

ISSN 9125 0912

Н. П. Шерстюк, И. А. Власова, Л. А. Носова

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

## АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА В ФОРМИРОВАНИИ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА РАЙОНОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Виконано аналіз процесів гідролізу силікатів та алюмосилікатів, що надходять у ландшафт із хвостів збагачення залізної руди. Проведено оцінку та прогноз мінералоутворення в зоні гіпергенезу залізородних родовищ.

*Ключові слова:* мінералоутворення, зона гіпергенезу, хвости збагачення.

Выполнен анализ процессов гидролиза силикатов и алюмосиликатов, которые поступают из хвостов обогащения железной руды. Проведено оценку и прогноз минералообразования в зоне гипергенеза железородных месторождений.

*Ключевые слова:* минералообразования, зона гипергенеза, хвосты обогащения.

The analysis of processes of hydrolysis of silicates and aluminosilicates which arrive in a landscape from tails of enrichment of iron ore is carried out. Assessment and forecast formation of minerals zone hypergenesis iron deposits was carried out.

*Key words:* formation of minerals, zone hypergenesis, tails of enrichment.

**Постановка проблеми.** В настоящее время достаточно хорошо изучены экологические проблемы, которые формируются на территориях с интенсивной горно-рудной экономикой, где полезные ископаемые в процессе освоения подвергаются воздействию разнообразных факторов по ходу реализации технологических цепочек. Минеральное вещество при этом подвергается более или менее глубокой трансформации как химического состава, так и физического состояния. Достаточно активно протекают процессы типа окислительного (гидролизного) деструктирования минералов. Последовательно формируются специфические (нередко токсичные) газы, растворы и твердые фазы, которые затем вступают в новые взаимодействия со многими компонентами окружающей среды.

Изучение техногенного минералообразования имеет особое значение в решении задачи охраны окружающей среды на территориях горно-промышленных комплексов. Техногенное преобразование минералов является бесспорным индикатором многих процессов, наносящих ущерб не только окружающей среде (повышенная концентрация токсичных веществ в водах, засоленность грунтов, присутствие в строениях и конструкциях минерализованных растворов, интенсивная коррозия металлов и пр.), но и здоровью людей, живущих в рудных районах. В конце концов, на территории освоения месторождения часто возникает достаточно напряженное экологическое состояние, деформирующее условия жизнедеятельности животного и растительного мира (атмосфера, природные воды, трофические цепочки).

**Анализ основных исследований и публикаций.** В основу исследований положен принцип неравновесности гидрогеохимических систем, который был обоснован А. И. Перельманом [1]. Причина неравновесности вод, по мнению А. И. Перельмана, заключается в постоянном притоке энергии, носителями которой служат геохимические аккумуляторы – свободные кислород, углерод и водород органических веществ.

Для определения направленности процессов взаимодействия между жидкой и твердой фазами и наиболее вероятных продуктов этого преобразования, в настоящее время, все шире используются методы термодинамического анализа. Подобный подход в изучении физико-химической эволюции природных и природно-техногенных систем исходит из принципа локальных равновесий выдвинутого Д. С. Коржинским [2] и подтвержденного Р. М. Гаррелсом и И. Л. Крайстом [3], В. П. Зверевым [4], С. А. Шварцевым [5].

Анализ достижения гидрогеохимической системой равновесно-неравновесного состояния основано на теории вероятности, которая ориентирована во времени: вероятности переходов однозначно определены и не зависят от предыстории системы [6].

Исследования базируются на изучении минерального состава текучих и лежалых хвостов обогащения, которые выполнены В. Д. Евтеховым, И. А. Федоровой [7] и многолетними наблюдениями за химическим составом грунтовых вод на территории Северного горно-обогатительного комбината, которые выполняются гидрорезимными гидрогеологическими партиями.

**Цель исследования.** Анализ результатов наблюдений за химическим составом грунтовых вод на территории Северного горно-обогатительного комбината и существующих техногенных объектов показал, что гидрогеохимическая ситуация приобрела равновесно-неравновесный характер основным показателем которого являются кислотно-щелочные условия.

Целью работы является оценка и прогноз техногенного минералообразования в зоне гипергенеза железорудных месторождений.

**Изложение основного материала.** Взаимодействие между горными породами и природными водами можно рассматривать как ряд отдельных химических реакций. Начальными продуктами этих реакций являются какие-либо исходные минеральные воды, конечными – вторичные минералы, а также ионы и нейтральные молекулы, которые перешли в твердую фазу.

Используя основные понятия и законы термодинамического анализа (зако действующих масс, термодинамические константы равновесия) можно подойти к оценке сравнительной агрессивности природных вод по отношению к любому минералу. Такая величина показывает степень неравновесности природных вод с минеральным веществом. Агрессивность природных вод рассчитывается для конкретной системы, содержащей химические элементы, входящие в состав данного минерала в стандартных условиях ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $10^5\text{ Па}$ ).

Установление степени агрессивности каких-либо типов природных вод по отношению к минералам дает возможность выявить наиболее вероятные минеральные ассоциации, стабильные в условиях данной гидрогеохимической среды.

Криворожский бассейн является основным производителем железорудного сырья в Украине. В настоящее время здесь работает 17 горно-обогатительных предприятий, в том числе 12 шахт и 5 горно-обогатительных комбинатов (ГОКов). В процессе добычи и переработки железных руд за более чем 100 лет накоплены значительные объемы вскрышных пород в отвалах и отходах обогащения (хвостов) в хвостохранилищах. Последние, общий объем которых в шести хвостохранилищах ГОКов Кривбасса, по разным оценкам, составляет от 4 до 6 млрд. т. твердой фракции, в настоящее время активно изучаются как техногенное железо-рудное сырье [8; 9; 10].

Все хвостохранилища Кривбасса относят к комбинированным равнинно-балочным. По способу сооружения они первоначально имели характерные черты хвостохранилищ плотинного типа, но в последнее время, в связи с переполнением

при строительстве дамб, приобрели признаки хвостохранилищ постепенной надстройки. В зависимости от рельефа местности хвостохранилища Кривбасса относят к комбинированному равнинно-балочного типа. Исключением является хвостохранилище СевГОКа – равнинного типа. Все хвостохранилища имеют первый класс капитальности, то есть относятся к особо ответственным гидротехническим сооружениям [11].

Заполнение хвостохранилищ всех ГОКов Кривбасса отходами обогащения (так называемые, текущие хвосты) выполняется с помощью пульпопроводов, по которым отходы обогащения транспортируются объединенным потоком со всей обогатительной фабрики.

Минеральный состав продуктов обогащения (текущие хвосты) Северного железо-обогатительного комбината был исследован с помощью дифференциального термического и рентгеноструктурного методов [7]. Результаты вычислений приведены в таблице 1.

Анализ результатов таблицы показывает, что общее содержание рудных минералов (магнетит, гематит) в текущих хвостах достигает 12 объемн. %, в том числе в монтмориллонитовом виде – около 8 объемн. %. Среди не-рудных минералов преобладает кварц – 62 объемн. %. В достаточном количестве присутствуют натриевые амфиболы (8,5 объемн. %), кумингтонит (7 объемн. %), эгирин (3 объемн. %), биотит (1,5 объемн. %), карбонаты (3 объемн. %), хлорит и гранат (0,3 объемн. %).

Текущие хвосты имеют вид суспензий моно-, би- и полиминеральных частиц в воде, содержание твердой фазы составляет 4–6 мас. %. Размер частиц колеблется от 0,001 до 3–5 мм. В настоящее время объем отходов обогащения бедных магнетитовых руд (магнетитовые кварциты) составляет около 500 млн. м<sup>3</sup>. Отходы обогащения поступают в хвостохранилище в виде пульпы, которая состоит на 4–6 мас. % из минерального вещества и 94–96 % воды.

Хвостохранилище СевГОКа эксплуатируется с 1963 года, т. е. текущие хвосты преобразуются в лежалые хвосты, хвосты обогащения, которые накапливаются в хвостохранилище. Эти хвосты активно раздуваются и оседают на прилегающей территории (раз-

Таблица 1  
Минеральный состав продуктов обогащения СевГОКа

Минералы		Содержание минералов, объемн. %	
		отходы обогащения (текущие хвосты)	
кварц		62,29	
магнетит		5,60	
гематит	железная слюда	6,33	6,30
	мартит		0,03
кумингтонит		6,85	
биотит		1,37	
хлорит		0,20	
эгирин		3,22	
магнезиорибекит		4,42	8,45
рибекит		4,03	
гранат		0,37	
селадонит		0,14	
стильпномелан		0,07	
кальцит		1,62	2,73
доломит		0,75	
сидерит		0,36	
пирит		0,23	
пиротин		0,03	
апатит		0,1	
халцедон		0,17	
опал		0,08	
палигорскит		0,1	
Fe-галък		0,36	
альбит		0,21	
тетраферрибиотит		0,22	
гетит		0,19	
дисперсный гетит		0,07	
дисперсный гематит		0,11	
другие минералы		0,51	
Всего		100,0	

дувание с поверхности хвостохранилища составляет— 133,9 г/с, а годовой выброс — 4223,3 т/год).

Для определения количественных соотношений минералов в составе лежалых хвостов было проведено изучение минерального состава хвостов придамбовой части хвостохранилища СевГОКа [7]. Результаты придамбовой части лежалых хвостов обогащения приведены в таблице 2.

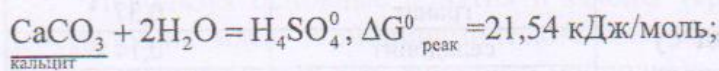
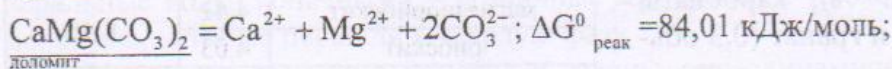
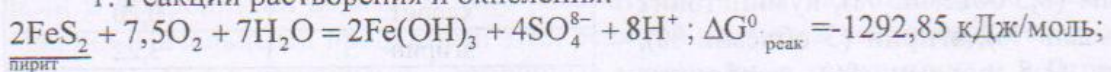
Таблица 2

Результаты придамбовой части лежалых хвостов обогащения хвостохранилища СевГОКа

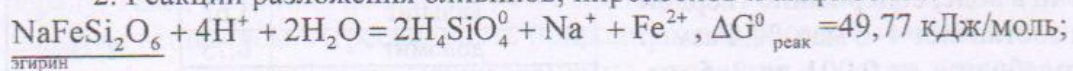
Идентифицированные минералы	Лежалые хвосты, объемн. %
Опал, вермикулит, монтмориллонит, гетит	21,42
Пирит, гидросидероплезит, ярозит, сидерит, сидеро-плезит, тюрингит, рипидолит	30,96
Железная слюда, мартит	15,02
Монтмориллонит, кальцит, ярозит	13,61
Кальцит, монтмориллонит, актинолит, рибекит, тальк, минесотит, кумингтонит, рибекит, магнизиорибекит, эгирин, глаукофан, биотит, тетраферибитотит	19,26

Анализ таблицы 2 показал, что в лежалых хвостах придамбовой части хвостохранилища появились минералы группы гидрослюд (вермикулит) и глин (монтмориллонит). Сравнивая минеральный состав текучих и лежалых хвостов продуктов обогащения СевГОКа можно сделать вывод о протекании следующих реакций вторичного минералообразования:

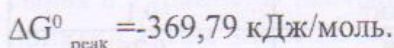
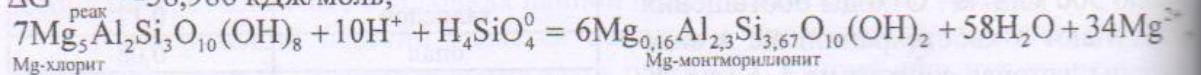
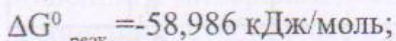
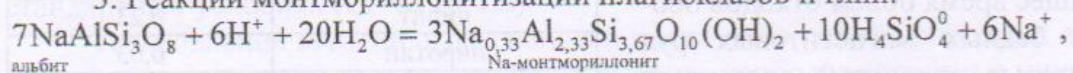
1. Реакции растворения и окисления:



2. Реакции разложения оливинов, пироксенов и амфиболов:



3. Реакции монтмориллонитизации плагиоклазов и глин:



Пирит — распространенный минерал многих месторождений полезных ископаемых. На земной поверхности сульфиды окисляются превращаясь в сульфаты. Воды становятся сернокислыми, из катионов в них преобладает  $\text{Fe}^{2+}$ , водородный ион  $\text{H}^+$ , а из анионов —  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Необходимо отметить, что  $\Delta G^0_{\text{реак}} = -1292,85 \text{ кДж/моль}$ , т. е реакция идет вправо. В сернокислые воды переходят медь, цинк и другие легкоподвижные металлы. При наличии в воде свободных ионов  $\text{H}^+$  активизируются процессы образования слюд (вермикулит) и глин (монтмориллонит). Активный захват  $\text{H}^+$  такими минера-

таких как альбит, Mg-хлорит, эгирин приводит к формированию щелочных условий (pH=8-9) в грунтовых водах на территории горно-обогатительных предприятий.

В лабораторных условиях был проведен эксперимент по изменению минерального состава лессовидных суглинков при разных кислотно-щелочных условиях.

Исходная проба грунта лессовидных суглинков включала кварц, натриевые и калиевые полевые шпаты, пироксен, слюду. Рентгенографический анализ выполнял к. т. н. В. А. Головкин на кафедре металлофизики физического факультета Днепропетровского национального университета, на приборе «ДРОН-2».

Эксперимент выполнялся по следующей методике.

В две металлопластиковые трубы диаметром 5 см и длиной 100 см поместили по 2,5 кг пробы грунта лессовидных суглинков. Трубы закрепили горизонтально на штативах с небольшим уклоном 15°. По всей длине трубы от начала через каждые 25 см просверлены отверстия для сбора и анализа фильтратов. Приготовили два исходных раствора хлорида натрия концентрацией 5 г/дм<sup>3</sup>. В первый раствор добавили 1 мл HNO<sub>3</sub> (1:1), pH раствора 2,5. Во второй добавили 1 мл KOH (10%), pH раствора 11,8. Две исходные емкости, расположенные на высоте 60 см от трубы, заполнили кислотным и щелочным растворами. Открыли вентили исходных емкостей и начали пропускать растворы через пробы грунта в трубах, регулируя подачу растворов. Процесс проходил медленно и непрерывно.

Через 19 месяцев эксперимент был завершен. Трубы были распилены на 4 части и в первых двух точках отобраны пробы грунта для рентгенографического анализа. Сравнивая полученные результаты анализа лессовидных суглинков до проведения эксперимента и после установлено, что произошли некоторые изменения в минеральном составе исследуемых образцов. После пропускания через пробу раствора с кислой реакцией в ней обнаружены гидрослюда, кальцит, доломит. После обработки пробы щелочным раствором в минеральном составе ее присутствуют каолинит и гидрослюда.

Результаты эксперимента позволяют установить наличие кислого и щелочного гидролиза и соответствующие им минеральные вторичные преобразования [12].

**Выводы.** Таким образом, очевидно, что все, что связано с отработкой месторождений, гипергенными процессами, техногенезом и шахтными водами, существенно изменяет геохимию ландшафта. Накопленные в техногенных водах элементы выносятся за пределы рудопоявления и рассеиваются в грунтовых водах, атмосфере, почве, породах зоны аэрации, растениях и т. д. Эти процессы неизбежно нарушают экологическое равновесие в горнодобывающих регионах. Происходит губительное загрязнение окружающей среды.

### Библиографические ссылки

1. Перельман А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман. – М., 1966. – 387 с.
2. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности / Д. С. Коржинский. – М., 1982. – 423 с.
3. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс. – М., 1968. – 367 с.
4. Зверев В. П. Техногенная минерализация зоны гипергенеза олово-рудных месторождений // Новые данные по магматизму и металлогении Дальнего Востока / В. П. Зверев. – Владивосток, 1998. – С. 145–153.
5. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев. – М., 1988. – 366 с.
6. Пригожими. Порядок из хаоса / Пригожими. – М., 1986. – 426 с.
7. Евтехов В. Д. Гранулометрический состав отходов обогащения Северного горнообогатительного комбината Криворожского бассейна / В. Д. Евтехов, И. А. Федорова // Геолого-минералогічний вісник Криворізького технічного університету. – 2001. – № 1. – С. 38–46.

8. Барышников В. Г. Вторичные материальные ресурсы черной метал-лургии. Т. 2. Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос / В. Г. Барышников, А. М. Горелов, Г. И. Папков и др. – М., 1986. – 344 с.
9. Евтехов В. Д. Альтернативная минерально-сырьевая база Криворожского железорудного бассейна / В. Д. Евтехов, И. С. Паранько, Е. В. Евтехов. – Кривой Рог, 1999. – 70 с.
10. Федоров И. С. Складирование отходов рудообогащения / И. С. Федоров, М. Н. Захаров. – М., 1985. – 228 с.
11. Евдокимов П. Д. Проектирование и эксплуатация хвостовых хозяйств обогатительных фабрик / П. Д. Евдокимов. – М., 1960. – 420 с.
12. Тютюнова Ф. И. Гидрогеохимия техногенеза / Ф. И. Тютюнова. – М., 1987. – 335 с.

Надійшла до редколегії 20.12.09.

УДК 544.550.4

В. А. Білецька

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

## ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІММОБІЛІЗАЦІЇ СВИНЦЮ ТА ХРОМУ ОСАДОВИМИ ПОРОДАМИ НЕПОРУШЕНОЇ СТРУКТУРИ

Досліджено закономірності динаміки іммобілізації свинцю та хрому карбонатними суглинками в умовах, наближених до природної фільтрації розчинів.

*Ключові слова:* іммобілізація, важкі метали, ємність поглинання, карбонатний суглинок.

Исследованы закономерности динамики иммобилизации свинца и хрома карбонатными суглинками в условиях, приближенных к природной фильтрации растворов.

*Ключевые слова:* иммобилизация, тяжелые металлы, емкость поглощения, карбонатный суглинок.

The dynamics of immobilization of lead and chrome by carbonate loams in conditions, close to natural filtration of solutions was researched.

*Key words:* immobilization, heavy metals, adsorption capacity, carbonate loams.

**Постановка проблеми.** При проведенні оцінки екологічної безпеки промислових регіонів важливе науково-методичне та практичне значення набуває вивчення самоочисної здатності геологічного середовища щодо забруднення важкими металами. Ґрунт та гірські породи, як найбільш активна геохімічна складова природно-техногенної системи, є ефективним фільтром-поглиначем на шляху міграції металів в атмосферу до підземних вод [2;3]. Сорбційні властивості порід щодо важких металів вивчаються зазвичай у статичних експериментах в умовах незначного техногенного навантаження. Для отримання найбільш достовірних геохімічних показників поглиняючої здатності гірських порід необхідно проведення досліджень з іммобілізації важких металів у модельних природно-техногенних системах у динамічних умовах.

**Мета роботи** – вивчення динаміки іммобілізації іонів свинцю та хрому на зразках карбонатного суглинку непорушеної структури, тобто монолітах, в умовах максимально наближених до природної фільтрації водних розчинів

**Методика і результати досліджень.** Зразки породи відбиралися ріжучими кільцями. Потім кільце з породою вставляли у фільтраційну установку. Для попере-