Определение макро- и микроэлементов в составе паро-газового потока, формирующегося над материалами сульфидного хвостохранилища

Подолинная В. А.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского Отделения Российской Академии Наук, г. Новосибирск, Россия, E-mail: some01else@gmail.com

АННОТАЦИЯ: Цель данной работы – изучение химического состава паро-газового потока, возникающего над твердым веществом сульфидных хвостохранилищ (п. Урск, Кемеровская область). На основании экспериментальных данных, показано, что образцы конденсатов паро-газового потока содержат As, Se, Hg, Pb, Au, Sn на уровне ppb и основные элементы вещества хвостохранилища (Ca, Si, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba) на уровне 10-3000 ppb, что превышает фоновые концентрации этих элементов. С применением метода Single Particle-ICP-MS зарегистрировано присутствие элементов в конденсатах в виде наночастиц, которое определяется режимом сбора конденсатов и условиями хранения проб.

Quantitation of macro- and microelements in the composition of the vapor-gas stream formed above the sulfide tailings materials

Podolinnaya V. A.

The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, E-mail: some01else@gmail.com

ANNOTATION: Objective of this work – Studying the elemental composition of condensate formed during cooling of a vapor-gas stream emerging over sulfide tailings materials in a laboratory model experiment using ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDS methods (Ursk village, Kemerovo region). Based on experimental data it was shown condensate samples contain major elements of tailings material (Si, Ca, Na, K, Mg) at 50-3000 ppb level. Moreover, main ore elements (Pb, Zn, Fe, Cu, Mn) were determined at 5-70 ppb level and As, Se, Hg, Au at <10ppb level. By means of SP-ICP-MS technique, a number of nanoparticle elements were detected in the condensate. The presence of nanoparticles in the condensates is determined by the collection conditions and the storage duration.

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферный транспорт элементов играет огромную роль в глобальных, региональных и локальных процессах миграции и перераспределения элементов. Атмосфера является гораздо более мобильной средой, чем гидросфера и литосфера, перенос элементов в ней на десятки и тысячи километров может происходить в течение дней и даже часов. [4, 7, 8, 5]. Элементы, участвующие в процессах атмосферного переноса, присутствуют в форме газов (NO_2 , SO_2 , H_2S , CH_4 и др.), дисперсных частиц различного размера (Particulate matter или PMx) и сорбированных на них ионах (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и катионы металлов). В свою очередь, дисперсные частицы (далее PM) принято разделять на следующие группы по линейным размерам (табл. 1).

Данная классификация детально описана в работе [8]. Так же, можно выделить класс наночастиц – частиц с аэродинамическим диаметром <0.3 мкм [6]. Выбросы газов и аэрозолей происходят в основном из природных и антропогенных источников. Основные элементы верхних слоев земной коры (Si, Mg, Ca, Al) относят к аэрозолям природного происхождения (про-

цессы эрозии почв, разрушения горных пород, ветровые процессы) в классе PM10 и PM5 [4, 8, 5]. В то время как микроэлементы (Pb, Hg, Zn, Sn, U, As, Se, Te и др.) и токсичные газы – к антропогенным выбросам [5]. Методы изучения атмосферных аэрозолей, включая пробоотбор, достаточно сложны и не всегда позволяют анализировать процессы переноса элементов в атмосферу непосредственно. Стоит отметить, что большая часть исследований связывает атмосферный перенос поллютантов от промышленных объектов с их присутствием в крупных пылевых фракциях (угольная промышленность, горные работы, дробление руды), т.е. PM10, PM5, а в более мелких фракциях (PM2.5, PM1 и UFP) с высокотемпературными процессами плавления, горения [5]. Также установлено, что наибольшие концентрации тяжелых металлов содержатся именно в мелкодисперсных аэрозолях (PM1 и UFP) образующихся в ходе высокотемпературных промышленных процессов [5]. Однако, нет четкого представления о механизмах низкотемпературного переноса металлов и металлоидов от техногенных объектов. Многие элементы могут переноситься в газовой фазе при низких температурах без участия ветровых

процессов, как например ртуть, мышьяк, селен и сера в виде летучих органических производных и неорганических соединений [8]. Так же, мало изучена область низкотемпературного переноса тяжелых металлов (Pb, Hg, Zn, Sn, Au) в виде газов и аэрозолей, в т.ч. и наноаэрозолей (UFP), от техногенных объектов (например, хвостов горноперерабатывающей промышленности) [3]. Низкотемпературный паро-газовый перенос может вносить вклад как в локальные, так и в глобальные процессы переноса, т.к. газы и наночастицы, содержащие тяжелые металлы (Pb, Hg, Zn, Sn, Au) и металлоиды (As, Se, Sb) могут преодолевать огромные расстояния в короткие сроки, а так же непредсказуемо влиять на здоровье человека, состояние флоры и фауны. Целью данной работы является изучение состава конденсата, образующегося при охлаждении паро-газового потока, формирующегося над материалами сульфидных хвостохранилищ в условиях лабораторного модельного эксперимента с применением комплекса методов анализа: ИСП-АЭС, ИСП-МС, СЭМ ЭДС и др.

Таблица 1

Класс	PM10	PM5	PM2.5	PM1	UFP (Ultra-fine particles)
Диаметр	5 мкм < d < 10 мкм	2.5 мкм < d < 5 мкм	1 мкм < d < 2.5 мкм	0.1 мкм < d < 1 мкм	d < 0.1 мкм

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты настоящего исследования – материалы сульфидных хвостохранилищ (Урское хвостохранилище, Белоключевское хвостохранилище).

Урское рудное поле включает в себя месторождения Ново-Урское, Белоключевское и Самойловское. Главные сульфидные минералы в рудах Урского поля это FeS₂, FeAsS, ZnS, CuFeS₂, Cu₃SbS₃ и PbS. Жильные минералы включают в себя кварц, серцит, барит, кальцит и гипс. Материалы хвостохранилища в среднем содержат 0,5% Na, 0,1% Mg, 2% Al, 0,5% K, 0,3% Ca, 7% Fe, 4% Ba, 45 мг/кг Mn, 100 мг/кг Cu, 134 мг/кг Zn, 65 мг/кг Hg, 1690 мг/кг Pb, 11 мг/кг Ag и 0,5 мг/кг Au[84]. Отработанная руда далее складировалась в хвостохранилища, которые находились в открытом взаимодействии с окружающей средой, размывались и подвергались процессам атмосферного окисления. [1, 2]

Изучаемые образцы: (1) материалы Урского хвостохранилища (шифр: УрПир); (2) конденсаты паро-газового потока, формирующегося над материалами Урского хвостохранилища

(шифр: КУрПир); (3) материалы Белоключевского хвостохранилища (шифр: БелПир); (4) конденсаты паро-газового потока, формирующегося над материалами Белоключевского хвостохранилища (шифр: KBелПир);

На рисунке 1 представлена лабораторная установка для отбора конденсата паро-газового потока и ступенчатого фильтрования аэрозольных частиц

Данная установка состоит из следующих блоков: 1) Водяной затвор с деионизованной водой; 2) Мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для исключения загрязнения пробы компонентами воздуха; 3) Материал хвостохранилища; 4) Сборный блок для ступенчатого фильтрования аэрозолей с мембранными фильтрами (Ø пор 0,45 мкм, 0,22 мкм, 0,1 мкм и 0,05 мкм последовательно), материал ABS пластик, оцинкованная сталь. Для дополнительного уплотнения используются перфорированные фторопластовые диски, резиновые уплотнители и слой силикона между блоками; 5) Сосуд для сбора конденсата, охлаждаемый до T=0-2°C (контроль по термопаре); 6) Лабораторный насос в режиме откачивания воздуха LABOPORT® MINI PUMP N 86 KN.18

Рис. 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На данный момент получены результаты для обеих серий образцов конденсатов (КУрПир и KBел) методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, а также, определены содержания элементов в материале Урского хвостохранилища (УрПир). С применением SP-ИСП-МС охарактеризованы образцы конденсата КУрПир. Содержание элементов определялось в трех параллельных образцах, для каждого измерения готовилась холодная проба. С применением метода ИСП-АЭС оценены средние содержания элементов в образцах материалов хвостохранилища УрПир (табл. 2):

Таблица 2. Средние содержания элементов в УрПир

Элемент	Al	Ba	Ca	Sr	Na	K	Mg	Fe, %	Zn	
С, мг/кг (или %)	2000 ±300	3500 ±400	5000 ±500	210 ±20	1000 ±100	1300 ±150	260 ±40	4,5 ±0,7	2300 ±500	
Элемент	Cu	Si	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Sn	Hg
С, мг/кг	300 ±50	4500 ±500	720 ±90	3,0 ±0,5	6,6 ±0,9	160 ±30	160 ±50	3400 ±400	7,3 ±1,0	65 ±6

Исходя из результатов анализа, можно ожидать появления данных элементов в составе конденсата паро-газового потока, собранного над материалами УрПир. В отобранных образцах конденсатов КУрПир и КБелПир опреде-

лены основные элементы и микроэлементы, входящие в состав вещества хвостохранилищ. Усредненные данные для каждой серии образцов приведены в таблицах ниже (табл. 3–4).

Таблица 3. Средние содержания элементов в конденсатах КУрПир

Элемент	Al	Ba	Ca	Sr	Na	K	Mg	Fe	Zn	Sb
С, мкг/л	22 ±3	14 ±2	2800 ±400	12 ±2	220 ±30	150 ±20	310 ±50	12 ±2	54 ±8	0,42 ±0,06
Элемент	Cu	Si	Mn	Ni	As	Se	Sn	Au	Hg	Pb
С, мкг/кг	31 ±4	2300 ±300	5,3 ±0,8	0,7 ±0,1	1,5 ±0,2	4,8± 0,5	0,34 ±0,05	0,11 ±0,02	0,25 ±0,04	0,7 ±0,1

Таблица 4. Средние содержания элементов в конденсатах КБелПир

Элемент	Al	Ba	Ca	Sr	Na	K	Mg	Fe	Zn	Sn
С, мкг/л	н/о	1,1 ±0,1	110 ±16	0,4 ±0,1	97 ±5	70 ±10	14,0 ±1	6,0 ±0,5	310 ±20	0,3 ±0,05
Элемент	Cu	Si	Mn	Ni	Se	As	Se	Au	Hg	Pb
С, мкг/кг	1,3 ±0,2	66 ±6	0,40 ±0,10	0,85 ±0,13	7,1 ±0,5	1,4 ±0,2	6,5± 0,5	н/о	н/о	0,1 ±0,02

Можно заключить, что для обоих образцов конденсатов характерны достаточно высокие концентрации Si, Ca, Na, K, Mg (50-3000 мкг/л), которые так же являются основными элементами хвостохранилища, в то время как для Pb, Zn, Fe, Cu, Mn, которые так же являются основными элементами хвостохранилища, в КУрПир содержания составляют 5-70 мкг/л. Можно предположить, что данные элементы переносятся в паро-газовом потоке в виде наночастиц, либо в виде ионов, сорбированных на наночастицах. Качественная регистрация наночастиц в образце КУрПир производилась с применением QQQ-ИСП-МС спектрометра Agilent 8800 в режиме развертки по времени (метод SP-ICP-MS). Регистрация велась по изотопам ⁷⁵As, ¹²¹Sn, ²⁰²Hg, ⁸²Se, ²⁰⁸Pb, ¹⁹⁷Au, ¹³⁷Ba. Данные элементы представляли наибольший интерес для изучения механизмов паро-газового переноса металлов и металлоидов, как основные элементы материалов хвостохранилища и элементы, образующие потенциально токсичные химические формы. На основании полученных данных можно заключить, что ряд элементов может присутствовать в конденсатах как в виде растворимых форм, так и в виде на-

ночастиц – золото, олово, свинец, селен, мышьяк, ртуть, барий. Было показано, что для ртути, олова, свинца, селена и мышьяка присутствие наночастиц в исходных конденсатах определяется режимом сбора конденсата и длительностью хранения проб. Сбор конденсата в жестких условиях (охлаждение жидким азотом) провоцирует рост наночастиц непосредственно из паро-газового потока, в мягких условиях (охлаждение до точки росы) данные элементы присутствуют в виде растворенных форм. Так же, показано, что при длительном хранении конденсатов, происходит агрегирование и образование наночастиц в самих конденсатах. Возможными причинами появления растворимых форм элементов могут быть: сорбция данных форм на наночастицах и перенос в сорбированной форме; перенос в виде летучих соединений (например, органические производные ртути, как следствие деятельности биоты, элементная ртуть, органические производные селена); перенос растворимых форм в паровой фазе; частичная модификация и растворение поверхности наночастиц и химические реакции элементов, входящих в их состав в процессе переноса и конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований:

Предложена методология отбора проб конденсатов паро-газового потока в лабораторных условиях при помощи лабораторной установки. Определены содержания основных элементов и микроэлементов хвостохранилищ в составе конденсатов паро-газового потока методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Наибольшие значения соответствуют Si, Ca, Na, K, Mg (50-3000 мкг/л). Так же, в конденсатах присутствуют основные элементы хвостохранилищ Pb, Zn, Fe, Cu, Mn на уровне 5-70 мкг/л и As, Se, Hg, Au на уровне <10 мкг/л. С применением метода SP-ICP-MS зарегистрировано присутствие элементов в конденсатах в виде наночастиц, которое определяется режимом сбора конденсатов и условиями хранения проб. Ряд элементов может присутствовать в конденсатах как в виде растворимых форм, так и в виде наночастиц – золото, олово, свинец, селен, мышьяк, ртуть, барий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00126.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бортникова С. Б. и др. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск : Гео, 2006.

2. Щербакова И. Н. и др. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) //Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – №. 5. – С. 621-633.
3. Bortnikova S. et al. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste //Science of the Total Environment. – 2019. – Т. 647. – С. 411-419.
4. Church T. M. et al. The long-range atmospheric transport of trace elements A critical evaluation //The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances. – Springer, Dordrecht, 1990. – С. 37-58.
5. Csavina J. et al. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations //Science of the Total Environment. – 2012. – Т. 433. – С. 58-73.
6. Fedotov P. S. et al. Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column //Talanta. – 2014. – Т. 130. – С. 1-7.
7. Rasmussen P. E. Long-range atmospheric transport of trace metals: the need for geoscience perspectives //Environmental geology. – 1998. – Т. 33. – №. 2-3. – С. 96-108.
8. Seinfeld J. H., Pandis S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. – John Wiley & Sons, 2016.