УДК 662.88:502.65

**М.В.ПАРШИНА**
*Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), Россия*

# ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИПЕРГЕННОЙ МЕТАМОРФИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ НА СТЕПЕНЬ ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Проведены исследования техногенных массивов различного генезиса, содержащих сульфидную серу, которые показали, что под влиянием природных и техногенных факторов минеральные отходы подвергаются выветриванию и трансформации в новые кристаллохимические фазы, что способствует диспергации токсичных элементов и их миграции с грунтовыми водами. Исследования позволили установить, что формирование кислых дренажных вод и миграция загрязняющих компонентов определяются физико-химическими процессами метаморфизации инфильтрационных вод. Экологическая опасность техногенных массивов сульфидсодержащих пород наиболее адекватно оценивается эксперсс-методом кислотной индикации.

The author studied different technogenic massifs of various geneses containing sulphide sulphur and the research results have shown that under the influence of natural and man-caused factors mineral waste is subjected to weathering processes and transformation into new crystal-chemical phases, which facilitates dispersion of toxic elements and their migration with ground waters. Studies help to establish that acid rock drainage formation and migration of pollutants is determined by physical and chemical metamorphization processes in infiltration waters. Ecological hazards from sulphide-bearing rock massifs are most adequately estimated with application of the acid indexing express-method.

До настоящего времени доминирующим методом обращения с отходами горно-металлургического комплекса, содержащими значительное количество сульфидов металлов, является наземное складирование, что обуславливает формирование в зоне гипергенеза кислых дренажных вод.

ТОСП «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» входит в состав ОАО «Норильский никель», расположен в Мурманской области в центральной части Кольского п-ова (бассейн оз.Имандра, 3-6 км от г.Мончегорска), занимается переработкой жильных сульфидных медно-никелевых руд Мончегорского месторождения и производством меди, никеля, кобальта и серной кислоты.

Основными твердыми промышленными отходами предприятия являются шлаки пирометаллургического передела, образующиеся при рудно-термической электроплавке металлосодержащей сульфидной шихты в электропечи плавильного участка никелевого производства металлургического цеха. Выход шлаков при электроплавке составляет до 80 % от общей массы загруженной шихты, объем образования шлака 120-150 тыс.т/год. Проектная площадь, отведенная под шлакоотвал (93,3 га), на сегодняшний день использована на 89 %. Общий объем отвала составляет 39 млн т, средневзвешенная плотность отвальных шлаков – 3,06 т/м$^3$. Агрегатное состояние шлаков твердое, не пылящее.

Основу шлаков электроплавки составляют кремнезем ($SiO_2$ 35-50 %), закись железа (FeO 20-39 %), оксид магния (MgO 4-20 %), глинозем ($A1_2O_3$ 4-8 %) и оксид кальция (CaO 0,3-0,5 %). Кроме них, в шлаке содержится небольшое количество магнетита, ферритов, сульфидов и оксидов цветных металлов, со следующим средним содержанием, %: Ni 0,3, Cu 0,25, Co 0,05, Cr 0,4.

При складировании расплавленные шлаки для скорейшего остывания заливаются водой, что приводит к их резкому охлаждению, растрескиванию на отдельности и расчленению на глыбы, щебень и дресву.

Неоднородная структура шлакоотвала, сложенного разнообразными по текстуре шлаками, значительное количество трещин и их разветвленность, большой объем технической воды способствуют трансформации техногенных отложений и миграции загрязняющих компонентов из тела отвала в окружающую среду. Это обуславливает необходимость проведения мониторинга территории шлакоотвала и оценки его негативного воздействия на компоненты природной среды.

Согласно документации предприятия отходы относятся к четвертому классу опасности, т.е. являются практически инертными, что не соответствует их конечному состоянию в процессе эрозии и гипергенных процессов.

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

Подготовленные пробы анализировались в три этапа: 1) рутинным анализом (рентгеноспектральный фазовый анализ); 2) специальным анализом (атомно-абсорбционная спектрометрия); 3) локальным анализом (растровая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ). Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

Вымываемость элементов значительно зависит от возраста образца отхода. Образцы отходов, образованных в начале функционирования отвала, изначально содержат меньшее количество тяжелых металлов и соединений серы и хрома. Максимальная вымываемость была отмечена у проб отходов среднего возраста (15 лет) и составила примерно, мг/л: Cr 10-20, Ni 1,5-2, Cu 5-8, Co 0,5-1,5, S 7-11.

Динамика изменения рудных микрофаз контрастирует с абсолютно однородной силикатной матрицей, содержащей микрокристаллы пироксена. При исследовании рудных микрофаз выявлено нахождение рудных компонентов в восстановленных формах. Характерная морфология выделений металлов в виде шариков указывает на генетическую связь с газовой фазой. Анализ рудного вещества внутри газовых пузырьков показал, что металлы, направляемые в отвал в окисленной форме, взаимодействуя с газовыми включениями, восстанавливаются до сульфидов и даже до шарообразных вкраплений самородных металлов – Ni, Cu, Cr. Шарообразные выделения цветных металлов выявляют микрогетерогенность. Центральные области сложены преимущественно самородными металлами, оторочка «шариков» представлена сульфидами этих же металлов. Такие самородно-сульфидные выделения цветных металлов, попадая в зону гипергенеза, служат причиной формирования серной кислоты. Особенно интенсивно процесс восстановления металлов происходит в порах, однако отдельные «микрошарики» наблюдаются и в силикатной матрице.

Исследования техногенного массива предприятия «Североникель» показали, что с формированием кислых дренажных вод отходы подвергаются вымыванию и трансформации в новые кристаллохимические фазы. В результате этого минеральная система переходит в предельно неравновесное состояние, характеризующееся повышенной химической активностью, что способствует диспергации тяжелых металлов и их миграции с водами.

Исследования негативного воздействия техногенных массивов на поверхностные и подземные воды позволило установить, что формирование дренажных вод и миграция загрязняющих компонентов определяются физико-химическими процессами метаморфизации инфильтрационных вод (растворение отходов, десорбция пород зоны аэрации).

Складирование сульфидсодержащих пород сопряжено с опасностью формирования кислых дренажных вод, вследствие загрязнения поверхностных или подземных вод, фильтрующихся через массив сульфидсо-

держащих отходов ионами $H^+$ в процессе окисления сульфидных минералов в окислительной обстановке, по схеме представленных химических реакций:

• пирит:

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4;$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O;$$

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + \\ + 3O_2 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4;$$

• Cu, Ni, Co:

$$MeS + O_2 + 2H_2O \rightarrow Me^{2+} + 4H^+ + SO_4^{2-};$$

$$MeS + MeSO_4 + H_2O \rightarrow 2MeSO_4 + H_2SO_4.$$

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

Для исследования сульфидсодержащих отходов комбината «Североникель» принят метод кислотной индикации, позволяющий с высокой экспрессностью и достоверностью прогнозировать формирование кислых дренажных вод, определять размеры и контрастность лито- и гидрогеохимических ореолов загрязнения.

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

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

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

• коэффициентов потенциальной опасности кислотного заражения территории (*NNP* и *NNP'*):

$$NNP = NP - AP;$$

$$NNP' = NP/AP.$$

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

В результате оценки вероятности формирования кислых дренажных вод в техногенном шлакоотвале пирометаллургического передела комбината «Североникель» на основе эксперсс-метода выявлена высокая вероятность формирования кислых вод на территории функционирования шлакоотвала, причем вероятность убывает со временем хранения (см. таблицу).

**Результаты расчетов кислотного и щелочного потенциалов для шлаков ОАО «Североникель»**

| Показатель | Срок хранения образца шлака, лет | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 5 | 10 | 18 | 33 |
| $S_{сульф}$, % | 11 | 10 | 8 | 5 | 3 |
| Кислотный потенциал *AP*, т/$10^3$ т $CaCO_3$ | 34,4 | 31,2 | 25 | 15,6 | 9,4 |
| Щелочной потенциал *NP*, т/$10^3$ т $CaCO_3$ | 0,5 | 0,3 | 0,1 | 0 | 0 |
| $NNP = NP - AP$ | –33,9 | 30,9 | –24,9 | –15,6 | –9,4 |
| $NNP' = NP/AP$ | 0,015 | 0,0096 | 0,004 | 0 | 0 |

Снижение кислотного потенциала шлаков при длительном хранении происходит за счет вымывания сульфидных металлов в окружающую среду, т.е. уже свершившегося факта формирования кислых вод. Высокий кислотный потенциал характерен для образцов отвальных шлаков комбината «Североникель», находящихся в отвале 10-15 лет.

Создаваемый уровень техногенной нагрузки отходов пирометаллургического передела в связи с изменением основных характеристик при хранении более 10-12 лет позволяет отнести шлакоотвал к первому классу опасности для окружающей природной среды в соответствии со статьей 14 Федерального закона от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» (с изменениями на 9 мая 2005 г.).