть за год, составит 3705,32 кг. Аналогичным образом можно рассчитать ориентировочные количества любых других элементов, перешедших в поровые растворы в результате гипергенной трансформации гипогенных минералов хвостов обогащения ЦОФ за 1 год. В соответствии с данными моделирования, например (в кг), Pb — 14,2, Zn — 307,09, Cu — 123,03, Cd — 189,37, Bi — 156,22, Se — 408,32, Sb — 228,29, серной кислоты — 14 587,44.

Заключение

На основе данных термодинамических расчетов поведения минералов в условиях гипергенеза проведена оценка воздействия хвостохранилищ Дальнегорского района на местную гидросеть. Как установлено в ходе моделирования (и подтверждено при изучении вещественного состава лежалых песков), в результате окисления, растворения и гидратации гипогенных минералов большая их часть преобразуется в новые минеральные формы. Другая часть переходит в раствор и с дренажными водами проникает в местную гидросеть, обуславливая в ней высокие концентрации токсичных элементов, что также подтверждается данными гидрохимических исследований. Попадая с растворами в виде комплексных соединений или коллоидных частиц в водоемы, токсичные металлы включаются в трофические цепи от планктона до зообентоса и свободно плавающих организмов, создавая тем самым серьезную экологическую угрозу биосфере.

При этом наибольшую опасность представляют ионные и комплексные формы таких элементов как As, Pb, Zn, Cd, Se,

Sb, Bi, Cu и др., концентрации которых в десятки и сотни раз превышают предельно допустимые нормы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ласкорин Б. Н., Барский Л. А., Персии В. З. Безотходная технология минерального сырья. Системный анализ. — М.: Недра, 1984. — 320 с.
2. Боженов П. И. Комплексное использование минерального сырья и экология. — М.: Изд-во АСВ, 1994. — 264 с.
3. Чантурия В. А., Чаплыгин Н. Н., Вигдергауз В. Е. Стратегия сокращения, вторичного использования и переработки отходов горнопромышленного производства в исследованиях Российской академии наук // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. — СПб.: Изд-во Роза мира, 2005. — С. 230—235.
4. Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е. Инновационные технологии переработки техногенного минерального сырья // Горный журнал. — 2008. — № 6. — С. 71—74.
5. Трубецкой К. Н., Чантурия В. А., Каплунов Д. Р., Рьльникова М. В. Комплексное освоение месторождений и глубокая переработка минерального сырья. — М.: Наука, 2010. — 437 с.
6. Абрамов А. А. Пути развития теории обогатительных процессов и создания инновационных технологий комплексного использования сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2012. — № 1. — С. 165—178.
7. Твердов А. А., Жура А. В., Соколова М. А. Проблемы комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов и освоения техногенных месторождений // Рациональное освоение недр. — 2013. — № 5. — С. 16—20.
8. Трубецкой К. М., Уманец В. Н., Никитин М. Б. Классификация техногенных месторождений, основные категории и понятия // Горный журнал. — 1989. — № 2. — С. 6—9.
9. Макаров А. Б. Техногенные месторождения минерального сырья // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Т. 6. — № 8. — С. 76—80.
10. Комаров М. А., Алискеров В. А., Кусевич В. И., Заверткин В. Л. Горно-промышленные отходы — дополнительный источник минерального сырья // Минеральные ресурсы России: экономика и управление. — 2007. — № 4. — С. 3—9.
11. Богатиков О. А., Бортников Н. С., Докучаев А. Я., Гурбанов А. Г., Карамурзов Б. С. Техногенные месторождения полезных ископаемых: основные аспекты на современном этапе (на примере Тырныаузского месторождения) // Доклады академии наук. — 2014. — Т. 456. — № 2. — С. 213—218.
12. Давыдова С. Л. О токсичности ионов металлов // Химия. — 1991. — № 3. — С. 48—57.
13. Сахарова М. С., Китаенко А. Э., Рябов А. Н. Формы нахождения и особенности накопления экологически потенциально вредных элементов на месторождениях золото-серебряной формации Северо-Востока России // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. — 1994. — № 2. — С. 55—62.
14. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. — М.: Недра, 1976. — 255 с.
15. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. — Новосибирск: Наука, 1981. — С. 372—383.
16. Матвеев Л. А. Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породой при выветривании / Кора выветривания и гипергенное рудообразование. — М.: Наука, 1977. — С. 123—132.
17. Кашик С. А., Карпов И. К. Основные проблемы физико-химической теории необратимых процессов минералообразования в коре выветривания / Кора выветривания и гипергенное рудообразование. — М.: Наука, 1977. — С. 87—99.
18. Казьмин Л. А. Расчет химических равновесий и уточнение термодинамических констант методом минимизации свободной энергии в системе H_2S-H_2O / Физико-химия эндогенных процессов. — Новосибирск: Наука, 1979. — С. 190—209.
19. Хорн Р. Морская химия. — М.: Мир, 1972. — 398 с.
20. Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.1, K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. No. 2131 461 p.

21. Charykova M. V., Krivovicheva V. G., Depmeirb W. Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulfates in the Oxidation Zone of Sulfide Ores: I. Thermodynamic Constants at Ambient Conditions // *Geology of Ore Deposits*. 2010. Vol. 52. No. 8. pp. 689–700.

22. Елпатьевская В. П. Взаимодействие подотвальных вод полиметаллических месторождений с водами местного речного стока. // *География и природные ресурсы*. — 1997. — № 2. — С. 57–62.

23. Аржанова В. С. Влияние горнопромышленного техногенеза на речные воды // *География окружающей среды*. — 2010. — № 1. — С. 40–44.

24. Castro-Larrañoitia J., Kramar U., Monroy-Fernández M. G., Viera-De´cida F., Garcí´a-González E. G. Heavy metal and arsenic dispersion in a copper-skarn mining district in a Mexican semi-arid environment: sources, pathways and fate // *Environment Earth Science*. 2013. Vol. 69. pp. 1915–1929.

25. Carvalho P. C. S., Neiva A. M. R., Silva M. M. V. G., Antunes I. M. H. R. Metal and metalloid leaching from tailings into streamwater and sediments in the old Ag–Pb–Zn Terramonte mine, northern Portugal // *Environment Earth Science*. 2014. Vol. 71. pp. 2029–2041.

26. Esteller M. V., Domí´nguez-Mariani E., Garrido S. E., Avilés M. Groundwater pollution by arsenic and other toxic elements in an abandoned silver mine, Mexico // *Environment Earth Science*. 2015. Vol. 74. pp. 2893–2906.

27. Оводова Е. В., Тарасенко И. А., Нагорнова Н. А., Сальникова Л. А. Геохимия хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики (Дальнегорский район, Приморский край) // *Вестник ДВО РАН*. — 2016. — № 5. — С. 43–51.

28. Sađlam E. S., Akçay M. Chemical and mineralogical changes of waste and tailings from Murgul Cu deposits (Artvin, NE Turkey): implications for occurrence of acid mine drainage // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. Vol. 23. pp. 6584–6607.

29. Palapa T. M., Maramis A. A. Heavy metals in water of stream near an amalgamation tailing ponds in Talawaan–Tatelu gold mining, North Sulawesi, Indonesia // *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 14. pp. 428–436.

30. Тарасенко И. А., Зиньков А. В. Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд. — Владивосток: Дальнаука, 2001. — 184 с.

31. Грехнев Н. И. Геохимическая трансформация гипогенных минералов в хвостохранилищах юга Дальнего Востока // *Экологическая геохимия*. — 2011. — № 1 (11). — С. 17–23. **ТИАБ**

REFERENCES

1. Laskorin B. N., Barskiy L. A., Persii V. Z. *Bezotkhodnaya tekhnologiya mineral'nogo syr'ya. Sistemnyy analiz* [Безотходная технология минерального сырья. Системный анализ], Moscow, Nedra, 1984, 320 p.

2. Bozhenov P. I. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya i ekologiya* [Complex use of mineral raw materials and ecology], Moscow, Izd-vo ASV, 1994, 264 p.

3. Chanturiya V. A., Chaplygin N. N., Vigdergauz V. E. The strategy of reducing, reusing and recycling mining waste in research of the Russian Academy of Sciences. *Sovremennye problemy kompleksnoy pererabotki prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya* [Modern problems of complex processing of natural and man-made mineral raw materials], Saint-Petersburg, Izd-vo Roza mira, 2005, pp. 230–235.

4. Chanturiya V. A., Vigdergauz V. E. Innovative technologies for processing technogenic mineral raw materials. *Gornyy zhurnal*. 2008, no 6, pp. 71–74. [In Russ].

5. Trubetskoy K. N., Chanturiya V. A., Kaplunov D. R., Ryl'nikova M. V. *Kompleksnoe osvoenie mestorozhdeniy i glubokaya pererabotka mineral'nogo syr'ya* [Complex development of deposits and deep processing of mineral raw materials], Moscow, Nauka, 2010, 437 p.

6. Abramov A. A. Ways of development of the theory of enrichment processes and creation of innovative technologies for the integrated use of raw materials. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2012, no 1, pp. 165–178. [In Russ].

7. Tverdov A. A., Zhura A. V., Sokolova M. A. Problems of the integrated use of mineral resources and the development of technogenic deposits. *Ratsional'noe osvoenie nedr*. 2013, no 5, pp. 16–20. [In Russ].

8. Trubetskoy K. M., Umanets V. N., Nikitin M. B. Classification of technogenic deposits, main categories and concepts. *Gornyy zhurnal*. 1989, no 2, pp. 6–9. [In Russ].

9. Makarov A. B. Technogenic deposits of mineral raw materials. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*. 2000. Vol. 6, no 8, pp. 76–80. [In Russ].
10. Komarov M. A., Aliskerov V. A., Kusevich V. I., Zavertkin V. L. Mining and industrial wastes as an additional source of mineral raw materials. *Mineral'nye resursy Rossii: ekonomika i upravlenie*. 2007, no 4, pp. 3–9. [In Russ].
11. Bogatnikov O. A., Bortnikov N. S., Dokuchaev A. YA., Gurbanov A. G., Karamurзов B. S. Technogenic mineral deposits: main aspects at the present stage (using the example of the Tyrnauz deposit). *Doklady akademii nauk*. 2014. Vol. 456, no 2, pp. 213–218. [In Russ].
12. Davydova S. L. On the toxicity of metal ions. *Khimiya*. 1991, no 3, pp. 48–57. [In Russ].
13. Sakharova M. S., Kitaenko A. E., Ryabov A. N. Forms of finding and features of accumulation of environmentally potentially harmful elements in the fields of the gold-silver formation of the North-East of Russia. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4: Geologiya*. 1994, no 2, pp. 55–62. [In Russ].
14. Karpov I. K., Kiselev A. I., Letnikov F. A. *Modelirovanie prirodnogo mineraloobrazovaniya na EVM* [Modeling of natural mineral formation on a computer], Moscow, Nedra, 1976, 255 p.
15. Karpov I. K. *Fiziko-khimicheskoe modelirovanie na EVM v geokhimii* [Physical and chemical modeling on a computer in geochemistry], Novosibirsk, Nauka, 1981, pp. 372–383.
16. Matveev L. A. Experimental and theoretical substantiation of the mechanism of interaction of water with the rock during weathering. *Kora vyvetrivaniya i gipergennoe rudoobrazovanie* [Weathering crust and hypogene mineralization], Moscow, Nauka, 1977, pp. 123–132.
17. Kashik S. A., Karpov I. K. Main problems of the physicochemical theory of irreversible processes of mineral formation in the weathering crust. *Kora vyvetrivaniya i gipergennoe rudoobrazovanie* [Weathering crust and hypogene mineralization], Moscow, Nauka, 1977, pp. 87–99.
18. Kaz'min L. A. Calculation of chemical equilibria and refinement of thermodynamic constants by the method of minimizing the free energy in the H₂S-H₂O system. *Fiziko-khimiya endogennykh protsessov* [Physico-Chemistry of Endogenous Processes], Novosibirsk, Nauka, 1979, pp. 190–209.
19. Khorn R. *Morskaya khimiya* [Marine chemistry], Moscow, Mir, 1972, 398 p.
20. Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.1, K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1995. No. 2131 461 p.
21. Charykova M. V., Krivovicheva V. G., Depmeirb W. Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulfates in the Oxidation Zone of Sulfide Ores: I. Thermodynamic Constants at Ambient Conditions. *Geology of Ore Deposits*. 2010. Vol. 52. No. 8. pp. 689–700.
22. Elpat'evskaya V. P. Interaction of sub-basement waters of polymetallic deposits with the waters of local river runoff. *Geografiya i prirodnye resursy*. 1997, no 2, pp. 57–62. [In Russ].
23. Arzhanova B. C. Effect of mining technogenesis on river waters. *Geografiya okruzhayushchey sredy*. 2010, no 1, pp. 40–44. [In Russ].
24. Castro-Larragoitia J., Kramar U., Monroy-Fernańdez M. G., Viera-Deńcida F., Garcıńa-González E. G. Heavy metal and arsenic dispersion in a copper-skarn mining district in a Mexican semi-arid environment: sources, pathways and fate. *Environment Earth Science*. 2013. Vol. 69. pp. 1915–1929.
25. Carvalho P. C. S., Neiva A. M. R., Silva M. M. V. G., Antunes I. M. H. R. Metal and metalloid leaching from tailings into streamwater and sediments in the old Ag–Pb–Zn Terramonte mine, northern Portugal. *Environment Earth Science*. 2014. Vol. 71. pp. 2029–2041.
26. Esteller M. V., Domıńguez-Mariani E., Garrido S. E., Avile´s M. Groundwater pollution by arsenic and other toxic elements in an abandoned silver mine, Mexico. *Environment Earth Science*. 2015. Vol. 74. pp. 2893–2906.
27. Ovodova E. V., Tarasenko I. A., Nagornova N. A., Sal'nikova L. A. Geochemistry of tailings of the Krasnorechensk enrichment plant (Dalnegorsky district, Primorsky Krai). *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*. 2016, no 5, pp. 43–51. [In Russ].
28. Sađlam E. S., Akçay M. Chemical and mineralogical changes of waste and tailings from Murgul Cu deposits (Artvin, NE Turkey): implications for occurrence of acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. Vol. 23. pp. 6584–6607.
29. Palapa T. M., Maramis A. A. Heavy metals in water of stream near an amalgamation tailing ponds in Talawaan–Tatelu gold mining, North Sulawesi, Indonesia. *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 14. pp. 428–436.

30. Tarasenko I.A., Zin'kov A.V. *Ekologicheskie posledstviya mineralogo-geokhimicheskikh preobrazovaniy khvostov obogashcheniya Sn-Ag-Pb-Zn rud* [Ecological consequences of mineralogical and geochemical transformations of the tailings of Sn-Ag-Pb-Zn ores], Vladivostok, Dal'nauka, 2001, 184 p.

31. Grekhnev N.I. Geochemical transformation of hypogenic minerals in tailings of the south of the Far East. *Ekologicheskaya geokhimiya*. 2011, no 1 (11), pp. 17–23. [In Russ].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Кемкин Игорь Владимирович*¹ — д-р геол.-минерал. наук, профессор; зав. лабораторией, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, e-mail: kemkin@fegi.ru,

*Кемкина Раиса Анатольевна*¹ — канд. геол.-минерал. наук, доцент,
¹ Инженерная школа, Дальневосточный федеральный университет.

Для контактов: Кемкина Р.А., e-mail: kemkin@fegi.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*I.V. Kemkin*¹, Dr. Sci. (Geol. Mineral.), Professor, e-mail: kemkin@fegi.ru; Head of Laboratory, Far Eastern Geological Institute, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, 680022, Vladivostok, Russia,

*R.A. Kemkina*¹, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Assistant Professor,

¹ Engineering School of Far Eastern Federal University, 690950, Vladivostok, Russia.

Corresponding author: R.A. Kemkina, e-mail: kemkin@fegi.ru.



РУКОПИСИ, ДЕПОНИРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ГОРНАЯ КНИГА»

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭЛЕКТРОБАЛАНСА ПРИМЕНительно К ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ УСТАНОВКАМ И КОМПЛЕКСАМ НА ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

(№ 1207/11–19 от 22.10.2019; 6 с.)

*Грибкова Ольга Сергеевна*¹ — аспирант,

*Дьячков Николай Борисович*¹ — канд. техн. наук, старший преподаватель,

*Пичуев Александр Вадимович*¹ — канд. техн. наук, доцент,

¹ НИТУ «МИСиС».

Рассмотрены составляющие энергетических потерь и их место в структуре энергетического баланса применительно к условиям горного производства. Приведены основные методические принципы, расчетные соотношения для определения составляющих энергобаланса, а также критерий оценки эффективности работы технологических агрегатов с помощью коэффициента полезного действия.

Ключевые слова: энергетический баланс, потери энергии, энергоэффективность, полезный расход электроэнергии.

METHOD OF DETERMINING THE COMPONENTS OF ELECTRICAL BALANCE IN RELATION TO TECHNOLOGICAL INSTALLATIONS AND COMPLEXES AT MINING ENTERPRISES

*O.V. Gribkova*¹, Graduate Student,

*N.B. Dyachkov*¹, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer,

*A.V. Pichuev*¹, Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor,

¹ National University of Science and Technology «MISIS», 119049, Moscow, Russia.

The article considers the components of energy losses and their place in the structure of the energy balance in relation to the conditions of mining. The basic methodological principles, calculated ratios for determining the components of the energy balance, as well as the criterion for evaluating the efficiency of technological units using the efficiency factor are given.

Key words: energy balance, energy loss, energy efficiency, useful electricity consumption.