

**ДИНАМИКА ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ СВИНЦА, ЦИНКА, МЕДИ И ИХ
БИОДОСТУПНОСТЬ В ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТАХ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНО-
ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД**

О.К. Смирнова, Б.В. Дампилова

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, meta@gin.bsnet.ru

**DYNAMIC OF LEAD, ZINCUM, COPPER SPECIES AND THEIR BIOLOGICAL
ACCESSIBILITY IN STALE TAILINGS AFTER DRESSING OF SULFIDE-TUNGSTEN
ORES**

O.C. Smirnova, B.V. Dampilova

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia, meta@gin.bsnet.ru

In the paper the results of studying the dynamic of the lead, zinc and copper mobile form contents in stale wastes of the Dzhida deposit sulfide-hubnerite ore dressing have been discussed. It has been shown that the balance of metal presence forms significantly changed for 3 years. The contents of the metals and other toxic elements increased in plants in the area of waste depository. The tendency of increase in evacuation of the studied metals from the surface of the waste depository has been revealed.

Отходы передела руд, особенно сульфидсодержащих, зачастую являются источниками опасного загрязнения окружающей среды. Окисление сульфидов под воздействием атмосферной влаги приводит к подкислению фильтрата в хвостохранилищах и вызывает трансформацию минеральных форм металлов, образование подвижных их соединений, поступающих в поверхностные и подземные воды, почвы. Как следствие, изменяется состояние растительности, нарушается микроэлементный баланс в трофических цепях экосистем прилегающих территорий.

Джидинский вольфрамово-молибденовый комбинат (Юго-Западное Забайкалье) с 1934 по 1997 гг. перерабатывал молибденитовые и сульфидно-гюбнеритовые руды месторождений Джидинского рудного поля. За этот период созданы хвостохранилища, в которых накоплено более 40 млн. т отходов обогащения руд. Установлено, что после консервации производства в пределах жилой застройки города Закаменска, непосредственно прилегающей к хвостохранилищам, расширились территории, которые по значению суммарного показателя загрязнения почв соответствуют чрезвычайной экологической ситуации и ситуации экологического бедствия [3]. Однако для корректной оценки уровня загрязнения ландшафта в природоохранных и санитарно-гигиенических целях наиболее важна информация не о валовом содержании металлов в воде, почве, а о формах их нахождения, содержании подвижных, доступных для растительности соединений, условиях перехода элементов в подвижное состояние.

В 2006 г. для изучения форм нахождения меди, цинка и свинца в отходах обогатительного производства нами были отобраны пробы техногенных песков наиболее крупного (бывшего намывного) хвостохранилища. Пробы были взяты с поверхности хранилища до глубины не более 10 см. Для анализа материала был использован метод селективной экстракции химических элементов, разработанный Тесье с соавторами [5], позволяющий определить количество металлов в пяти геохимических фракциях: 1 – ионообменной, 2 – карбонатной, 3 – оксидов железа и марганца, 4 – органических веществ, 5 – силикатном остатке. Кроме того, по ГОСТам определено содержание подвижных форм меди и цинка. В результате установлена степень окисленности минералов изученных металлов – $Pb > Zn > Cu$. Показано, что содержание их подвижных форм превышает предельно допустимые концентрации. Сделан

вед, что процессы окисления отходов обогащения молибденитовых и сульфидно-гюбнеритовых руд еще не закончились [4].

В 2009 г. нами были отобраны пробы материала отходов обогащения руд в тех же точках и в то же время года, что и в 2006 г. с целью выявления динамики содержания подвижных форм металлов и баланса форм металлов. Анализы выполнены по тем же методикам, что и в 2006 г. Выяснилось, что за три года в поверхностном слое хвостохранилища произошли существенные изменения. Во-первых, уменьшилось валовое содержание всех изученных металлов, в то время как содержание подвижных форм меди и цинка, извлекаемых ацетатно-аммонийным буфером, увеличилось (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Динамика среднего содержания меди, цинка и свинца (вес. %) на поверхности Барун-Нарынского хранилища отходов обогащения сульфидно-гюбнеритовых руд.
В скобках указано количество проб

Элемент	Определяемое содержание	Пробы 2006 г. (9)	Пробы 2009 г. (6)
Cu	валовое	0,04	0,032
	подвижные формы	0,0048	0,006
Zn	валовое	0,14	0,094
	подвижные формы	0,023	0,038
Pb	валовое	0,15	0,104

Во-вторых, изменился баланс форм металлов в хвостохранилище. Наиболее важные изменения отражены в таблице 2 и на рисунке 2 и сводятся к следующему: 1) увеличилась доля обменных форм всех изученных металлов; 2) уменьшилась доля карбонатной фракции меди и цинка; 3) существенно увеличилась доля меди, связанной с железо-марганцевыми оксидами, вероятно, за счет разрушения органоминеральных ее комплексов; 4) для свинца наблюдается обратная тенденция – часть этого металла, по-видимому, связывается в органоминеральные комплексы. Можно предположить, что два последних процесса идут при активном участии микроорганизмов.

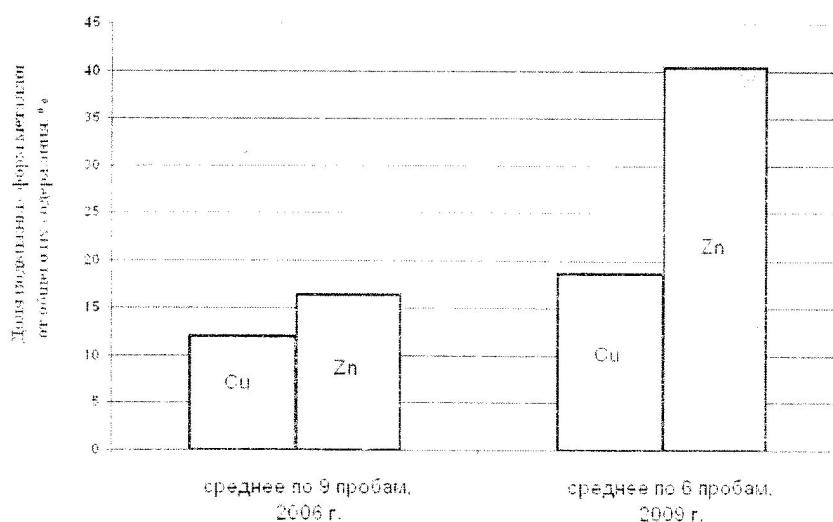


Рис. 1. Динамика содержания подвижных форм меди и цинка в лежалых отходах обогащения сульфидно-гюбнеритовых руд Джидинских месторождений (Барун-Нарынское хвостохранилище).

В тех пунктах, где отбирали пробы песков, отбирали и растущие на них растения. По этой методике, готовили пробы отдельных частей растений: корни, стебли, листья, цветы и плоды. Пробоподготовка заключалась в тщательной очистке, промывке, высушивании и измельчении проб. Анализ растительных проб выполнялся в Хабаровском инновационно-технологическом центре методом ICP-MS, аналитики Д.В. Авдеев, А.Ю. Лушникова.

Таблица 2

Доля металлов, выделенных селективной экстракцией, % от валового содержания металла в пробе. В числителе – среднее по 9 пробам (2006 г.) и по 6 пробам (2009 г.), в знаменателе – разброс значений

Год	Ионообменная фракция		Карбонатная фракция		Фракция оксидов Fe и Mn		Органические соединения		Силикатный остаток	
	2006	2009	2006	2009	2006	2009	2006	2009	2006	2009
Cu	нет	$\frac{15}{9-20}$	$\frac{11}{7-17}$	$\frac{7}{3-11}$	$\frac{11}{6.3-15.5}$	$\frac{50}{45-60}$	$\frac{64}{54-71}$	$\frac{5.2}{4-6.7}$	$\frac{14}{9-18}$	$\frac{23}{14-27}$
Zn	$\frac{3}{2-6}$	$\frac{23}{14-42}$	$\frac{16}{5-40}$	$\frac{8}{4-13}$	$\frac{17}{8.5-22.3}$	$\frac{22}{14-44}$	$\frac{14}{7.8-26}$	$\frac{37}{31-49}$	$\frac{50}{29-72}$	$\frac{10}{8-13}$
Pb	$\frac{7}{4-25}$	$\frac{37}{27-61}$	$\frac{31}{23-45}$	$\frac{34}{28-45}$	$\frac{48}{35.4-61}$	$\frac{11}{8-15.8}$	$\frac{2}{1.2-4}$	$\frac{15}{10-16}$	$\frac{12}{6.5-22}$	$\frac{3}{1.5-4.2}$

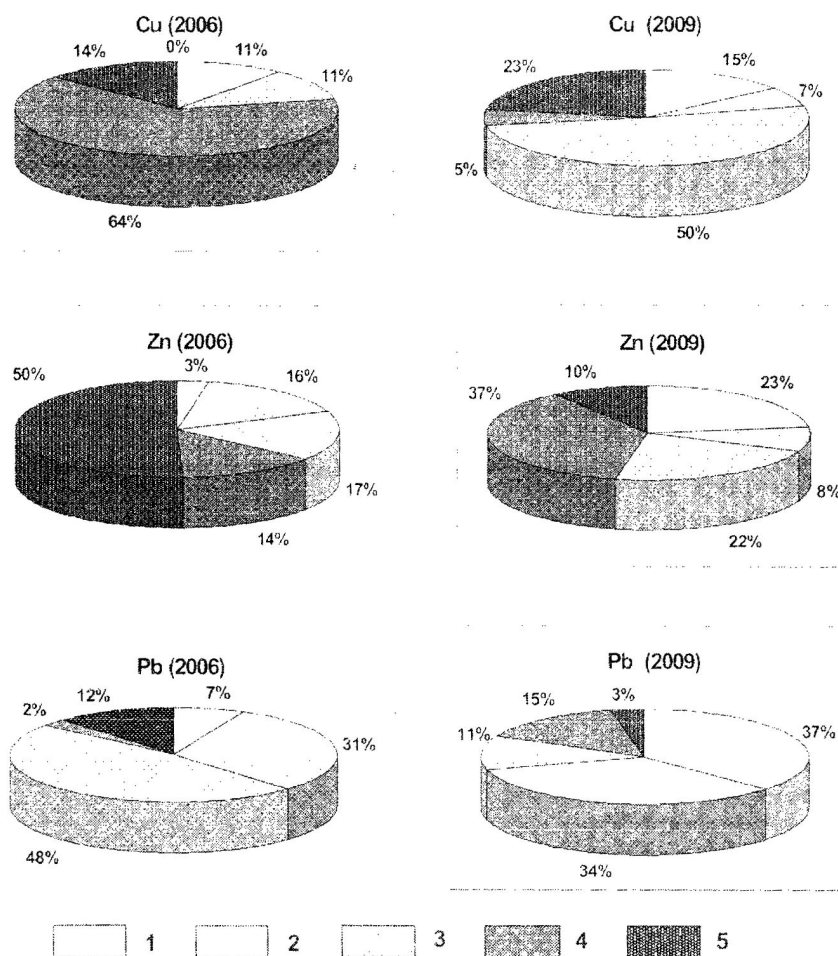


Рис. 2. Изменение баланса форм нахождения меди, цинка и свинца в Барун-Нарынском хвостохранилище. 1-5 - доля содержания металлов (% от валового содержания) во фракциях последовательной их экстракции по методике Tesier et.al [4]: ионообменной (1), карбонатной (2), железомарганцевых оксидов (3), органических веществ (4), силикатном остатке (5). В левой колонке – пробы 2006 г. (среднее по 9 пробам), в правой – 2009 г. (среднее по 6 пробам).

В таблице 3 приведены результаты анализа злаковых растений и тополя. Характер накопления ими химических элементов различен. Злаки (травяная растительность) концентрируют металлы в корнях, а тополь (древесный ярус) – в листьях. Исключением является свинец, содержание которого в корнях тополя больше, чем в листьях. Как правило, в семенах растений концентрация многих элементов наиболее низка. В этой связи интересны

полученные данные по содержанию в злаках рублидия, который накапливается именно в семенах.

Содержание химических элементов в пробах растений 2009 г. по сравнению с пробами 2006 г., за немногими исключениями, существенно выше (см. табл. 3, рис. 3). Особенно ярко это проявлено для цинка. На наш взгляд, это может быть связано с увеличением количества подвижных и ионообменных форм металлов в субстрате, на котором они растут.

Таблица 3

Среднее содержание химических элементов в растениях Барун-Нарынского хранилища отходов обогащения сульфидно-вольфрамовых руд, мг/кг сухого вещества. В скобках – количество проб

Пробы 2006 г.							
	Злак (3), семена – 1 проба				Тополь (4)		
	семена	лист	стебель	корень	лист	стебель	корень
Ca	3,62	8,70	2,82	10,21	8,31	4,48	7,11
En	104,96	160,27	119,01	122,18	829,20	282,82	187,44
Ed	1,09	2,1	1,8	11,84	47,17	25,21	15,46
Mo	1,34	1,42	0,57	0,63	1,57	0,16	0,29
K	3,18	31,37	5,06	6,78	11,2	5,01	2,4
Pb	12,67	91,10	13,25	54,34	24,33	24,07	33,15
Rb	31,90	26,8	36,2	19,12	41,29	26,03	38,53
Пробы 2009 г.							
	Злак (9)				Тополь (4)		
	семена	лист	стебель	корень	лист	стебель	корень
Ca	9,28	20,57	5,43	102,9	22,52	9,60	25,01
En	133,15	272,31	176,05	563,78	1222,68	430,84	291,18
Ed	0,66	3,26	2,05	27,84	83,95	35,26	23,31
Mo	0,80	1,61	0,40	2,03	2,24	0,55	0,98
K	42,42	95,92	16,30	163,66	55,47	62,80	27,96
Pb	21,51	74,01	11,67	239,40	51,84	66,66	105,04
Rb	158,75	103,70	82,65	58,70	140,27	60,93	70,77

Приведенные данные свидетельствуют о том, что условия, существующие на поверхности хвостохранилища в настоящее время, способствуют формированию подвижных, легкорастворимых соединений свинца, цинка, меди. О том, что здесь происходит вынос тяжелых металлов (меди, цинка и свинца) можно заключить по уменьшению валового содержания этих элементов в анализированных пробах техногенных песков.

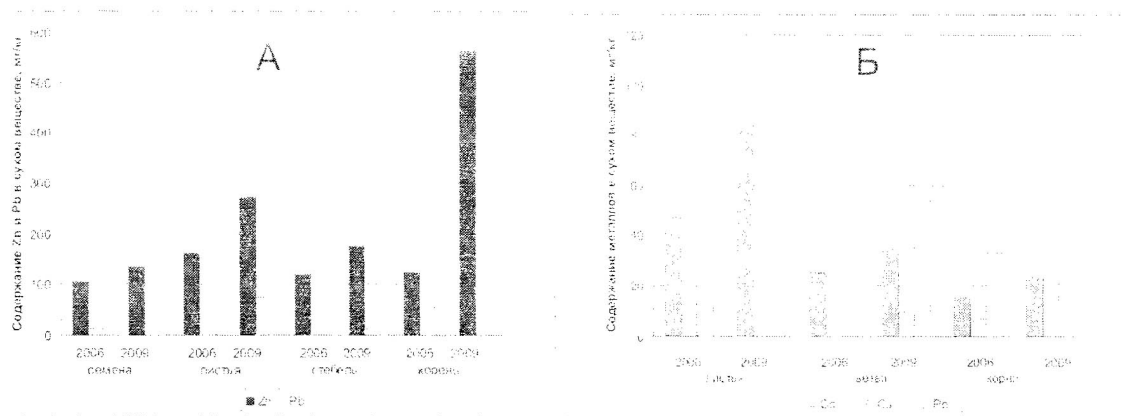


Рис. 3. Динамика накопления цинка и свинца в злаках (А) и кадмия, меди и свинца в тополе (Б). мг/кг сухого вещества (см. табл. 3).

Полученные нами данные об уменьшении количества карбонатных соединений в песках хорошо согласуются с численным моделированием поведения химических элементов в сульфидсодержащем хвостохранилище [1], авторы которого также показали, что в условиях окисления сульфидов под действием атмосферной влаги происходит распад карбонатов.

В.С. Путилиной с соавторами [2] при изучении поведения металлов в свалках бытовых отходов установлены диапазоны рН буферных систем. Для близонейтральных кислотно-щелочных условий, соответствующих Барун-Нарынскому хвостохранилищу, эффективными буферами, по их мнению, являются твердые карбонаты, которые удерживают рН в области от нейтрального значения до основного (рН>6.2).

Для решения вопроса об объемах миграции образующихся подвижных форм металлов в окружающий ландшафт необходимо оценить количество и депонирующую способность гумусовых веществ в теле хвостохранилища, роль микроорганизмов в процессах миграции и аккумуляции химических элементов.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 122 «Геохимические и биологические факторы миграции химических элементов в геосистемах» и проекта РФФИ 08-05-98042-р_сибирь_а «Формы нахождения и биодоступность тяжелых металлов в геотехногенных ландшафтах Байкальского региона».

Литература

1. Плюшин А.М., Гупин В.И. *Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья)*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. – 137 с.

2. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. *Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН. Новосибирск, 2005. - 100 с.*

3. Смирнова О.К., Ходанович П.Ю., Яценко Р.И. *Тяжелые металлы в техногенных ландшафтах района Джидинского горно-обогатительного комбината // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование. Чита: ИПРЭЖ СО РАН, 2006. – С. 82-87.*

4. Смирнова О.К., Саратулова А.Е., Цыренова А.А. *Особенности нахождения тяжелых металлов в геотехногенных ландшафтах Джидинского вольфрам-молибденового комбината // Геоэкология, 2010, № 4. – С. 319-327.*

5. Tessier A., Campbell P.G., Bisson M. // *Anal. Chem.*, 1979. V. 51. № 7. P. 844.