Гидрохимические аномалии в районе складирования сульфидных отходов золотодобычи (пос. Вершино-Дарасунский, Забайкальский край)

Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Саева О.П., Корнеева Т.В.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: YurkevichNV@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: В статье приведены результаты исследования состава поверхностных вод в районе складирования отходов разработки Дарасунского рудного узла. Высокие содержания пирита, арсенопирита, блёклых руд в отходах обуславливают присутствие в потоках рассеяния благородных металлов и мышьяка. В растворенной части поверхностных вод р. Дарасун ниже по течению после складированных отходов и фабрики обнаружен широкий спектр химических элементов, концентрации которых превышают фоновые и кларковые содержания: Cu, Zn, Cd, Pb, Au, Ag, Tl, Be. Элемент первого класса опасности Tl, присутствует в техногенных потоках рассеяния в наиболее токсичной, биодоступной свободноионной форме Tl^+ . Среди форм бериллия свободные катионы преобладают в техногенных кислых сульфатных водах, а после смешения с природными водоемами основной формой является менее токсичная гидроксидная $Be(OH)_2(aq)$. Подвижность благородных металлов в природных водотоках обеспечивается комплексообразованием с цианидными лигандами в случае с серебром и гидроксокомплексами – для золота.

Hydrochemical anomalies in the surroundings of the sulfide gold mining wastes (Vershino-Darasun, Trans-Baikal Region)

Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Saeva O.P., Korneeva T.V.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS (IPGG SB RAS), Novosibirsk

ABSTRACT. The article presents the results of the surface water composition investigation in the vicinity of the Darasun mine tailings area. The high contents of pyrite, arsenopyrite, and faded ores in the waste determine the presence of noble metals and arsenic in the scattering fluxes. In the dissolved part of the surface water of the Darasun river downstream after the stored waste and the factory, a wide range of chemical elements was found, the concentrations of which exceed the background and clark contents: Cu, Zn, Cd, Pb, Au, Ag, Tl, and Be. An element of the first hazard class Tl, is present in technogenic dispersion flows in the bioavailable free-ion form of Tl^+ . Among the beryllium forms, free cations prevail in technogenic acidic sulfate waters, and after mixing with natural reservoirs, the main form is less toxic hydroxide $Be(OH)_2(aq)$. The mobility of the noble metals in natural streams is ensured by complexation with cyanide ligands in the case of silver and hydroxocomplexes for gold.

ВВЕДЕНИЕ

Отходы золотодобычи в нашей стране рассматриваются как с точки зрения потенциального резерва золота [4, 2], так и с позиций загрязнения природных экосистем [1, 9; 5]. Окисление основных сульфидсодержащих минералов (пирит) в составе отходов приводит к формированию кислых (рН 2) высокоминерализованных растворов (общее содержание солей до 20 г/л) и интенсификации выщелачивания металлов и элементов-примесей из сопутствующих сульфидов (халькопирит, арсенопирит, сфалерит, галенит). Поступление таких растворов в природные поверхностные и подземные воды приводит к локальному загрязнению окружающей среды в районе складированных отходов, миграции подвижных форм химических соединений на расстояния в десятки километров и формированию ореолов рассеяния металлов и примесных элементов [3, 10]. С усовершенствованием аналитических методов исследования водных сред появились данные о гидрохи-

мических аномалиях благородных металлов в районе золоторудных месторождений [6, 7], техногенной миграции золота и серебра по речным системам с мелкодисперсными частицами в районе складированных сульфидсодержащих отходов золотодобычи [8].

Целью данной работы является выявление форм нахождения химических элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, Ag, Au, As, Sb, Be, Tl) в поверхностных природных водотоках до и после смешения с техногенными потоками в зоне влияния Дарасунской гео-техногенной системы.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Дарасунский рудник в советское время являлся вторым по значимости золотодобывающим предприятием Читинской области. Во время перестройки он был законсервирован, с 2004 г. добыча золотой руды возобновилась. Особенностью месторождения является большое количество арсенопирита в рудах.

Объект исследования – вода в поверхностных водотоках, подверженных техногенному воз-

действию со стороны объектов горнодобывающей инфраструктуры Дарасунского рудного узла (Забайкальский край, пос. Вершино-Дарасунский), в том числе отходов переработки руд. Хвосты флотации и цианирования руд золоторудного месторождения складированы в отвалы и гидроотвалы на границе с территорией поселка Вершино-Дарасунский (Тугокоченский район Забайкальского края), граничат с руслом реки Дарасун. Рудные минералы отходов включают сульфиды, сульфаты, оксиды и гидроксиды железа, свинца, цинка и меди. В ходе полевых работ были опробованы лежалые хвосты флотации и цианирования, воды реки Дарасун выше и ниже по течению относительно хвостов, а также воды в фоновых точках: р. Жарча и вдхр. Жарча (в 5 км от техногенной зоны).

Для определения состава отходов были опробованы три шурфа глубиной 100-120 см, взято 30 образцов по 200 г, пробы транспортированы в пластиковых пакетах в лабораторию для химического анализа. Пробы воды объемом по 1 л каждая были взяты в 15-ти точках на глубине 15 см в предварительно промытую отбираемой пробой пластиковую ёмкость. На месте в водных пробах определяли значения pH, окислительно-восстановительного потенциала (Eh) при помощи иономера HI 9025 C (Hanna Instruments, Italy), удельную электропроводность – с использованием кондуктометра Cond 315 i (WTW, USA). Каждая проба воды была разделена на две части. Аликвота 50 мл была отфильтрована на месте через мембранный фильтр с размером пор 0.25 мкм (Vladipor, Russia) и подкислена перегнанной HNO₃ конц. до pH < 2 для последующего анализа на микроэлементный состав. Вторая часть пробы, предназначенная для анализа на анионный состав, оставлена без фильтрации. Пробы транспортированы в лабораторию, при температуре не выше 5°C. Твёрдые образцы были высушены при комнатной температуре в течение 48 ч, гомогенизированы, просеяны через сито (250 мкм) и истёрты в агатовой ступке до размера менее 74 мкм для последующего анализа на микроэлементный состав. ИСП-МС метод был использован для определения концентраций химических элементов в твёрдых образцах и пробах воды (прибор ELAN-9000 DRC-e, PerkinElmer Instruments LLC, USA) в химико-аналитическом центре “Плазма” (Томск). Точность анализа - 10 % или лучше на уровне концентраций г/т и мкг/л, 7 % или лучше на уровне мг/л.

Концентрации анионов (CN⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻) в водных пробах были определены при помощи потенциометрии, фотометрии и титри-

метрии в лаборатории ИНГГ СО РАН. Точность определения - 7 % или лучше на уровне концентраций мг/л.

Химические формы нахождения элементов в растворе и индексы насыщения растворов по отношению к минеральным фазам были рассчитаны при помощи программ Visual Minteq 3.0, WateQ4F.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа состава вещества отходов позволили выявить вертикальную зональность. Поверхностный слой 50 см - зона выветривания, где происходит активное окисление и вынос химических элементов с водным потоком, относительно обеднен металлами, имеет низкую влажность (10 %), средний диаметр 60-300 мкм. Горизонты глубже 1.2 м представлены мёрзлыми грунтами, зоной относительного «химического покоя» с низкими скоростями химических реакций. В промежуточном горизонте на глубинах 50-120 см располагаются грунты с влажностью 25-30 %, где происходит накопление металлов и примесей (Cu, Zn, As, Sb, Pb, Au, Ag, Be, Tl). Этот горизонт с одной стороны, защищен от действия прямых солнечных лучей, вымывания поверхностными потоками и высыхания, а с другой – находится в пределах сезонного талого слоя, то есть подвергается криогенным изменениям под воздействием температурных колебаний. Здесь вещество словно законсервировано с одной стороны, а с другой – в нём протекают процессы окисления (о чём говорят высокие окислительно-восстановительные потенциалы) и преобразования твердого вещества с формированием подвижных комплексов химических элементов в поровых растворах, готовых к транспорту при помощи капиллярного поднятия и подземных дренажных просачиваний. Именно в пределах этого активного слоя обнаружен физико-химический геохимический барьер на глубине 65-70 см с резким скачком Eh, влажности и концентраций химических элементов. Ещё один геохимический барьер, концентрирующий химические элементы, определяется на глубине 106 см на границе с мерзлым грунтом.

Вода в техногенных поверхностных водотоках характеризуется нейтральной реакцией среды, минерализацией 2.1-9.2 г/л, преобладанием сульфатных анионов над хлоридными и гидрокарбонатными (табл. 1). В старом гидроотвале найдено 4 г/л цианидных анионов, что определяет высокое процентное содержание CN⁻ (65 %) в основном анионном составе (старый гидроотвал, табл. 1).

Пробы сливаемой пульпы содержат 700 мг/л CN⁻ (44 %). Содержание цианидных анионов – 0.32 мг/л. В основном катионном составе тех-

ногенных потоков преобладают кальций и магний, исключение составляет старый гидроотвал, где основным катионом является натрий (91 %). После смешения р. Дарасун с техногенными потоками речная вода нейтральная, минерализация составляет 0.8 г/л, в анионном составе преобладают сульфатные (78 %) и гидрокарбонатные (18 %) анионы.

Рис. 1. Вертикальное распределение по глубине шурфа среднего диаметра частиц (d), влажности (%), концентраций (в мас. %) основных породообразующих элементов и суммарных концентраций металлов и микроэлементов (Cu, Zn, As, Sb, Pb, Au, Ag, Be, Tl) в веществе Дарасунских отходов

В составе воды техногенных потоков найден широкий спектр микроэлементов, среди которых выделяются группа типичных рудных компонентов (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb), примесей (As, Sb, Be, Tl) и благородных металлов (Ag, Au). Концентрации Zn, Cd в отстойнике у фабрики превышают кларковые и фоновые на 2-3 порядка, в р. Дарасун после слияния с техногенным потоком их концентрации выше кларковых и фоновых показателей. Концентрация Pb выше кларковой как в фоновой точке, так и на всей протяженности техногенного потока. Таллий обнаружен во всех исследуемых пробах, его концентрация ниже кларковой, но в р. Дарасун после слияния с техногенным потоком в 6 раз выше, чем фоновая. Концентрации Ag и Au в отстойнике существенно превышает кларк в отстойнике у фабрики, а в старом гидроотвале концентрация Au в растворе составляет 130 мкг/л, что выше кларковой на 5 порядков. Золото в повышенных концентрациях обнаружено во всех исследуемых пробах, но концентрация в р. Дарасун ниже по течению после геотехногенной системы (2.3 мкг/л) выше фоновой и кларковой в 460 и 1150 раз соответственно.

Вероятно, миграция золота в данном случае обусловлена выносом растворенных форм с

технологическими водами и дренажными потоками с мест складирования отходов цианирования.

Концентрации As и Sb повышены по сравнению с кларком во всех техногенных водотоках, накапливаются в субщелочных водах (pH 8.9) старого гидроотвала аналогично золоту и серебру, существенно превышают фон и кларк в р. Дарасун ниже по течению после геотехногенной системы. Бериллий найден в кислых водах отстойника у фабрики (pH 3.6) в концентрации 1.4 мкг/л, что выше фоновое и кларковое значения на 3 порядка. Река Дарасун ниже по течению содержит в 3-4 раза больше бериллия, чем фоновая р. Жарча и кларк.

Таблица 1. Основной ионный состав (% от мг-экв/л), минерализация (M, г/л) и значения pH, выраженные в формулах Курлова, в пробах поверхностных вод Дарасунской гео-техногенной системы (до и после впадения техногенного потока) и фоновых точках

Проба	Формула Курлова
фон р. Жарча	$M_{0.14} \frac{HCO_3 66 SO_4 33 Cl 1}{Ca 48 Mg 34 Na 17 K 1} pH_{7.5}$
река Дарасун до	$M_{1.0} \frac{HCO_3 23 SO_4 74 Cl 3}{Ca 70 Mg 22 Na 6.8 K 0.75} pH_{7.4}$
отстойник у фабрики	$M_{2.1} \frac{SO_4 99 Cl 1}{Ca 69 Mg 26 Na 3.9 K 0.68} pH_{3.6}$
старый гидроотвал	$M_{9.2} \frac{CN 65 SO_4 18 Cl 12 HCO_3 5}{Na 91 Ca 7 Mg 1.52 K 0.48} pH_{8.9}$
свежая пульпа	$M_{2.9} \frac{CN 44 SO_4 51 Cl 2 HCO_3 3}{Ca 73 Mg 13 Na 11 K 3} pH_{7.4}$
река Дарасун после	$M_{0.8} \frac{SO_4 78 HCO_3 18 Cl 3.8 CN 0.1}{Ca 67 Mg 20 Na 12 K 1} pH_{7.1}$

Сравнение химических форм нахождения элементов в реке Дарасун ниже по течению после Дарасунской гео-техногенной системы с фоновой рекой Жарча выявила однозначную тенденцию: доля свободных катионов и сульфатных комплексов металлов Cu, Zn, Cd, Pb возрастает приблизительно на 10 %, карбонатных комплексов снижается на 20 % в результате техногенного воздействия на водоток. Некоторый рост доли свободнокатионной и сульфатной формы характерен также для Be и Tl. Благородные металлы Ag и Au связаны цианидными и гидросокомплексами.

Расчет индексов насыщения показал вероятное перенасыщение природных растворов по отношению к минералам, содержащим трехвалентное железо, купроферриту (CuFe_2O_4), ферригидриту и гётиту. В техногенных растворах старого гидроотвала и свежей пульпы эти соединения, вероятнее всего, растворяются. Группа минералов, которые вероятнее всего, осаждаются в техногенных условиях, входят соединения меди и молибдена: антлерит ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$), тенорит (CuO), $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{CuMoO}_4(\text{s})$. В природных условиях эти соединения, не осаждаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гиперкриогенное преобразование сульфидсодержащих отходов Дарасунской геотехногенной системы приводит к формированию вертикальной зональности. Поверхностный слой – зона выветривания, где происходит активное окисление и вынос химических элементов с водным потоком. Глубже – тонкодисперсные влажные грунты, которые с одной стороны защищены от действия прямых солнечных лучей, вымывания поверхностными потоками и высыхания, а с другой – находится в пределах сезонного талого слоя, то есть подвергается криогенным изменениям под воздействием температурных колебаний. Здесь накапливаются металлы и металлоиды (Cu, Zn, As, Sb, Pb, Au, Ag, Be, Tl).

Горизонты глубже 1.2 м представлены мёрзлыми грунтами, на границе с мёрзлым грунтом определяется геохимический барьер, концентрирующий химические элементы.

Река Дарасун, принимающая техногенные потоки с мест складирования отходов, характеризуется контрастными гидрохимическими аномалиями по спектру микроэлементов, а также сульфатными и цианидным анионам. Элемент первого класса опасности Tl, присутствует в техногенных потоках рассеяния в наиболее токсичной, свободноионной форме Tl^+ . Среди форм Be свободные катионы преобладают в техногенных кислых сульфатных водах, а после смешения с природными водоемами основной формой является менее токсичная гидроксидная $\text{Be}(\text{OH})_{2\text{aq}}$. Подвижность благородных металлов в природных водотоках вблизи Дарасунской геотехногенной системы обеспечивается комплексообразованием с цианидными лигандами в случае с серебром и гироксокомплексами – для золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-05-00336А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Т.Н., Галченко Ю.П., Липина Л.Н. К вопросу об охране природных экосистем при освоении золоторудных месторождений Дальнего Востока // Экол. сист. и приоб. – №. 1. – 2011. – С. 2-6.
2. Александрова Т.Н., Липина Л.Н. Техногенные отходы горнопромышленных предприятий как потенциальный резерв золотодобычи // Горн. инф.-анал. бюл. (научн.-техн. жур.). – №. S1-4. – 2015. – С. 202-206.
3. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск: Гео, 2006. Новосибирск: Гео. – 169 с.
4. Евдокимов С.И., Евдокимов В.С. Повышение извлечения золота на основе совместной переработки руды и отходов // Физико-технич. проб. разраб. полезн. ископ. – №. 2. – 2017. – С. 160-169.
5. Корнеева Т.В., Юркевич Н.В., Аминов П.Г. Геохимические особенности миграционных потоков в зоне влияния горнопромышленного техногенеза (г. Медногорск) // Изв. Том. политех. унив. – Т. 328. – № 2. – 2017. – С. 85-94
6. Радомский С. М. Естественный миграционный потенциал благородных металлов Монголо-Охотского золотоносного пояса // Изв. Том. политех. унив. – Т. 328. – №. 1. – 2017. – С. 29-38.
7. Радомский С.М., Радомская В.И. Баланс форм благородных металлов на золоторудном месторождении Покровское (Верхнее Приамурье) // Георесурсы. – 2015. – Т. 1. – № 4 (63). – С. 85-89.
8. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustavtis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. P.1: Migration in water flow // Journal of Geochemical Exploration. – V. 160. – 2016. – P. 16-30.
9. Yurkevich N.V., Abrosimova N.A., Bortnikova S.B., Karin Y.G., Saeva O.P. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area // Tox. & Env. Chem. – V. 99. – I. 9-10. – 2017. – P. 1328-1345.
10. Yurkevich N.V., Saeva O.P., Karin Y.G. Geochemical anomalies in two sulfide-bearing waste disposal areas: Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, and As in contaminated waters and snow, Kemerovo and Chelyabinsk regions, Russia // Tox. & Env. Chem. – V.97. – I.1. – 2015. – P. 1-14.