

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Н.И. Грехнев

Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук
680000, ул. Тургенева, 51, Хабаровск, Российская Федерация

В статье рассмотрены эколого-геохимические аспекты оценки техногенного загрязнения геосистем горно-рудных районов юга Дальнего Востока.

Вступление. В результате сравнительно короткой истории развития горнодобывающей отрасли в Дальневосточном регионе в отвалах горных предприятий накоплено более 5 млрд тонн твердых минеральных отходов, в том числе около 300 млн т хвостов обогащения. Количество минеральных отходов постоянно растет в связи с вовлечением в разработку месторождений с более бедными рудами. Накопление значительного объема минеральных отходов в хвостохранилищах и содержащихся в них полезных компонентов объясняется следующими основными причинами: 1) отсталой технологией обогащения руд и извлечения металлов традиционными способами, основанными на комбинированных схемах гравитационно-флотационного способа с получением промышленного концентрата; 2) низкой комплексностью извлечения попутных ценных металлов и компонентов; 3) отсутствием диверсификации производства по переработке минеральных отходов и их утилизации.

Из-за этого в хвостохранилищах практически всех горно-обогатительных комбинатов (ГОКов) накапливается огромный объем минеральных отходов, содержащих полезные металлы и строительные материалы. Хвостохранилища представляют собой комплексные техногенные месторождения со значительными запасами цветных, редких (редкоземельных) и драгоценных металлов и неметаллических полезных ископаемых, которые десятилетиями хранятся в хвостах обогащения бывших ГОКов без дальнейших перспектив их извлечения и использования (табл. 1).

Известно, что в развитых странах уровень использования отходов горнорудного производства составляет 60–65 %, что не только существенно увеличивает валовый доход предприятия, но и приводит к значительному снижению вредного

техногенного воздействия минеральных отходов на природную среду. С этих позиций особое значение приобретает проблема дальнейшего изучения хвостохранилищ с целью привлечь внимание недропользователей к освоению техногенных месторождений с применением прогрессивных технологий обогащения песков и извлечения металлов.

При подготовке настоящей статьи использованы материалы научных исследований институтов Украины и ряда горнодобывающих организаций, проводивших изучение горных объектов в промышленных районах Солнечного, Дальнегорского, Хрустальненского, Хинганского, Ярославского ГОКов по изучению минерального состава хвостов обогащения, их экономической ценности и влияния на экологическое состояние окружающей среды [1, 2].

Краткий геологический очерк Краснореченского и Дальнегорского районов. В строении Краснореченского рудного района (по материалам Г.П. Василенко, 1985) принимают участие нижнемеловые (*k_{gt}* и *v*) терригенные отложения переслаивающихся пачек алевролитов и песчаников с редкими линзами конгломератов, кремней и туффитов. Терригенный комплекс пород ограничен с севера и юга вулcano-тектоническими депрессиями кислых эффузивов, прорванных эктрузивными телами гранит-порфиров. Оруденение (Смирновское месторождение) представлено крутопадающими оловянно-полиметаллическими жилами двух стадий: касситерит-сульфидная (ранняя, *kst_{su}*) и касситерит-силикатная с турмалином и мусковит-топазовыми грейзенами. Парагенезис первой – главной стадии представлен кварцем, касситеритом, арсенопиритом и пиритом. Однако значительная часть олова связана с собственно сульфидной ассоциацией, представленной пиритом, галенитом и сфалеритом в форме станина. Формирование касситерита приурочено к поздней

Таблица 1. Горно-экономическая и экологическая характеристика хвостохранилищ наиболее крупных горных предприятий южной части Дальнего Востока

Горнопромышленное предприятие, место расположения	Хвостохранилища		Главные металлы и спутники: запасы (тыс. т) и содержание, (% в скобках)
	Кол-во и объем, млн т	Площадь, тыс. га	
Кавалеровский район (Приморье)	6 / 8,6	7,6	Олово – 47,37 (С – 0,18); Cu – 19,46 (С – 0,11); Pb – 32,4 (0,05); Zn – 95,2, (0,12); (Ag, Au, Rb, Cs и др.)
"Дальполиметалл" (Приморье)	5 / > 100	7	Свинец, цинк, серебро, висмут (As, Cd, Cu, Co и др.)
Химкомбинат "БОР" (Приморье)	2 / > 100	100	Бор (Zn, Pb и др.)
Лермонтовская ГРК Приморье	2 / 9,2	15,2	Вольфрам , Zn, Cu, Pb, Cd и др.
Солнечный ГОК (Хабаровский кр.)	3 / 36,0	1,5	Олово, медь, вольфрам, свинец (Bi, Sb, As, Au и TR)
Ярославский ГОК (Приморье)	3 / 16,8	2,94	Флюорит – 2401 (С – 14,31); Sn, Zn, Be ₂ O – 19,5 (0,116); Li ₂ O – 99,44 (0,59); Rb ₂ O – 53,2 (0,32); Cs – 2,5 (0,015)
Хинганский ГОК (Еврейская АО)	2 / 3,95	0,54	Олово , F, Ag, In и др.
Многовершинный (Хабаровский кр.)	1 / > 15,0	0,65	Золото, серебро (25–50 г/т)
Рудн. Покровский (Амурская обл.)	1 / 2,3 (?)		Золото, серебро (> 50 г/т)
Всего	25 / 292	2,8	—

Примечание: жирным шрифтом выделены металлы, извлекаемые ГОКами ранее, остальное – металлы и элементы, содержащиеся в хвостохранилищах.

касситерит-карбонатной ассоциации. Главной геохимической особенностью эндогенной минерализации Краснореченского рудного узла служит высокая сереброносность *kst-sul* ассоциаций. В составе руд установлено (Гурьева В.П., 1981, цит. [6]), %: касситерит (0,3 от объема руды), галенит (0,8), марматит (3,3); халькопирит, пирит, марказит (5), пирротин (7), арсенопирит (0,7), англезит, смитсонит, каламин (до 1), гидроксиды железа (1–5), кварц, полевые шпаты, карбонаты (20–25). Мощности рудных тел 0,7–1,4 м; среднее содержание элементов, %: Sn–0,4, Pb–2,77, Zn–3,53, Ag–69 г/т; попутно извлекали Cd, In и Bi.

Геологическое строение Дальнегорского района (свыше 20 месторождений) определяют палеоген-верхнемеловые вулканогенные породы и комагматичные интрузивные породы (верхний этаж), остальная часть сложена разными по составу сложноскладчатыми осадочными толщами нижнего этажа. Все известные месторождения рудного района относятся к двум промышленно-генетическим типам: жильному свинцово-цинковому и скарновому свинцово-цинковому. Скарновые Pb-Zn месторождения в основном приурочены к глыбам триасовых известняков, жильные – к разрезам терригенных раннемеловых осадков. Преобладающая минеральная ассоциация представлена геденбергитом, гранатом, аксинитом, кальцитом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, шешелитом; к второстепенным отнесены цоизит, мусковит, хлорит, флюорит, датолит, халцедон, амфибол, пирит, марказит, тетраэдрит, кубанит, валлериит, самородное серебро, прустит, пирарге-

рит, штернбергит, гематит, магнетит и некоторые другие минералы. В целом на сульфиды приходится до 20–70 % от объема руды. Глубина зоны окисления – 10–30 м.

Добывают на месторождениях Дальнегорской группы руды на свинец и цинк, содержание которых варьирует от 10–15 до 30–40 %.

Технология переработки руды на КОФ и ЦОФ не отличалась совершенством. В технологическом процессе использовались различные реагенты: ксантогенат (C₄H₉OCS₂K), цианистый натрий, цинковый купорос, медный купорос, сернистый натрий, уголь активированный, известь, керосин, сосновое масло, жидкое стекло и др.

Извлечение основных металлов в свинцовый и цинковый концентраты составляло 92–98 % галенита и сфалерита, 80–85 % серебра, а остальная часть вместе с сульфидными другими металлами сбрасывалась в хвостохранилища. Расчетные данные комбината показывают, что в хвосты обогащения уходило, %: серебра – 10, галенита (в сростках с нерудными минералами) – 2–8, железа (в виде магнетита и железистых сульфидов) – 56–93, мышьяка – 66–98, сурьмы – 10–15, а также Se, Te, In, Ge, Tl, Ga и F.

Характеристика хвостохранилищ. Хвосты обогащения, сосредоточенные в десятках крупных хвостохранилищ южной части Дальневосточного региона, нами рассматриваются с двух позиций: 1) как техногенные месторождения, содержащие повышенные концентрации основных металлов и попутных ценных компонентов; 2) как источник реальной угрозы загрязнения природной среды.

особенно водных систем, токсичными элементами (Pb, Zn, Cd, As, Bi, Hg и др.). Положительное решение задач первого направления позволяет существенно повысить экономические показатели работы ГОКов с переводом обогащательного процесса на передовые технологии для увеличения полноты и комплексности извлечения ценных компонентов, включая попутные добываемой группы металлов.

В связи с ухудшением минерально-сырьевой базы региона, отработкой богатых месторождений и необходимостью снижения затрат на извлечение и переработку рудной массы, а также решения экологических проблем охраны природной среды, возрастает необходимость оценки хвостов обогащения не только как техногенных месторождений, но и с целью изучения процессов физико-химической трансформации гипогенных минералов в гипергенных условиях. Это имеет важное значение для фундаментальных минералогических исследований, а также оценки масштабов техногенно-химического загрязнения промышленно-сырьевых регионов для разработки мер по предотвращению негативного воздействия хвостохранилищ на природную среду.

Некоторым препятствием к промышленному освоению техногенных месторождений в регионе, на наш взгляд, служит обилие в них токсичных химических элементов. Для региона это особенно важно, так как подавляющее большинство металлических месторождений Тихоокеанского рудного пояса относятся к формациям, несущим значительную сульфидную минерализацию, поэтому минеральные отходы практически всех ГОКов содержат широкий спектр токсичных элементов, входящих в состав сульфидных минералов [5]. Это обуславливает необходимость при освоении подобных месторождений (по конкретным объектам) согласования с местными органами санитарного надзора.

Из всего разнообразия минеральных отходов (отвалы вскрышных, вмещающих и окколорудных пород) наибольшее экологическое воздействие на природную среду (ПС) связывается именно с отходами обогащательных фабрик, т. е. с хвостами обогащения, которые проходят дробление, а часто и технологическое растворение. По гранулометрическому составу материал хвостохранилищ представлен, главным образом, песками с примесью значительного количества пылеватых частиц. Жидкая фаза пульпы представляет собой смесь воды и остаточных реагентов, применяемых при флотации в цикле обогащения. С хвостохрани-

лищами, как правило, связаны основные экологические проблемы, положительное решение которых важно как для улучшения условий проживания человека, так и для природы в целом.

Влияние хвостохранилищ на экобезопасность.

Из хвостохранилищ в природную среду (гидросеть) поступает поток разных токсичных элементов. Сточные и дренажные воды хвостохранилищ в Дальнегорском и Солнечном районах во много раз увеличивают суммарную минерализацию природных вод (реки Рудная, Силинка и др.), насыщая их Pb, Zn, Mg²⁺, SO₄²⁻, Cd, Fe, Pb, Cd, As, Bi и др. токсикантами [4]. Многие из них относятся, согласно ГОСТ 17.4.1.02-83, к первому и второму классам опасности и являются приоритетными загрязнителями, оказывая негативное воздействие в целом на аквальные ландшафты, на принимающие их крупные речные артерии (р. Амур и др.) и на всю прибрежно-морскую зону. Детальное изучение бассейна р. Рудной, показало довольно высокие концентрации в воде, ppm: Zn – до 4000, Mn – до 2600, Pb – до 1800, Cu – до 100–200. По данным исследований, значительная масса металлов в реках находится во взвешенном состоянии, а основная – в форме ионных растворов [3]. Этими исследованиями доказано, что хвостохранилища служат длительными источниками загрязнения природной среды высокотоксичными химическими загрязнителями. Попав в атмосферу, почву или водоемы, поллютанты включаются в природный круговорот веществ и удаляются из него очень медленно в ходе выщелачивания, потребления растениями, эрозии и дефляции. Период полуда-ления за счет перехода элементов в устойчивые минеральные формы и соединения составляет очень продолжительное время, лет: цинк – от 70 до 510, кадмий – от 13 до 110, медь – от 310 до 1500 и свинец – от 740 до 5900 [7].

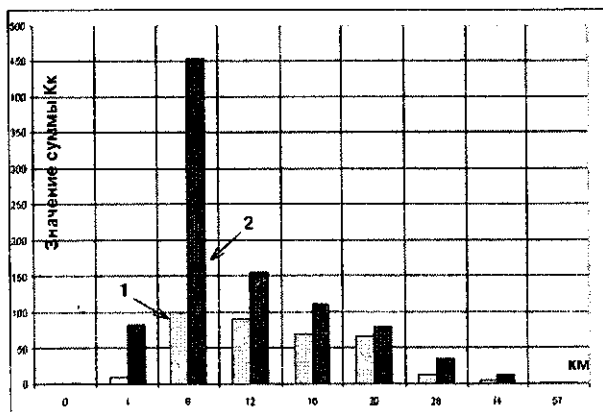
В качестве доказательства техногеохимического влияния хвостохранилищ на водные бассейны приводится сопоставление величин аномальности потоков рассеяния в донных осадках р. Силинка (Солнечный район), опробованных по фиксированным пунктам русла реки в разные периоды: в 1990 г. – при интенсивной работе ГОКа и в 2006 – после практически полного завершения работ ГОКа (более чем на 80 %). Учитывая интенсивность работы ГОКа в 1990 г., когда на полную мощность работали 5 рудников, аномальный поток отмечался в интервале русла с третьего по 30-й км, т. е. на расстоянии 27 км с суммарной контрастностью (Кк) от 10 до 100 единиц. Результаты опро-

бования этого же потока в 2006 г. показали, что после закрытия или существенного сокращения работ рудников в районе значение суммарной аномальности (Кк) не только не снизилось, но и возросло до 150–450 единиц, а аномальный поток стал проследиваться в интервале реки от 3 до 44 км, (41 км), т. е. стал длиннее на 14 км (рисунок).

Анализируя представленный рисунок можно заключить, что аномальный поток в донных осадках, принимавший ранее технологические сбросы горного производства, после фактической остановки производства подвергся дополнительному поступлению загрязнителей и увеличился по длине и по интенсивности. Суммарные концентрации (Кк) по тем же элементам (Pb, Cu, Zn, As, Cd и Sb) в донных осадках р. Силинка увеличились более чем в 4 раза. По мнению автора статьи, определяющий вклад в загрязнение донного потока внесли именно аномальные дренажные растворы из трех крупных хвостохранилищ, расположенных в интервале аномального потока по р. Силинка.

Обсуждение результатов исследований. Геохимическое преобразование гипогенных рудных минералов в поверхностных условиях происходит под действием двух основных процессов: окисления и гидролиза. Известно, что образование рудных месторождений сульфидных формаций происходит в восстановительной среде при наличии свободного сероводорода (H₂S). В зоне гипергенеза в присутствии кислорода и уголекислоты сульфиды последовательно преобразуются в сульфаты, карбонаты и окислы (гидроокислы). Реакции окисления сульфидов и сульфатов экзотермические (табл. 2) [1].

Естественно, чем больше выделяется при реакции тепла, тем реакция предпочтительней. Процессы окисления сульфидных минералов в



Сопоставление интенсивности аномального потока в донных осадках р. Силинка в разные периоды (Солнечный ГОК).

Опробование проведено: 1 – в 1990, 2 – в 2006 гг.

Таблица 2. Выделение тепла при реакции окисления сульфидов и сульфатов

Сульфид	Ккал/моль	Сульфат	Ккал/моль
ZnS	43	ZnSO ₄	229
CdS	34	CdSO ₄	219
CuS	10	CuSO ₄	181
PbS	20	PbSO ₄	215
Ag ₂ S	3	Ag ₂ SO ₄	167

зонах окисления настолько интенсивны, что температура может повышаться до 300 °С и выше, так же происходит обильное выделение удушливых газов (SO₂, SO₃, H₂S и др.), паров H₂O.

Важно также отметить, что состав газов, растворенных в водах зоны окисления сульфидных месторождений, значительно отличается от состава атмосферы. В литре дождевой воды содержится в среднем 20–25 см³ газа, состоящего из 30 % кислорода, 60 азота и 10 % уголекислоты.

Состав выделяющихся в поверхностной зоне газов, %: 23 кислорода, 75 азота и 0,03 уголекислоты, что свидетельствует о существенном возрастании значения кислорода и уголекислоты. Однако роль уголекислоты при гипергенезе проявляется несколько позднее, чем роль кислорода: в начале происходит окисление сульфидов до сульфатов, потом происходит их переход в карбонаты.

Глубина зоны окисления сульфидов, очевидно, определяется нижней границей свободного кислорода (зона аэрации), что совпадает с верхней границей горизонтов застойных вод. Наиболее высокая интенсивность окисления отмечается в рудах с содержанием цинковых, медных, железистых, свинцовых и др. сульфидов (сфалерит, пирит, марказит, галенит и др.), переходящих в класс сульфатов – промежуточную группу гипергенных минералов (мелантерит – FeSO₄ × 7H₂O, роценит – FeSO₄, феррагексагидрит – FeSO₄ × 6H₂O, госларит ZnSO₄ × 7H₂O, плюмбоярозит PbFe₆{(OH)₆(SO₄)₂}₂ и др.). После образования сульфатов проходит трансформация минералов – стадия образования карбонатов (англезит PbSO₄, церуссит PbCO₃, смитсонит ZnCO₃ и др.), окислов и гидроокислов.

Формулы окисления некоторых сульфидов и переход их в сульфаты [3]:

Галенит: $PbS + 2O_2 = PbSO_4$ – англезит (церуссит PbCO₃);

Сфалерит: $ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$ – госларит;

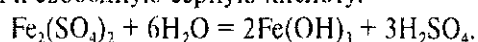
Халькопирит: $CuFeS_2 + 4O_2 = CuSO_4 + FeSO_4$ – халькантит, брошантит;

Пирит: $2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ – ярозит (мелантерит).

Таблица 3. Показатели величины растворимости различных сульфатов

Сульфат	Растворимость, г/л	Температура максимальной растворимости сульфатов, °С
ZnSO ₄	531,2	18
MnSO ₄	393	25
FeSO ₄	157	0
CuSO ₄	172	20
PbSO ₄	0,041	18
Ag ₂ SO ₄	7,7	17

Сульфат окиси железа в обычных условиях неустойчив и легко гидролизуеться, образуя гидрат окиси и свободную серную кислоту:



Скорость окисления сульфидов зависит от температуры среды, растворимости образующегося сульфата, размеров зерен сульфидов, величины поверхности соприкосновения с раствором, скорости циркуляции раствора и т. д. При наличии только одного сульфида [1] скорость окисления убывает в такой последовательности: сфалерит > халькозин > пирротин > халькопирит > пирит > галенит > энаргит > аргентит.

Особенно важное значение минералогический анализ с выделением гипергенных стадий минералообразования имеет для оценки хвостохранилищ, как источников техногеохимического загрязнения среды, поскольку минералы группы сульфатов (переходной стадии) обладают максимальной растворимостью. Наиболее же устойчивы к растворению минералы начальной (сульфиды) и конечной (окислы, гидроокислы) стадий.

Последнее обстоятельство имеет важное значение для характеристики источников загрязнения, т. к. определяет потенциал геохимического загрязнения среды. Поскольку растворимость сульфидов и большинства гипогенных рудных минералов составляет лишь миллионные доли грамм-молекул [1], а растворимость сульфатов достаточно высока (табл. 3), то перевод первой категории минералов во вторую значительно повышает возможность растворения и выноса токсичных элементов в компоненты природной среды.

Воды, циркулирующие в зоне окисления сульфидных месторождений, минерализованы значительно больше, чем обычные грунтовые воды. Особенно они насыщены металлами, которые по мере перехода от кислых вод к щелочным выпадают в осадок (сорбируются), за исключением К и Na. Однако некоторые сульфаты (англезит) трудно растворимы, но карбонат свинца (церус-

сит) отличается еще меньшей растворимостью и более устойчив в зоне окисления. Именно этим объясняется снижение корреляционной связи свинца и цинка в водных потоках, обусловленная различной растворимостью их сульфатов. Аналогичное разделение происходит между медью и железом (при разложении халькопирита), где сульфат меди хорошо растворим и образует ионные растворы, в то время как сульфат железа легко гидролизуеться с образованием гидратов железа и осаждается в коллоидах донных илов. Тем не менее, сульфатная стадия для большинства металлов является стадией активной миграции в жидкой фазе, но она возможна лишь в достаточно кислых растворах.

Многие исследователи, рассматривая процессы трансформации рудных минералов в зоне гипергенеза, объясняют их с позиции коррозионной модели (аналог электрохимической модели без протекающего тока). Суть реакций в этой модели состоит в том, что окислительно-восстановительная среда разрушения минерала сопровождается отделением и захватом электронов окисляемого элемента, т. е. гальваническим эффектом. Решающее значение для протекания окислительных реакций придается главному природному окислителю – кислороду, растворенному в природных водах. При наличии в системе двух сульфидов образуется гальваническая пара, причем катодом всегда будет сульфид с более высоким, а анодом – с более низким электродным потенциалом. При окислении сульфидов и переводе их в сульфаты происходит потеря энергии кристаллической решетки, уменьшается поляризуемость ионов и увеличивается их растворимость [6].

Скорость окисления сульфидов зависит от многих факторов, в т.ч. от наличия определенного спектра сульфидных минералов. При наличии

Таблица 4. Электродные потенциалы минералов, вольт

Минерал	Потенциал	Минерал	Потенциал
Марказит	0,37	Галенит	0,15
Аргентит	0,23	Халькозин	0,14
Халькопирит	от +0,18 до +0,30	Никелин	0,02
Энаргит	от +0,18 до +0,23	Домейкит	0,01
Молибденит	0,2	Медь	0
Ковеллин	0,2	Антимонит	от -0,17 до -0,60
Пирит	0,18	Сфалерит	от -0,20 до -0,40
Борнит	0,17		

нескольких сульфидов возникает электрический ток между различными минералами. Значение электродного потенциала сульфидов по отношению к медной проволоке в дистиллированной воде приведены в табл. 4.

Установлена также существенная роль микроорганизмов (бактерий), с помощью которых процесс разрушения минералов осуществляется значительно интенсивнее, чем при воздействии только химического или электрохимического процессов. При этом бактерии в процессе окисления руд выступают в роли "живого катода", отнимающего электроны окислительной реакции на себя, в сферу внутриклеточных жизнеобеспечивающих реакций. При этом более высокая интенсивность процесса окисления отмечается в рудах с повышенным содержанием сульфидов (свыше 10 %), где основная часть (около 80 %) представлена пиритом, марказитом, сфалеритом, галенитом и др.

На завершающей стадии разрушения сульфидов в зоне гипергенеза происходит образование большого количества гидроксидов железа, отлагающихся в виде ноздреватых агрегатов или метаморфоз по первичным минералам. В промежуточных стадиях выделяются сульфаты железа, магния и кальция, а также халькофильные карбонаты [6].

Исследования по изучению вещественного состава хвостохранилищ Дальнегорского ГОКа были начаты в 1950-х годах, но были направлены на решение узких ведомственных задач (изменение фильтрационных свойств хвостов, устойчивости опорных дамб и т. д.). Однако для решения прикладных задач использования минерального сырья с целью получения промышленного концентрата в старом хвостохранилище КОФ (Краснореченский ГОК) было пробурено около 10 скважин глубиной 18–32 м. Общие выводы таковы: 1) минеральный состав песков представлен широким набором минералов (геденбергит, ильваит, кальцит, кварц, сфалерит, галенит, пирит, халькопирит, магнетит, самородный висмут, пирротин и продуктами его дисульфидизации), 2) окисление верхних горизонтов хвостохранилища проявлено в меньшей степени, чем в его приплотиковых частях (на основании фазового анализа 4 проб); 3) в результате гипергенного преобразования нижние горизонты хвостохранилища обогащены Pb, Zn, Ag, и Cd.

Более поздние исследования [6] были направлены на изучение минерального состава четырех хвостохранилищ (по 2 в Дальнегорском и Краснореченском ГОКах), разных по составу слагающих пород и времени существования ("новые"

и "старые") для изучения минералого-геохимической трансформации минералов в хвостах обогащения. Для этого использованы наблюдения под бинокляром, определения в проходящем и отраженном свете, иммерсионный, электронномикроскопический, ИК-спектроскопический, рентгеноструктурный, электроннозондовый и химический методы анализа. Результаты исследования показали: 1) гипогенный галенит в процессе физико-химических преобразований изменяется и переходит, главным образом, в англезит и церуссит и, частично, в плюмбоярозит; 2) цинк хвостохранилищ КОФ и ЦОФ представлен сульфидной и оксидно-карбонатно-сульфатной фазовыми группами, из-за малого количества в пробе разделить их не удалось; 3) цинк преобладает в сульфидной и сульфатной формах над карбонатной, в то время как в КОФ-1 характерен тренд изменения первичного сульфидного свинца в сторону карбонатной фазы, что сопоставимо с характером изменения сульфидных форм в карбонатную в старом хвостохранилище (ЦОФ-2), между сульфидной и окисленной фазами цинка отмечается обратная зависимость, по всей вероятности означающая, что окисленная фаза цинка представлена смитсонитом и госларитом, соотношение между окисленной и сульфидной фазами серы свидетельствует о преобладании в новых хвостохранилищах КОФ и ЦОФ руд сульфидного состава над окисленными, тогда как для старых характерно превалирование окисленной фазы серы в сульфатных минеральных новообразованиях.

Проведенный анализ материалов И.А. Тарасенко (2003) позволяет найти дополнительные отличия в физико-химических параметрах (pH, Eh) между старым и новым хвостохранилищами КОФ: 1) старое хвостохранилище характеризуется кислой реакцией среды (pH = 1,86–2,0), новое – щелочной; 2) в "Дальполиметалле" среда щелочная (pH = 10,16–11,9) как в старом, так и в новом хвостохранилищах (это существенно сказывается на различиях в новообразованных минералах: для старого хвостохранилища характерны пиролюзит, халькоцианит, гипс, хальконит, алунит и англезит, для нового – гетит, каолинит, кальцит, и церуссит; в новых хвостохранилищах отмечается более низкая степень гипергенных преобразований); 3) обработанные нами результаты определений относительного содержания свинца и цинка в переходных минеральных группах позволяют расширить перечень различий минеральных форм в новых и старых хвостохранилищах и наметить некоторые

Таблица 5. Фазовый состав свинца и цинка в хвостохранилищах Краснореченского ГОКа (КОФ) и "Дальполиметалла" (ДОФ)

Хвостохранилища	Кол-во проб	Относительное содержание Pb в разных минеральных типах, %					Относительное содержание Zn в разных минеральных типах, %		
		Общее количество	Сульфидный	Сульфатный	Плюмбоярозитовый	Карбонатный	Сульфидный	Окисленный	Общий
КОФ-1	11	100	48	9	17	25	83	17	100
КОФ-2	6	100	31	27	37	7	90	10	100
ДОФ-1	4	100	59	2	0	39	85	15	100
ДОФ-2	13	100	39	5	4	53	67	33	100

закономерности в изменении минерального состава (табл. 5); общее снижение содержания сульфидной и рост сульфатной форм от современных хвостов обогащения к старым особенно показательны для хвостохранилищ Краснореченского ГОКа; 4) хвосты КОФ представлены преимущественно силикатным составом, тогда как в песках ДОФ преобладают карбонатные минералы, что обусловлено различием геологического строения Дальнегорской и Краснореченской групп месторождений.

Сравнение содержаний фазового состава свинца и цинка в старых и новых хвостохранилищах Краснореченского ГОКа (КОФ) и "Дальполиметалла" (ДОФ), обчисленного по данным [6], приведено в табл. 5.

Выводы. В связи с завершением освоения богатых месторождений и наступившего истощения минерально-сырьевой базы конкурентных металлов, а также с целью снижения экономических затрат и решения заданий связанных с охраной природной среды, возрастает необходимость оценки хвостов обогащения не только как техно-

генных месторождений. Необходимо также изучение минералогических процессов физико-химической трансформации гипогенных минералов в поверхностных условиях. Минералогические исследования образованных в разное время хвостохранилищ имеют не только важное прикладное значение для эффективного обогащения техногенных месторождений, но и для фундаментального понимания минералого-геохимических процессов в зоне гипергенеза для оценки масштабов техногенно-химического загрязнения промышленно-сырьевых регионов и разработки мер по предотвращению негативного воздействия лежалых хвостохранилищ на природную среду.

Учитывая изложенные данные, можно полагать, что процесс перевода сульфидных минералов в окисленные формы будет продолжаться достаточно долго (150–200 лет), следовательно все это время хвостохранилища будут представлять собой активные источники загрязнения природной среды.

Поступила 17.08.2011.

1. Алексеев В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос, 2000. – 567 с.
2. Бент О.И. Вторичные минеральные ресурсы Украины как объект геологического маркетинга // Отечественная геология, 1993. – № 8.
3. Грехнев Н.И. Эколого-геохимические аспекты оценки техногенного загрязнения геосистем горно-рудных районов юга Дальнего Востока // Влияние процессов горного производства объемы природной среды. – Владивосток: Дальнаука, 1998. – С. 32–45.
4. Елпатьевский П.В., Аржанова В.С. Комплексные геохимические исследования на природно-техногенном полигоне // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М., 1984. – С. 53–58.
5. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – Изд. 3-е / АН СССР, Отд. геол.-геогр. наук. – М.-Л., 1953. – 332 с.
6. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд. (Приморье, дальнегорский район). – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 194 с.
7. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник / Орлов Д.С., Малинина М.С., Мотузова Г.В. – М.: Агропромиздат, 1991. – 303 с.

Грехнев Н.І. Геохімічна трансформація гіпогенних мінералів у хвостосховищах півдня Далекого Сходу. У статті розглянуті еколого-геохімічні аспекти оцінки техногенного забруднення геосистем гірничо-рудних районів півдня Далекого Сходу.

Grehnev N.I. Geochemical transformation of hypogene minerals in the tailings south of Far East. The paper considers the ecological and geochemical aspects of the technogenic pollution geosystems of mining areas in the southern Far East.