

С. П. Коханова^{1}, С. Б. Бортникова¹, Д. О. Кучер¹, С. С. Волинкин¹*

Многолетний мониторинг и комплексирование методов исследований на картах захоронения комбината «Тува-Кобальт», Республика Тыва, Россия

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: KokhanovaSP@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Мониторинг карт захоронения комбината «Тува-Кобальт» происходил на протяжении более 10 лет с помощью разных методов: геохимическое опробование жидкостей (дождевая и талая воды, поровые и скважинные воды), твёрдых веществ (вещество отвалов, грунты); газоаналитические исследования (замеры ртути, сероводорода, диметилсульфида, диметилсульфоксида и пр.); геофизические исследования (двух- и трёхмерная электротомография). Обнаружены утечки высокоминерализованных растворов сквозь разрывы в геомембране. Описаны пути и формы рассеяния основных потенциально опасных элементов, произведена оценка рассеяния мышьяка. Приведены содержания основных элементов в поровых растворах.

Ключевые слова: электротомография, геохимическое опробование, газоаналитика

S. P. Kokhanova^{1}, S. B. Bortnikova¹, D. O. Kucher¹, S. S. Volynkin¹*

Long-term monitoring and integration of research methods of the Tuva-Cobalt tailings ponds, Republic of Tyva, Russia

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: KokhanovaSP@ipgg.sbras.ru

Abstract. Monitoring of the Tuva-Cobalt tailings ponds took place more than 10 years using various methods: geochemical sampling of liquids (rain and melt water, pore and borehole waters), solids (dump material, soils); gas analytical studies (measuring mercury, hydrogen sulfide, dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, etc.); geophysical research (two- and three-dimensional electrotomography). During the 2021-2022 field season, the process of recultivation of two tailings ponds were observed. Leaks of highly mineralized solutions through gaps in the geomembrane were found. Ways and forms of dispersion of the main potentially hazardous elements are described, and an assessment of the dispersion of arsenic is made. The contents of the main elements in pore solutions are given.

Keywords: electrotomography, geochemical sampling, gas analytical studies

Введение

Месторождение никель-кобальтовых арсенидных руд Хову-Аксы, расположенное вблизи поселка Хову-Аксы (республика Тыва), разрабатывалось с 1970 года по 1991 год [1]. Переработка руды производилась комбинатом «Тувакобальт» гидрометаллургическим способом с применением аммиачно-карбонатного автоклавного выщелачивания и осадительной очисткой технологических

растворов от мышьяка в виде малорастворимых соединений магния. Получаемый Cu, Ni, Co-содержащий концентрат отправлялся на дальнейшую переработку.

В первые годы работы комбината отходы обогащения захоранивались в траншеях, дно которых должно было быть забетонировано на изолированной площадке в 2 километрах севернее от технологической площадки комбината. По мере заполнения часть траншей была засыпана грунтом. В дальнейшем в непосредственной близости от технологической площадки комбината были оборудованы пять хвостохранилищ (карт захоронения) прудового типа, обвалованных дамбами из вынутых грунтов, на дно и борта карт укладывался противофильтрационный экран (геомембрана). Поверхность двух карт во время работы комбината была рекультивирована. В течении 2021-2022 годов в рамках Национального проекта «Экология» была произведена полная рекультивация всех 5-ти карт захоронения. По данным исследований за годы работы комбината было складировано более 2 млн м³ отходов, отличающихся высоким содержанием мышьяка (до 2.5%) и недоизвлеченных полезных компонентов.

За предыдущие годы научной группой под руководством С.Б. Бортниковой проводились работы по определению состава вещества отходов и эволюции содержания подвижных форм металлов и металлоидов, были показаны иммобилизация металлов и снижения их подвижности на фоне повышения содержания подвижных форм мышьяка, а также загрязнения прилегающих к хвостохранилищам территорий [2-5]. Мониторинг происходящего на хвостохранилище необходим для своевременного обнаружения опасности, грозящей населению с. Хову-Аксы, что и было целью выполнения работ. Задачами исследований были поступательные работы по геологическому описанию хвостохранилищ, наблюдению распространения химических элементов, поиску утечек высокоминерализованных растворов.

Методы и материалы

Междисциплинарный подход к исследованиям помогает лучше понять реакционную способность сильно окисленных хвостов [6]. Поэтому в работе описаны результаты исследования следующими методами:

- геохимическое опробование, включающее сбор конденсатов;
- электротомография;
- газоаналитические работы.

Схема исследований приведена на рис. 1. Помимо профилей электротомографии, отмеченных белыми линиями, за годы исследований был выполнен весь комплекс работ по детальной характеристике и описанию хвостохранилища.

Твёрдое вещество

В лабораторных условиях пробы твердого вещества были разделены на несколько частей. Из первой части были выдавлены поровые воды ручным лабораторным прессом под давлением 100 атм. Опыты по выщелачиванию водой проводились для образцов, отобранных из вертикальных разрезов (после продавливания поровой водой). Водорастворимую фракцию экстрагировали перемешива-

нием 10 г приготовленного твердого вещества со 100 мл дистиллированной воды в течение 1 суток при комнатной температуре. Второй набор (10 г) высушивали при комнатной температуре в течение 48 ч, гомогенизировали и измельчали в порошок до <74 мкм путем истирания в агатовой ступке для объемного анализа. Третий комплект оставили без изменений для определения минералогического состава.



Рис. 1. Обзорная карта-схема работ на картах захоронения

Растворы

Поровые растворы после отжима фильтровались через фильтр 0,45 мкм и анализировались в течение 1 дня на элементный состав. Для определения элементов в пробах воды использовался прибор Agilent 8800 ICP-MS (Agilent Technologies, США), оснащенный стандартными никелевыми конусами для отбора проб и скиммерами, распылителем MicroMist, набором для добавления внутреннего стандарта (ISTD), кварцевой распылительной камерой с охлажде-

нием до 2 °С, использовалась кварцевая горелка с инжектором 2,5 мм. В качестве плазмообразующего, транспортного и охлаждающего газа использовался аргон высокой чистоты (99,95%). В качестве внутреннего стандарта использовали раствор 45Sc, 89Y и 205Tl в 2% азотной кислоте с концентрацией 1 мкг/л. Все измерения проводились в трехкратной повторности (n = 3) для каждого элемента. Относительное стандартное отклонение не превышало 13% для всех измерений.

Анионный состав проб (массовые концентрации SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , HCOO^- , CH_3COO^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) определялся методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель 105-М» (Люмэкс, Санкт-Петербург). Количественный анализ проводился с использованием внешней калибровки по площадям пиков ионов с помощью программы Elfoin. Относительное стандартное отклонение было менее $\pm 15\%$ в диапазоне концентраций от 0.1 до 200 мг/л. Этими же методами были проанализированы конденсаты.

Сбор конденсатов

Сбор конденсатов проводился двумя способами. Первый способ, ставший традиционным, основан на применении холодильника Пельтье [7]. Таким способом пробы отбирались в дневное время, когда поверхность под «бочкой» постепенно нагревалась солнцем. На 2-5 картах собрано по 2 пробы (рис. 2, слева). В каждой точке сбора конденсатов отбиралась проба твердого вещества.

Второй авторский способ применялся в ночное время. У небольшой пластиковой бочки обрезалось дно, закрывалось полиэтиленовой плёнкой размерами немного больше, чем диаметр дна бочки (для того, чтобы при сборе конденсатов с пленки можно было загнуть края, избежав таким образом попадания пыли, которая могла осесть на открытую поверхность плёнки). Бочка переворачивалась, устанавливалась на грунт, слегка присыпалась по краям для устойчивости, её дно с плёнкой закреплялось утяжелителем (крышкой от бочки с положенным на неё камнем) и оставлялась на ночь. Утром осевший конденсат собирался с плёнки, с предварительно тщательно загнутыми краями (рис. 2, справа). Таким образом были собраны 6 конденсатов на 2-5 картах захоронения и один из них на удалении 500 м от хранилищ в лиственничном лесу. В этой же точке собрана проба росы, выпавшей утром, и две пробы росы – на картах захоронения.



Рис. 2. Отбор проб конденсатов на хвостохранилище. Слева – бочка с элементами Пельтье на рекультивированной карте захоронения, справа – сбор ночных конденсатов на нереккультивированном отвале

Электротомография

Двух- и трёхмерная электротомография выполнялась с помощью отечественной разработки – многоэлектродных электроразведочных станций «Скала-48» и «Скала-48к12» (ООО «КБ Электрометрии», Новосибирск) (рис. 3).



Рис. 3. Электроразведочная аппаратура «Скала-48к12» (слева) и «Скала-48» (справа)

Исследования выполнялись расстановкой Шлюмберже с различным межэлектродным расстоянием: 0.3 м для микротомографии и детального описания верхней части разреза; 1 м для трёхмерных исследований; 5 м для длинных профилей и профилей roll-along.

Результаты

Твёрдое вещество

Детальная информация о составе твердого вещества отходов по всем картам захоронения была опубликована нами ранее [8]. Не останавливаясь подробно на содержаниях основных и примесных компонентов, отметим, что общий состав вещества в хранилищах комбината «Тувакобальт» складывается из состава перерабатываемых руд и реагентов, применявшихся при обогащении.

Согласно данным XRF, главными оксидами являются $\text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , содержание As 2-3%. Высокие значения LOI свидетельствуют о значительной доли карбонатов в твердом веществе (с учетом воды, органики и адсорбированных газов). Содержания Co, Ni и Cu в среднем составляют 0.1%, цинка значительно меньше, в среднем 300 ppm. Интересно, что доля сульфатной серы составляет менее половины от её общего количества.

Растворы

В отличие от твердого вещества, в составе поровых вод присутствуют изменения. Напомним, что Co, Ni и Cu извлекались автоклавным выщелачиванием аммиачно-карбонатным раствором. Раствор азрировали и обрабатывали горячим

горящим газом, обогащенным CO_2 , что способствовало удержанию NH_4^+ в растворе. При выщелачивании в форме анионов мышьяковой (на 85%) и мышьяковистой кислоты.

Если в поровых растворах в 1999 г концентрации металлов определялись их изначальным содержанием в жидкой фазе отходов (с окончания времени складирования прошло всего 9 лет), то к 2020 г произошли множественные реакции, включающие взаимодействия элементов с растворами и породами, содержащими высокое количество гидрокарбонат-иона и карбонатов, соответственно.

В целом, за прошедшие годы возросли концентрации SO_4^{2-} , NO_3^- , Mg, в меньшей степени – Na. При этом зафиксировано существенное снижение концентраций гидрокарбонатов, аммония, Ca, K и особенно металлов Ni, Co, Cu, Zn (рис. 4). Примечательно, что концентрации мышьяка в поровых водах остались практически на том же уровне, что и в 1999 г. В настоящее время содержание мышьяка колеблется от 3.8 до 13 мг/л, причем As(III) составляет треть от общего количества. Примечательно, что аниогенные элементы Sb, Cr, Mo, W составляют заметную долю в микроэлементном составе, их концентрации в большинстве случаев превышают концентрацию металлов, что характерно для щелочных растворов.

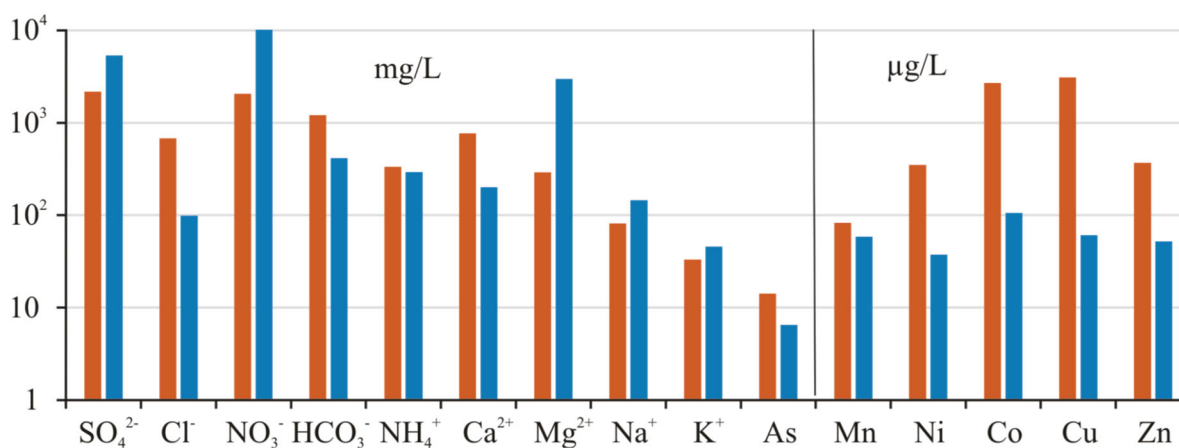


Рис. 4. Сравнение концентраций анионов, катионов и микроэлементов в поровых растворах карт захоронения (усреднённые значения); красные столбики – 1999 г, синие – 2020 г.

Конденсаты

Собранные конденсаты, состав которых отражает состав воздушной среды над хвостохранилищем, содержат многие химические элементы. Среди катионов основной – это кальций. Среди микроэлементов наибольшие концентрации характерны для цинка (в дневных конденсатах) и мышьяка (в ночных). Кроме этих элементов в составе конденсатов обнаружены металлы Cu, Pb, Ni, Co и металлоиды Sb, Sn, W.

В составах конденсатов выявилась интересная закономерность: в дневных конденсатах соотношения металлоид/металл значимо ниже, чем в ночных. Особенно это проявляется для цинка и мышьяка: если в дневных конденсатах кон-

центрации Zn изменялись в пределах 100-1400 мкг/л, а мышьяка от 3.3 до 110 мкг/л, то в ночных конденсатах соотношение изменилось: Zn 0.04-23 мкг/л, а As 170-590 мкг/л. Для пары элементов Sb и Cu эта закономерность проявлена не так явно, однако на диаграмме соотношений As/Zn - Sb/Cu поля точек отчетливо разделились (рис. 5). В ночное время сравнительно большую подвижность имеют металлоиды, а в дневное – металлы.

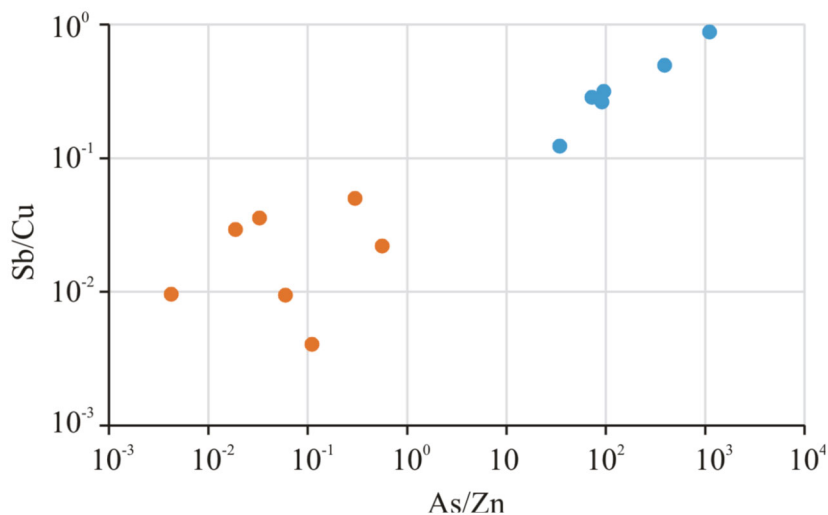


Рис. 5. Дневная (оранжевые кружки) и ночная (синие кружки) зависимость парных отношений металлоид/металл

Электротомография

Геоэлектрическая зональность карты 5 свидетельствует о неоднородном распределении УЭС в теле карты (рис. 6). На участках, соответствующих профилям 1, 5, 6, высокопроводящая зона (линзы, насыщенные высокоминерализованными межпоровыми растворами) протягивается ниже глубины зондирования (и ниже водоупора – пленочного покрытия), что означает наличие протечек в защитном материале. В целом глубина высокопроводящей зоны составляет с некоторыми колебаниями 10 м, что позволяет рассчитать объём обводненного вещества.

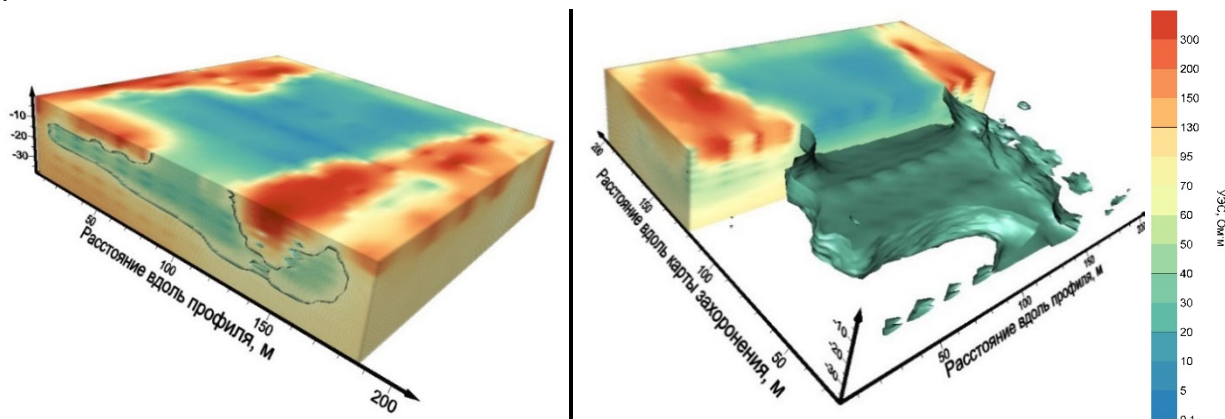


Рис. 6. Результаты трёхмерной электротомографии на карте 5

Заключение

За время хранения отходов переработки арсенидных Cu-Co-Ni руд комбината «Тувакобальт» произошли значительные изменения в формах нахождения металлов. Взаимодействие с высококарбонатными поровыми растворами (при снижении концентраций аммония, обеспечивающего растворимые формы металлов за счет улетучивания и вымывания) привело к осаждению металлов из поровых вод в виде сорбированных форм на гидроксидах Fe. В результате содержание растворенных форм Cu, Zn, Ni, Co снизилось в 7-10 раз. Но эти процессы почти не повлияли на подвижность мышьяка, растворённые формы которого снизились незначительно, а в некоторых случаях остались на уровне 1999 г.

В составе твёрдого вещества изменения связаны с переотложением вторичных фаз. И так же, как и в поровых водах, подвижность мышьяка и сурьмы осталась высокой. В периоды ливневых дождей эти соединения представляют большую опасность для окружающих территорий, т.к. легко смываются водой (в случае наводнений случались перетекания за борта карт), а кроме того, могут проникать в поровые воды путём фильтрации осадков внутрь хранилищ и далее – в горизонты грунтовых вод.

Летучие формы элементов, представляющие большую токсикологическую опасность для биоты вследствие легкого проникания в организмы, были уловлены в конденсатах, собранных отдельно в дневное и ночное время. Работы по сбору конденсатов показали, что суммарно за летние месяцы в воздух с паро-газовыми потоками может подниматься до 20 кг мышьяка. Количество металлов и сурьмы существенно ниже, но принимая во внимание комбинированное воздействие, можно заключить, что эти паро-газовые потоки весьма токсичны.

Двух- и трёхмерная электротомография подтверждает опасения проникновения высокоминерализованных растворов за пределы карт, что только усиливает рассеяние опасных элементов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность лаборатории №571 ИНГГ СО РАН и Н.В. Юркевич за предоставленные материалы прошлых лет. Исследование выполнено при финансовой поддержке программы ФНИ (проекты № FWZZ-2022-0029, FWZZ-2022-0028).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lebedev V.I. The khovu-aksy cobalt-arsenide deposit, Republic of Tuva, Russia: New perspectives on the problems of production and renewal of processing // Geol Ore Depos. – 2021. – Vol. 63. – P. 212–238.
2. Gaskova O.L., Bessonova E.P., Bortnikova S.B. Leaching Geol Ore Depos. Experiments on trace element release from the arsenic-bearing tailings of Khovu-Aksy (Tuva Republic, Russia) // Appl. Geochem. – 2003. – Vol. 18. –P. 1361–1371.
3. Bortnikova S., Bessonova E., Gaskova O. Geochemistry of arsenic and metals in stored tailings of a Co-Ni arsenide-ore, Khovu-Aksy area, Russia // Appl. Geochem. – 2012. – Vol. 27. – P. 2238–2250.

4. Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Gaskova O.L., Volynkin S.S., Edelev A.V., Grakhova S.P., Kurovskaya V.V. Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage // *Chem. Geol.* – 2021. – Vol. 586. – P. 120623.
5. Volynkin S.S., Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Shuvaeva O.V., Kohanova S.P. Determination of Arsenic Species Distribution in Arsenide Tailings and Leakage Using Geochemical and Geophysical Methods // *Appl. Sci.* – 2023. – Vol. 13. – P. 1067.
6. Elghali A. et al. Role of secondary minerals in the acid generating potential of weathered mine tailings: Crystal-chemistry characterization and closed mine site management involvement // *Science of the Total Environment.* – 2021. – T.784. – P. 147105.
7. Bortnikova S. et al. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste // *Science of the Total Environment.* – 2019. – T. 647. – P. 411-419.
8. Bortnikova S., Bessonova E., Gaskova O. Geochemistry of arsenic and metals in stored tailings of a Co–Ni arsenide-ore, Khovu-Aksy area, Russia // *Applied Geochemistry.* – 2012. – T. 27. – Vol. 11. – P. 2238-2250.

© С. П. Коханова, С. Б. Бортникова, Д. О. Кучер, С. С. Волынкин, 2023