

Оценка экологической опасности условий хранения отходов добычи и переработки арсенопиритных минералов

Ле Тху Тхуи^{1*}, Чан Хонг Кон², Нгуен Чонг Хиеп³,
Ву Тхи Минь Чау³, Ле Минь Туан⁴, До Хоанг Линь²

¹ Ханойский университет природных ресурсов и окружающей среды, Ханой, Вьетнам

² Ханойский университет естественных наук, Ханой, Вьетнам

³ Южное отделение Совместного российско-вьетнамского тропического
научно-исследовательского и технологического центра, Хошимин, Вьетнам

⁴ Институт экологических технологий, Вьетнамская академия наук и технологий,
Хошимин, Вьетнам

* e-mail: lthuy.mt@hunre.edu.vn

Аннотация

Арсенопирит – распространенный минерал класса сульфидов, относящийся к минералам гидротермального происхождения. На техногенных отвалах арсенопирит подвергается воздействию агентов выветривания и выделяет мышьяк в окружающую среду. В районах, где разрабатываются минералы Cu, Pb, Zn, загрязнение окружающей среды мышьяком является серьезной проблемой. Результаты настоящего исследования показывают, что при выветривании на отвалах в условиях просачивания и затопления арсенопиритные руды способны выделять мышьяк и тяжелые металлы. Представлены результаты лабораторного эксперимента на разработанной имитационной модели изменения вещества в рудных отвалах шахт при двух условиях: при просачивании (моделирование открытых отвалов руды, через которые просачивается дождевая вода) и затоплении (моделирование отвалов руды, хранящихся в затопленных низинных районах). Модельные условия соответствуют реальным. Соотношение арсенопирита и песка 1:20. Продолжительность эксперимента составляет 60 сут, что позволяет определить мышьяк в различных химических веществах. В ходе эксперимента в условиях инфильтрации воды pH снижается, а окислительно-восстановительный потенциал варьирует от 5 до 50 мВ, при снижении pH выделение металлов и мышьяка в окружающую среду с течением времени увеличивается. По достижении pH значений, характеризующих кислую среду (2.0–4.5), выветривание заметно ускоряется. В условиях избытка воды при высоком содержании растворенного кислорода металлы высвобождаются быстрее. Когда pH находится в диапазоне от 5.5 до 6.0, скорость высвобождения металлов снижается. При окислении руды железо в двухвалентной форме Fe(II) медленно окисляется до Fe(III) при pH, указанном выше. В этих условиях Fe(III) гидролизует в колонке. Таким образом, выделяющийся мышьяк адсорбируется на Fe(III), а образующийся гидроксид железа Fe(OH)₃ покрывает частицы руды.

© Ле Тху Тхуи, Чан Хонг Кон, Нгуен Чонг Хиеп, Ву Тхи Минь Чау, Ле Минь Туан,
До Хоанг Линь, 2024



Контент доступен по лицензии Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0
International (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0
International (CC BY-NC 4.0) License

Благодаря уменьшению контакта отработанной руды с водной средой концентрация мышьяка продолжает снижаться. Как в случае просачивания, так и в случае затопления As(III) преобладает над As(V) в потоке, выходящем из рудной колонки. As(III) может быть высокотоксичным для окружающей среды, поэтому следует обратить внимание на обеспечение условий его перехода в менее токсичный As(V).

Ключевые слова: загрязнение мышьяком, трансформация мышьяка, арсенопирит, добыча руды, токсичные отходы, промышленные отходы, антропогенное загрязнение

Благодарности: авторы выражают искреннюю благодарность Ханойскому университету природных ресурсов и окружающей среды, Ханойскому университету естественных наук, Южному отделению Совместного российско-вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра и Институту экологических технологий, Вьетнамской академии наук и технологий, которые создали условия для проведения исследования и помогли исследовательской группе в его реализации.

Для цитирования: Оценка экологической опасности условий хранения отходов добычи и переработки арсенопиритных минералов / Ле Тху Тхуи [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2024. № 2. С. 107–121. EDN WCMKJB.

Environmental Hazard Assessment of Storage Conditions of Wastes from Mining and Processing of Arsenopyrite Minerals

Le Thu Thuy^{1*}, Tran Hong Con², Nguyen Trong Hiep³,
Vu Thi Minh Chau³, Le Minh Tuan⁴, Do Hoang Linh²

¹ Hanoi University of Natural Resources and Environment, Hanoi, Vietnam

² Hanoi University of Science, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam

³ Southern Branch of Joint Vietnam-Russia Tropical Science
and Technology Research Center, Ho Chi Minh, Vietnam

⁴ Institute of science and technology for energy and environment, Vietnam Academy of Science and Technology, Ho Chi Minh, Vietnam

* e-mail: ltthuy.mt@hunre.edu.vn

Abstract

Arsenopyrite is a common mineral of the sulphide class, belonging to minerals of hydrothermal genesis. On anthropogenic dumps, arsenopyrite is exposed to weathering agents and releases arsenic into the environment. In areas, where Cu, Pb, Zn minerals are mined, arsenic contamination of the environment is a serious problem. The results of this study show that arsenopyrite ores are capable of releasing arsenic and heavy metals during weathering on dumps under seepage and flooding conditions. The paper presents the results of a laboratory experiment on a developed simulation model of substance change in ore mine dumps under two conditions: seepage (modelling open ore dumps through which rainwater seeps) and flooding (modelling ore dumps stored in flooded lowland areas). The modelling conditions were consistent with the real ones. The ratio of arsenopyrite and sand was 1:20. The duration of the experiment was 60 days, which allowed determining arsenic in different chemistries. During the experiment under water seepage conditions, pH decreased and redox potential varied from 5 to 50 mV. With decreasing pH, release of metals and arsenic into the environment increased over time. Once pH reached values characterising an acidic environment (2.0–4.5), weathering markedly accelerated. Under conditions of excess water with high dissolved oxygen content, metals released faster. When pH was between 5.5 and 6.0, the rate of metal release decreased. When the ore was oxidised, iron in the divalent form Fe(II) slowly

oxidised to Fe(III) at the pH value above. Under these conditions, Fe(III) was hydrolysed in the column. Thus, the released arsenic was adsorbed on Fe(III) and the resulting iron hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coated the ore particles. Due to the reduced contact of the waste ore with the aqueous medium, the arsenic concentration continued to decrease. Under both seepage and flooding conditions, As(III) dominated As(V) in the flow exiting the ore column. As(III) can be highly toxic to the environment, therefore care should be taken to ensure that conditions are provided for its conversion to less toxic As(V).

Keywords: arsenic pollution, arsenic transformation, arsenopyrite, ore mining, toxic waste, industrial waste, anthropogenic pollution

Acknowledgements: We express our sincere gratitude to the Hanoi University of Natural Resources and Environment, Hanoi University of Science, the Southern Branch of the Joint Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology Centre and the Institute of Science and Technology for Energy and Environment, Vietnam Academy of Science and Technology, which created the conditions for the study and helped the research team in its implementation.

For citation: Le Thu Thuy, Tran Hong Con, Nguyen Trong Hiep, Vu Thi Minh Chau, Le Minh Tuan and Do Hoang Linh, 2024. Environmental Hazard Assessment of Storage Conditions of Wastes from Mining and Processing of Arsenopyrite Minerals. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (2), pp. 107–121.

Введение

Арсенопирит представляет собой соединение сульфида железа и мышьяка (FeAsS) и является сегодня одним из наиболее распространенных минералов среди сульфидов. Химический состав арсенопирита, по результатам микроспектрального анализа, обычно следующий: Fe = 34.05 %; As = 43.87 %; S = 21.76 % [1]. Образцы отвалной арсенопиритной руды для данного исследования были взяты из отходов добычи и переработки оловянной руды в верховьях реки Нам Хуонг (район Куйхоп, провинция Нгеан, Вьетнам).

Горнодобывающая промышленность негативно воздействует на окружающую среду и представляет опасность для экосистемы в целом и для человека в частности [2]. Это большая проблема во многих странах мира, в том числе во Вьетнаме.

В процессе добычи и переработки полезных ископаемых увеличивается скорость поступления тяжелых металлов в окружающую среду, включая водные экосистемы. Складированная в отвалах отработанная арсенопиритная руда подвергается воздействию атмосферы и медленно окисляется. При этом мышьяк превращается в более водорастворимые оксиды, что в результате естественного преобразования приводит к выделению серы. Эти сульфидные минералы окисляются, образуя кислотные сбросы шахт и изменяя свойства и токсичность металлов. Несмотря на опасность загрязнения окружающей среды мышьяком и тяжелыми металлами из кислых шахтных стоков и отвалов руды, этой проблеме уделялось мало внимания.

Высокий уровень мышьяка был обнаружен в районе разработки рудных месторождений, возможно из-за выветривания арсенопирита FeAsS и его выщелачивания в воде, особенно в старом оловянном руднике в районе Рон Фибун в Таиланде (5000 мкг/л). В США, в горнорудном районе округа Фэрбенкс, штат Аляска, концентрация мышьяка составляет 104 мкг/л, а концентрация мышьяка в подземных водах округа Кер-д'Ален, Айдахо, достигает 1400 мкг/л [3].

В исследовании Г. С. Камма с соавторами [4] было установлено, что мышьяк в виде метилированных соединений трансформируется в меньшей степени, чем неорганический мышьяк (As^{3+} и As^{5+}). Неорганический мышьяк в почве может претерпевать различные преобразования, включая снижение окисления, функциональную деградацию и биотрансформацию. В затопленной почве преобладает арсенит с низким окислительно-восстановительным потенциалом, и при pH, равном 5–8, As^{5+} в большей степени трансформируется как As^{3+} , а в восстановительной среде и при низком pH будет доминировать As(III).

В некоторых исследованиях геохимических характеристик мышьяка при добыче полезных ископаемых было показано, что выделение мышьяка в окружающую среду сильно зависит от значения pH, окислительно-восстановительного потенциала и содержания тяжелых металлов [5, 6].

В настоящее время во Вьетнаме исследований трансформации мышьяка проводится ограниченное количество, поэтому изучение выделения тяжелых металлов, As(III) и As(V) на отвале руды имеет большое значение. Это позволит улучшить защиту окружающей среды при работе горнодобывающей промышленности и хранении ее отходов в природных условиях.

Цель настоящего исследования, – используя результаты лабораторных экспериментов, оценить уровень воздействия отходов добычи и переработки арсенопиритных минералов на состояние окружающей среды при различных условиях их хранения (просачивание и затопление).

Экспериментальная часть

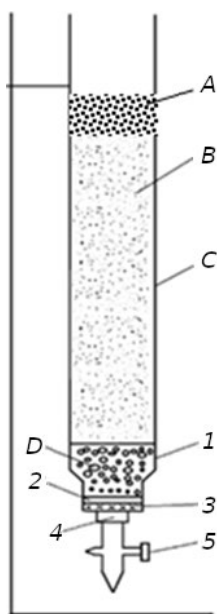
Проектирование и построение экспериментальных моделей, подготовка реактивов

Для изучения выделения мышьяка и тяжелых металлов из отвалов арсенопиритных руд и превращения As(III) в As(V) в первую очередь необходимо разработать имитационную модель изменения вещества в рудных отвалах шахт в условиях просачивания (моделируется открытый рудный отвал, в который просачивается дождевая вода) и затопления (моделируются отвалы руды, хранящиеся в затопленных низинных районах) [7]. Структура экспериментальной модели представлена на рис. 1, основной элементный состав в пробе смеси арсенопиритной руды и песка в соотношении 1:20 приведен в таблице.

Элементный состав (мг/кг) проб арсенопиритной руды и смеси арсенопиритной руды с песком (1:20)

Element composition (mg/kg) of arsenopyrite ore samples and mixture of arsenopyrite ore with sand (1:20)

Материал / Material	As	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
Арсенопиритная руда / Arsenopyrite ore	164.73	9.32	1253.52	21377.45	47.96	5257.54	576.45	14.20
Смесь арсенопирит- ной руды и песка / Mixture of arsenopyrite ore with sand	8.12	0.51	60.32	987.16	2.81	646.64	26.43	1.46



Р и с . 1 . Схема оборудования: 1 – пластиковая крышка; 2 – тонкая сетка; 3 – пластиковый лист (PE); 4 – резиновые кнопки; 5 – клапан в нижней части колонки; A – слой гравия и грунта, взятых из отвала; B – образец слоя пиритовой руды, смешанный с песком; C – колонка; D – слой гравия

Fig. 1. Equipment scheme: 1 – plastic lid; 2 – fine mesh; 3 – plastic sheet (PE); 4 – rubber buttons; 5 – valve in the lower part; A – layer of gravel and soil taken from dump; B – sample of pyrite ore mixed with sand; C – column; D – gravel layer

Смесь арсенопиритной руды и кварцевого песка в соотношении 1:20 (это соотношение аналогично их соотношению в рудном отвале) набивают в испытательную колонку размером 45×1000 мм (размер частиц $0.5 \div 2.0$ мм) и оставляют свободный объем примерно 250 мл (рис. 1). Порядок слоев в заполненной колонке следующий. Первый слой (A) толщиной 20 мм представляет собой смесь обломков грунта и гравия, вывезенных с места добычи, для создания условий, близких к реальным (органического вещества от 1.5 %) [8]. Второй слой (B) – рудно-песчаная смесь толщиной 650 мм, массой 878 г. Третий слой (D) – поддерживающий слой гравия диаметром 3–5 мм. Состав используемой водной фазы аналогичен природной дождевой воде [9].

Состав используемой водной фазы (в мг/л) аналогичен природной дождевой воде (pH = 6.5):

Ca ²⁺	2.4	Cl ⁻	3.90	NH ₄ ⁺	1.5	NO ₃ ⁻	4.44
Na ⁺	8.5	SO ₄ ²⁻	5.35	Mg ²⁺	1.9	HCO ₃ ⁻	24.40

Реактивы. Стандартный раствор As(III) 0.1 М (7500 млн^{-1}): смесь 0.9902 г оксида мышьяка (III) и 2.5 г NaOH (х. ч.) помещают в мерную колбу 100 мл, добавляют 70 мл воды с пониженным содержанием кислорода и встряхивают. Затем добавляют 10 мл 2 М раствора HCl в воде с пониженным содержанием кислорода, доводят до метки водой с пониженным содержанием кислорода и перемешивают. Опыты проводили в атмосфере азота.

Стандартные растворы As(V) и ионов металлов Cu²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ готовили из стандартных растворов Merck.

Порядок работы

Условия просачивания. Воду с составом, приведенным выше, наливают в колонку (рис. 1), устье колонны и клапан внизу были открыты на двое суток. Затем в колонку наливают 120 мл воды, имитирующей природную дождевую воду. Открывают клапан и поддерживают скорость просачивания в колонке 8.5 см/ч (нормальная скорость просачивания воды через слой пустой руды) [10]. Собирают весь раствор, прошедший через колонку. Затем отбирают 20 мл собранного раствора для анализа содержания Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, общего содержания As, As(III) и As(V) – основных ионов, часто сопровождающих процесс выветривания арсенопирита. Оставшуюся часть пробы сохраняют для следующих экспериментов. Открывают клапан, открывают устье колонны.

Через пять суток к сохраненному раствору добавляют 120 мл воды, имитирующей природную дождевую воду, затем его пропускают через колонку и берут пробу. Этот процесс отбора проб повторяют один раз в день в течение пяти суток (моделирование естественных процессов).

Условия затопления. Исследовательское оборудование устанавливают, как показано на рис. 1, в эксперименте не учитывают влияние горизонтального потока из-за его меньшего влияния на процесс выветривания. Арсенопиритная руда из отвала и используемая водная фаза имеют тот же состав, что и в условиях просачивания.

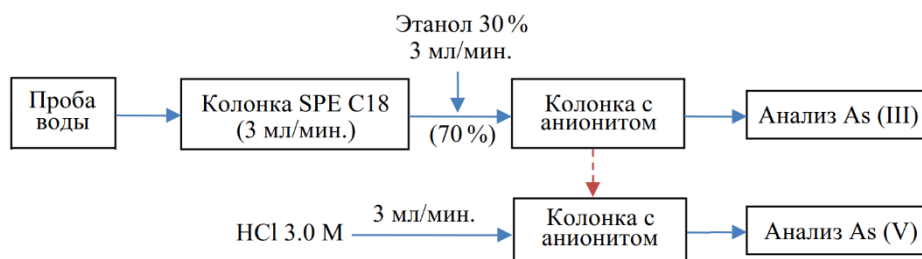
Сначала водную фазу насыщают кислородом с помощью аэратора, чтобы обеспечить концентрацию растворенного кислорода около 8 мг/л. После загрузки руды колонка постоянно поддерживается в заполненном состоянии. Уровень воды на 25 см превышает верхнюю границу рудопесчаного слоя. Пробы после отбора оставляют на пять суток. Одновременно аккуратно отбирают 20 мл только что собранного раствора для анализа тех же параметров, которые определяли в условиях просачивания. Количество воды, потерянное при отборе проб, восполняют.

И в условиях просачивания, и в условиях затопления эксперимент проводился в течение 60 сут [1]. Аликвоту пробы отбирали в одно и то же время для анализа на содержание тяжелых металлов. Модельные эксперименты были повторены три раза.

Для дальнейшего исследования способности выделять железо и мышьяк в кислой среде в реальных условиях авторы провели эксперименты при значениях pH от 4.5 до 2.5. Ход эксперимента такой же, как и в условиях просачивания: берут предварительно сохраненный раствор и добавляют 120 мл водной фазы с составом, приведенным выше. Используют 4 М раствор HCl для корректировки значения pH воды перед каждой промывкой через колонку и отбирают 20 мл образца для анализа. Повторяют ту же процедуру, что и выше (корректировка pH в течение пяти суток и отбор проб).

Методика разделения As(III) и As(V) и показатель качества в пробе

Методика разделения As(III) и As(V) в растворе этанола и воды с соотношением 30:70 состоит в однократной фильтрации с использованием ионообменной смолы *Lewatit MonoPlus M 500* [11]. Все опыты выполнены в атмосфере азота для предотвращения окисления мышьяка. Процесс выделения мышьяка показан на рис. 2.



Р и с . 2 . Схема разделения As(III) и As(V) [11]

F i g . 2 . Scheme of separation of As(III) and As(V) [11]

Содержание ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{+2} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , As(III), As(V) анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре, As анализировали методом «холодного пара».

Обработка и анализ проб

Жидкие пробы обрабатывались с использованием кислот HNO_3 и HCl при соотношении объема HNO_3 : HCl как 1:3 из расчета 50 мл смеси кислот на 100 мл пробы. Затем As и тяжелые металлы измерялись с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель *iCE 3500*, *Thermo Scientific*, США), Fe^{2+} анализировали по вьетнамскому стандарту *TCVN* на приборе *DR 5000* (*HACH*), показатели pH, Eh, содержание растворенного кислорода измеряли электродами *Hanna HI98304* (Румыния).

Растворы HCl , HNO_3 с различной концентрацией готовили из 37%-ной концентрированной хлорной кислоты HCl и 65%-ной азотной кислоты HNO_3 (х. ч., фирма *Merck*) в дистиллированной воде или в дистиллированной воде с пониженным содержанием кислорода в зависимости от требований каждого эксперимента.

После разделения As(III) и As(V) однократной фильтрацией с использованием ионообменной смолы *Lewatit MonoPlus M 500*. В качестве раствора сравнения использовали раствор этанола и воды (30:70 % об.)¹⁾, оценивали воспроизводимость метода, предел измерения прибора (*limit of detection*, *LOD*) и предел количественного определения (*limit of quantification*, *LOQ*) [12].

Воспроизводимость метода рассчитывали по следующей формуле:

$$S_r = SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}, \quad RSD\% = \frac{S_r}{\bar{X}} \times 100,$$

где S_r – стандартное отклонение повторяемости; $\bar{X}$ – средняя концентрация анализируемого вещества в испытуемом образце; X_i – концентрация образца i -го теста; n – количество повторений (10 раз); *RSD* – относительное стандартное отклонение.

Предел обнаружения: $LOD = 3 \times SD$.

Предел количественного определения: $LOQ = 10 \times SD$.

Согласно результатам эксперимента, значения *LOD*, *LOQ* для As(III) составляют 0.06 и 0.1 соответственно, а для As(V) – 0.05 и 0.08 соответственно. Эти низкие значения показывают, что анализ позволяет разделить As(III) и As(V) даже для образцов с низким содержанием мышьяка.

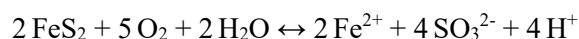
¹⁾ *Le Tu Hai*. Study of separation and determination method for anorganic arsenic(III) and arsenic(V) forms in natural water samples. Abstract of doctoral thesis. Vietnam National University, Hanoi, 2016.

Результаты и обсуждение

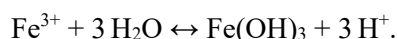
Скорость выброса металла и мышьяка в условиях просачивания

Изменение значения pH и окислительно-восстановительного потенциала Eh в условиях просачивания. Эксперимент проводился, как описано в разделе 2.2, при толщине пласта отвала руды 65 см. Но в действительности обнаженные отвалы пустой руды могут иметь толщину в десятки метров. Таким образом, экспериментальная модель постепенно накапливает продукты выветривания. На рис. 3 показаны изменения pH и Eh через 60 сут испытаний.

Результаты исследований, представленные на рис. 3, показали, что pH имеет тенденцию к постепенному снижению, а Eh имеет тенденцию к постепенному увеличению, но за 60 сут наблюдения изменение в модели было незначительным. Снижение pH в водной фазе связано с выветриванием минералов серы (в основном сульфида железа) с образованием ионов H^+ ,



и гидролизом ионов металлов (в основном Fe^{3+})

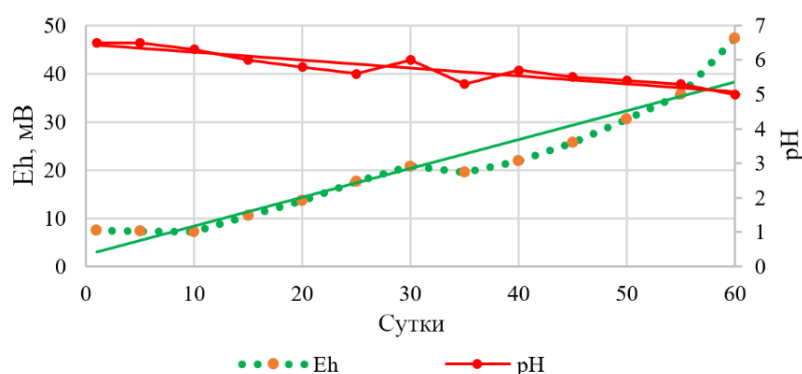


В первые дни высвобождается небольшое количество Fe(II), а при окислении Fe(II) до Fe(III) расходуются ионы H^+ :



Таким образом, значение pH изменяется незначительно. Когда железо высвобождается в большем количестве, гидролиз, происходящий в колонке наряду с окислительным выветриванием, приводит к повышению концентрации ионов H^+ , поэтому pH всегда имеет тенденцию к снижению [13].

При этом окислительно-восстановительный потенциал раствора (Eh), просачивающегося через колонку пустой руды, имеет тенденцию к постепенному увеличению. Это может быть связано с тем, что изначально частицы арсенопирита менее связаны, поэтому их контакт с растворенным кислородом и кислородом воздуха приводит к тому, что кислород диффундирует через водную пленку.



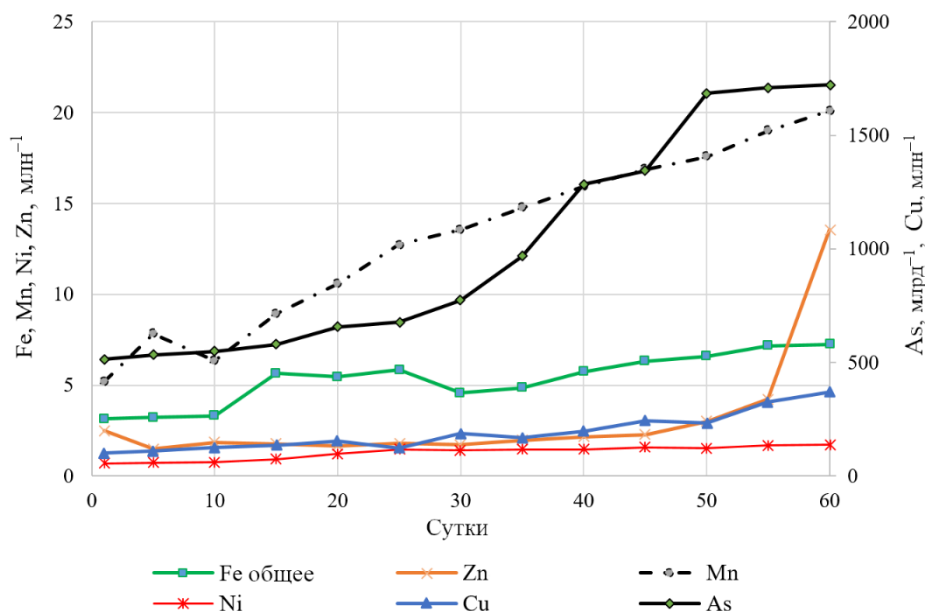
Р и с . 3 . Динамика pH и Eh в условиях просачивания

F i g . 3 . Dynamics of pH и Eh under seepage conditions

Следовательно, кислорода потребляется больше. Со временем поверхность рудных зерен уменьшается за счет налипающих на них слоев гидроокиси железа, препятствующих процессу окислительного выветривания. Но в условиях эксперимента общее количество кислорода воздуха, поступающего в колонку отработанной руды во время отбора проб, почти одинаково. Следовательно, концентрация растворенного кислорода повышается. Это приводит к увеличению Eh водной фазы, проходящей через колонку. В течение всего эксперимента pH водной фазы всегда был от 5 до 6, поэтому можно считать, что концентрация Fe^{3+} находится только в пределах произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при соответствующем значении pH. Следовательно, Fe^{3+} оказывает незначительное влияние на окислительно-восстановительный потенциал водной фазы.

Скорость выделения мышьяка и тяжелых металлов в водной фазе. Изменение концентраций мышьяка и некоторых основных тяжелых металлов в арсенопиритной руде, накопленных в водной фазе в течение 60 сут, представлено на рис. 4.

В течение первых 30 сут эксперимента, когда отвальная руда подвергалась воздействию воздуха и кислорода воды, выделение железа и мышьяка из руды имело тенденцию к постепенному увеличению, pH водной фазы был около 6.0. При этом значении pH Fe(II) окисляется до Fe(III) за счет растворенного в воде кислорода воздуха, одновременно Fe(III) гидролизуется с образованием мало-растворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и остается на колонке пустой руды. Выделившийся мышьяк также адсорбируется на $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому концентрация мышьяка в водной фазе увеличивается медленно.



Р и с . 4 . Выделение мышьяка и некоторых металлов в водную фазу

F i g . 4 . Release of arsenic and some metals into the water phase

Через 30 сут, когда pH водной фазы снизился ниже 6 и продолжал снижаться ниже 5, концентрация общего железа в водной фазе заметно увеличилась вследствие уменьшения окислительной способности кислорода воздуха, осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уменьшилось. Параллельно с этим процессом быстро увеличивалась общая концентрация мышьяка, так как процент этого элемента, адсорбированного на $\text{Fe}(\text{OH})_3$, уменьшался. На содержание железа и мышьяка в водной фазе на этой стадии также влияет повышенная скорость выветривания руды наряду с увеличением концентрации H^+ в водной фазе. Содержание других металлов заметно увеличилось лишь в первую неделю выветривания; затем оно почти не изменялось. В то же время мышьяк адсорбировался также на образующемся $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до тех пор, пока pH воды не снизился примерно до 5.0.

Механизм выделения тяжелых металлов (Mn, Ni, Cu и Zn) из руды тот же, что и для арсенопирита. Когда значение pH падает ниже 5.0, их концентрация заметно увеличивается и составляет: Mn – от 5.21 до 20.11 млн⁻¹, Ni – от 0.67 до 1.74 млн⁻¹, Cu – от 99.64 до 370.42 млн⁻¹ и Zn – от 2.51 до 13.56 млн⁻¹. Приведенные выше результаты показали, что pH является вторичным фактором, при этом он оказывает решающее влияние на высвобождение мышьяка и других тяжелых металлов из открытых отвалов арсенопиритной руды.

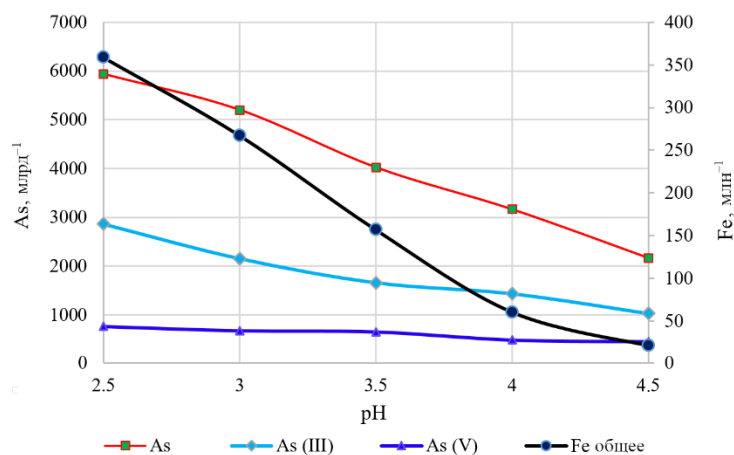
Результаты исследования также показали, что с течением времени выделение мышьяка и тяжелых металлов в отвальной руде увеличивается, и их концентрация в потоке фильтрата будет расти (особенно Zn и Mn) (рис. 4). Следовательно, они создают более высокий риск для окружающей среды.

Превращение мышьяка в процессе выветривания арсенопирита. Эксперимент в указанных выше условиях показывает, что параллельно с окислительным выветриванием арсенопирита As(III) окисляется и высвобождается из руды, как и сера. Результаты показали, что Eh водной фазы в колонке варьировал от 5 до 50 мВ (рис. 5). С течением времени по мере увеличения концентрации As(III) концентрация As(V) также увеличивалась. Это говорит о том, что окисление As(III) до As(V) в пустой руде происходит почти постоянно, при значениях pH от 5 до 6 в колонке наблюдается баланс между адсорбцией и десорбцией пятивалентного мышьяка на осажденном $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в водной фазе – между содержанием As(III) и As(V), что показано также в работе [1].

В отвалах арсенопиритных руд или минералов, содержащих серу, фактически измеряемый pH фильтрата имеет очень низкие значения (от 2.5 до 4.5) [13, 14]. Такой уровень pH способствует растворению минералов с образованием растворенных металлов, которые представляют собой токсичные частицы, попадающие затем в воду.

За время проведения эксперимента значение pH раствора в колонке отработанной руды, возможно, не достигало фактических значений pH в водной фазе (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что pH снизился с 4.5 до 3.5, а общая концентрация железа в водной среде увеличилась в семь раз. Это связано с растворимостью железа в воде, в основном Fe(III), за счет осаждения гидроксида. При этом выветривание сильнее протекало в кислой среде. При pH от 3.5 до 2.5 общая концентрация железа увеличивалась медленнее (примерно в 2.2 раза), так как гидроксидные формы железа почти полностью растворяются в водной фазе в виде



Р и с . 5 . Высвобождение железа при низком pH

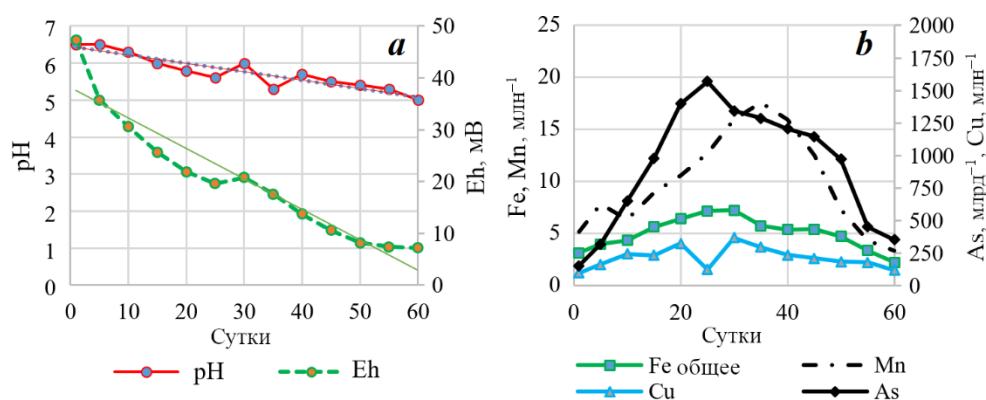
F i g . 5 . Release of iron under low pH

гидроксокатионов $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, а также Fe^{3+} . Как видно на рис. 5, As(V) является ионом с сильной адсорбционной способностью на гидроксиде Fe(III), поэтому в области низких значений pH концентрация As(V) увеличивалась меньше, чем концентрация As(III)). Это свидетельствует о том, что As(V) не адсорбировался (так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ почти отсутствовал). При снижении pH с 3.5 до 2.5 концентрации Fe и As(III) увеличивались, возможно, из-за увеличения скорости выветривания в кислых средах, что приводило к более сильному выделению этих элементов в водную фазу.

Скорость выделения продуктов выветривания и некоторых тяжелых металлов в условиях затопления

Эксперименты были проведены, как описано в экспериментальной части. Изменения pH, Eh и концентрации некоторых типичных тяжелых металлов за время эксперимента показаны на рис. 6. На рис. 6, а видно, что при загрузке руды в колонку pH заметно снизился (с 6.5 до 5.0). Снижение pH связано с тем, что растворенный кислород в начальной водной фазе обеспечивает процесс окислительного выветривания руды. В результате высвобождается определенное количество ионов H^+ и pH снижается. В этом состоянии значение Eh резко уменьшилось, возможно, из-за процессов окисления руды, в результате которых образовались альтернативные формы восстановленных соединений. К концу эксперимента значение Eh резко уменьшилось из-за преобладания восстановленных форм, и в колонку больше не вводили растворенный кислород.

В условиях затопления с низким содержанием воды динамика pH и Eh полностью отличалась от динамики при просачивании, и процессы выветривания с высвобождением ионов в водную фазу также полностью различались в разных условиях. Концентрации тяжелых металлов в воде заметно увеличивались в первые три недели, а затем медленно уменьшались (рис. 6, b). Это полностью согласуется с эволюцией значения pH в водной фазе. Как упоминалось выше,

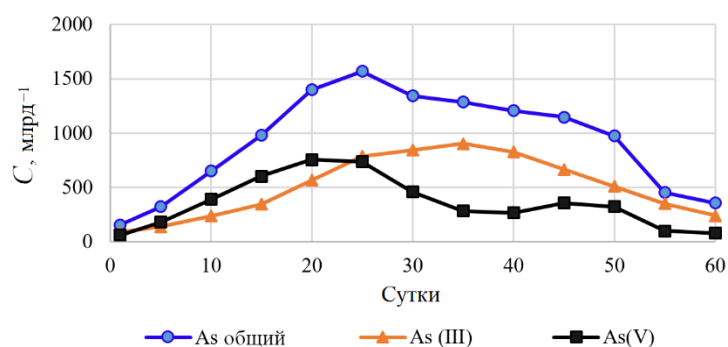


Р и с . 6 . Динамика pH и Eh (a) и концентрации некоторых элементов (b) в условиях затопления

F i g . 6 . Dynamics of pH и Eh (a) and concentrations of some elements (b) under flooding conditions

на этой стадии происходит окислительное выветривание под воздействием изначально растворенного кислорода. Однако при постепенном уменьшении содержания кислорода pH увеличивался, Eh уменьшался, концентрация, как и у других металлов, была почти постоянна, а затем постепенно снижалась. Этот процесс восстановления происходит из-за того, что количество генерируемых ионов металлов уменьшается, в то время как pH увеличивается, что способствует адсорбции ионов металлов и их более прочному связыванию с вновь образованным $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Это также согласуется с результатами аналогичных исследований [5, 13].

В условиях дефицита кислорода в воде концентрация As(V) в водной фазе имела тенденцию к постепенному снижению с уменьшением количества растворенного кислорода, а концентрация As(III) постепенно увеличивалась (рис. 7). В этом случае хорошо видно, что общая концентрация увеличивалась



Р и с . 7 . Трансформация мышьяка в условиях затопления

F i g . 7 . Transformation of arsenic under flooding conditions

только в первые дни, когда в основном происходил процесс окислительного выветривания. Следовательно, в водной среде увеличивалась концентрация металлов. Затем при уменьшении содержания кислорода общая концентрация почти не менялась, происходило лишь превращение As(V) в As(III) в водной фазе с преобладанием восстановительных ионов, таких как сульфит-ионы.

Из приведенных выше результатов экспериментов видно, что на открытом воздухе отвальная арсенопиритная руда способна окисляться с высвобождением железа и других тяжелых металлов. Однако при значении $pH > 5$ тяжелые металлы легко адсорбируются и связываются с гидроксидом Fe(III), в результате чего их способность поступать в окружающую среду снижается. В интервале pH от 2.5 до 5.0 большое количество железа и других тяжелых металлов высвобождается.

В условиях затопления из-за недостатка кислорода процесс выветривания происходит лишь вначале, когда кислорода в водной фазе, а также в отвальной рудной массе еще достаточно. После этого процесс выветривания почти прекращается, вместо этого происходят реакции между ранее образовавшимися продуктами, при этом концентрация ионов в водной фазе почти не меняется.

Если хвосты арсенопирита или других сульфидных минералов оставить затопленными, возможность загрязнения окружающей среды в результате выветривания будет значительно снижена.

Заключение

С целью оценки экологической безопасности условий хранения отходов арсенопиритной отвальной руды в работе приведены результаты лабораторного эксперимента при двух условиях: при просачивании (моделирование обнаженного рудного отвала с просачиванием дождевой воды) и затоплении (моделирование отвалов руды, хранящихся в затопленных низинных районах). Полученные данные позволили оценить влияние условий хранения на процесс выделения мышьяка и других тяжелых металлов в объекты окружающей среды.

Лабораторное моделирование выветривания арсенопиритной отвальной руды в условиях просачивания показывает, что значение pH постепенно уменьшается со временем; при этом содержание выделившихся элементов постепенно увеличивается. При более низких значениях pH ($4.5 \div 2.5$) концентрация элементов в водной фазе заметно увеличивается. Это объясняется эффектами адсорбции, десорбции, растворения гидроксида Fe(III), образующегося вследствие выветривания руды, и образованием кислоты в процессе выветривания.

В условиях затопления элементы выделяются из арсенопиритной руды только в начальный период, затем выветривание почти не происходит и концентрация элементов в водной фазе почти не увеличивается.

Выветривание арсенопиритной руды является одним из путей поступления металлов в водную среду и является причиной загрязнения окружающей среды. Таким образом, ограничение выделения As путем хранения отвальной руды и хвостов руды в затопленном виде значительно снизит загрязнение окружающей среды при добыче арсенопирита и серосодержащих руд в целом.

Таким образом, As(III) доминирует в процессе выветривания. Он токсичен для окружающей среды, поэтому необходимы дальнейшие исследования, чтобы предложить решения по его преобразованию в As(V).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burnol A., Garrido F., Charlet L.* Release of As(III) in the groundwater: An energy driven model tested synthetic ferrihydrite and on Bengan delta sediments // *Proceedings of As 2008 : Arsenic in the Environment, Arsenic from Nature to Humans, the 2nd International Congress, Valencia, Spain. 2008. P. 19–20.*
2. *Dang Van Can D. N. P.* Assessment of the arsenic impact on the environment and human health in hydrothermal deposits with high arsenic content // *Geology and Minerals Journal (Institute of Engineering and Technology, Hanoi). 2000. Vol. VII. P. 199–204.*
3. *Sherwood Lollar B.* *Environmental Geochemistry.* Elsevier, 2005. 648 p.
4. Characterisation of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK / G. S. Camm [et al.] // *Journal of Geochemical Exploration.* 2004. Vol. 82, iss. 1–3. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2004.01.004>
5. Arsenic mobilization within tailings of two historical Mexican mining zone / M. A. Armenta [et al.] // *Proceedings of As 2008 : Arsenic in the Environment, Arsenic from Nature to Humans, the 2nd International Congress, Valencia, Spain. 2008. P. 45–46.*
6. *Bobos I., Durães N., Noronha F.* Mineralogy and geochemistry of mill tailings impoundments from Algaes (Aljustrel), Portugal: Implication for acid sulfate mine water formation // *Journal of Geochemical Exploration.* 2006. Vol. 88, iss. 1–3. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.004>
7. Impact of tallings on arsenic and heavy metal contaminated of a Mexican river / N. Cenicerros [et al.] // *Proceedings of As 2008 : Arsenic in the Environment, Arsenic from Nature to Humans, the 2nd International Congress, Valencia, Spain. 2008. P. 149–150.*
8. Conversion, sorption, and transport of arsenic species in geological media / Q. H. Hu [et al.] // *Applied Geochemistry.* 2012. Vol. 27, iss. 11. P. 2197–2203. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.01.012>
9. *Hu G. P., Balasubramanian R., Wu C. D.* Chemical characterization of rainwater at Singapore // *Chemosphere.* 2003. Vol. 51, iss. 8. P. 747–755. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00028-6)
10. *Bui Xuan Dung.* The water infiltration under some types of land use in Luot mountain, Xuan Mai, Hanoi // *Journal of Forestry Science and Technology.* 2016. Vol. 4. P. 47–58.
11. *Le Tu Hai, Tran Hong Con, Pham Hong Chuyen.* Investigation of retention and separation of As(III) away from As(V) in the same water solution bay anionic exchange resin // *VNU Journal of Science, Natural Science and Technology.* 2014. Vol. 30(5S). P. 190–195.
12. Expertise method in analysis of chemical and micro-biological / Tran Cao Son [et al.]. Science and Technics Publishing House, 2010. P. 32–48.
13. Arsenic leaching in the tailing materials of Vale das Gatas abandoned mine (Northern Portugal) – a case study / A. Silva [et al.] // *Proceedings of As 2008 : Arsenic in the Environment, Arsenic from Nature to Humans, the 2nd International Congress, Valencia, Spain. 2008. P. 145–146.*
14. *Ho Si Giao, Mai The Toan.* Pollution point in mining of Vietnam International Cooperation. Vietnam Mining Science and Technology Association (VMSTA), 2010.

Поступила 20.04.2023 г.; одобрена после рецензирования 28.10.2023 г.; принята к публикации 27.12.2023 г.; опубликована 25.06.2024 г.

Об авторах:

Ле Тху Тхуи, преподаватель факультета окружающей среды, Ханойский университет природных ресурсов и окружающей среды (Вьетнам, Ханой, 41А, ул. Фу Жьен, район Бак Ту Лиен), ltthuy.mt@hvnre.edu.vn

Чан Хонг Кон, преподаватель кафедры химии, Ханойский университет естественных наук (Вьетнам, Ханой, 334, ул. Нгуен Чай, район Тхань Суан)

Нгуен Чонг Хиен, заведующий лабораторией анализа окружающей среды, Южное отделение Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Вьетнам, Хошимин, 3, ул. 3/2, квартал 11, район 10)

Ву Тхи Минь Чау, научный сотрудник, лаборатория анализа окружающей среды Южное отделение Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Вьетнам, Хошимин, 3, ул. 3/2, квартал 11, район 10)

Ле Минь Туан, научный сотрудник, Институт экологических технологий, Вьетнамская академия наук и технологий (Вьетнам, Хошимин, 1, ул. Мак Динь Чи, район 1)

До Хоанг Линь, студент, Ханойский Университет естественных наук (Вьетнам, Ханой, 334, ул. Нгуен Чай, район Тхань Суан)

Заявленный вклад авторов:

Ле Тху Тхуи – планирование исследований, развитие идеи эксперимента, разработка эксперимента, анализ тяжелых металлов, обработка результатов и написание статьи

Чан Хонг Кон – развитие идеи эксперимента и разработка эксперимента

Нгуен Чонг Хиен – проведение экспериментов по анализу мышьяка, чтение и комментирование статьи

Ву Тхи Минь Чау – проведение экспериментов, чтение и комментирование статьи

Ле Минь Туан – проведение экспериментов, чтение и комментирование статьи

До Хоанг Линь – проведение экспериментов, обработка данных

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.