

УДК 550.46(234.853)

ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ В ПОДОТВАЛЬНЫХ ВОДАХ ЮЖНОГО УРАЛА

© 2024 г. Р. Ф. Абдрахманов^{*}, член-корреспондент РАН В. Н. Пучков^{**}

Поступило 22.01.2024 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принято к публикации 07.02.2024 г.

Натурные исследования гидроминеральных месторождений Южного Урала, а также результаты изучения ионно-солевого и газового состава подземных вод показывают, что жидкие стоки колчеданных месторождений региона в перспективе могут стать серьёзными месторождениями вторичного минерального сырья. Подотвальные воды представляют собой минеральные ресурсы на редкие металлы, в которых по уровню концентраций содержание главных элементов соизмеримо со средним содержанием в рудах.

Ключевые слова: вторичные минеральные ресурсы, подотвальные воды, Южный Урал

DOI: 10.31857/S2686739724060047

Южный Урал — классическая провинция распространения девонских колчеданных месторождений — более 300 лет поставлял медные, цинковые и др. концентраты металлургическим заводам России. Здесь разрабатывается более 30 рудных месторождений. В настоящее время активно эксплуатируются месторождения Учалинской, Сибайской, Бурибаевской групп. Последние отличаются повышенным содержанием в рудах Pb, Ba, Mo, As, Au. В структурно-тектоническом отношении рассматриваемые районы относятся к западной и частично центральной части Магнитогорского мегасинклинория [1].

Горнорудные отходы включают отвалы вскрышных пород, некондиционных руд, хвостов обогащения, подотвальные и другие воды. В регионе ежегодно образуется 10–12 млн т твёрдых отходов: некондиционные руды и вскрышные породы составляют 40–44%, отходы обогащения 42–44%. Общий объём накопленных отходов превышает 1 млрд т [2]. Твёрдые отходы являются “аккумулятором” техногенных мигрантов и основным источником загрязнения природной среды. Высота отдельных отвалов достигает 200–300 м, а их площади — до 1 км². Из-под отвалов разгружаются подотвальные стоки дебитом от 0.5 до 10 л/с, содержащие токсиканты (Be,

As, Ba, Mo, Co, Cd и др. первого и второго класса опасности). Ежегодный объём подотвальных вод превышает 1.5–2 млн м³, а с рудничными достигает 8 млн м³ (рис. 1). Рудничные и подотвальные стоки, содержащие высокотоксичные элементы, разгружаясь в поверхностные воды, загрязняют речную сеть бассейна реки Урал.

Переработка твёрдых отходов как вторичного минерального сырья на Урале в литературе рассматривается довольно часто [3–7]. Жидкие стоки (подотвальные и др. воды) колчеданных месторождений как вторичные минеральные ресурсы рассматриваются только в единичных работах [2, 8–11].

В основу работы положены собственные разработки авторов, базирующиеся на натурных исследованиях гидроминеральных месторождений региона, а также результаты изучения ионно-солевого и газового состава подземных вод. Непосредственно на водоисточниках определялись концентрации H₂S и O₂ (колориметрированием), CO₂ (объёмным способом), а также Br[–], I[–], величины pH и Eh (ионоселективным методом с помощью иономера “И-102”). Микроэлементный состав различных сред произведён методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP — S.PLASMA QUAD фирмы “VG instruments” в ИГЕМ РАН.

Жидкие стоки колчеданных месторождений Южного Урала в перспективе могут стать серьёзными месторождениями вторичного минерального сырья. Подотвальные воды, содержащие

¹ Институт геологии Уфимский Федеральный исследовательский Центр Российской академии наук, Уфа, Россия

^{*}E-mail: hydro@ufaras.ru

^{**}E-mail: puchkv2@mail.ru

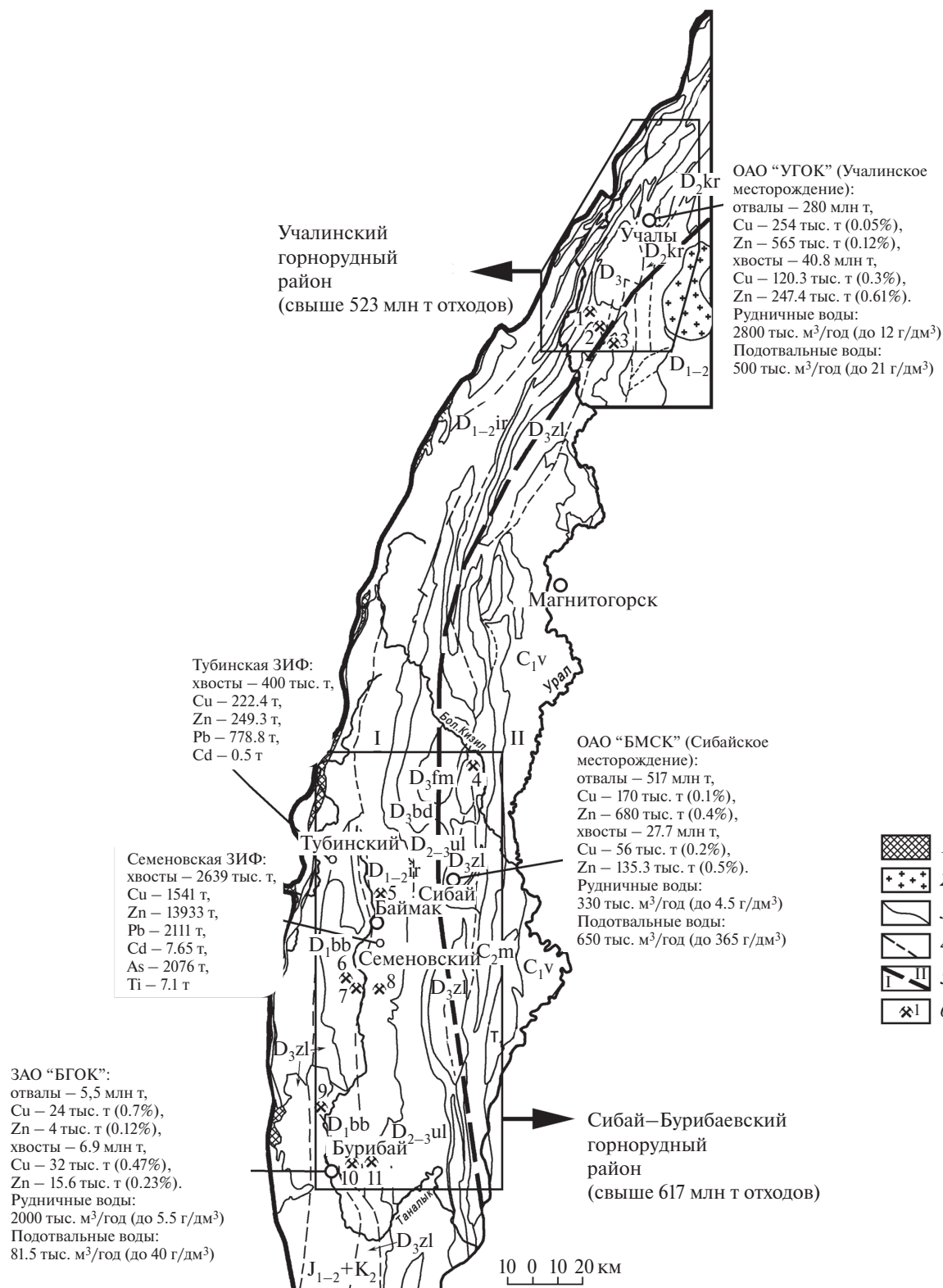


Рис. 1. Горнопромышленные предприятия Южного Урала, геохимический спектр и объёмы отходов [2]. 1 – серпентиниты; 2 – гранитные массивы; 3 – стратиграфические границы; 4 – разрывные нарушения; 5 – граница между западной и центральной частями Магнитогорской мегазоны; 6 – основные месторождения: 1 – Западно-Озерное, 2 – Узельгинское, 3 – Молодежное, 4 – Бакр-Узякское, 5 – Куль-Юрт-Тау, 6 – Бакр-Тауское, 7 – Таш-Тауское, 8 – Балта-Тауское, 9 – Юбилейное, 10 – Октябрьское, 11 – Маканское.

в себе редкие металлы, представляют собой минеральные ресурсы, в которых по уровню концентраций содержание главных элементов соизмеримо со средним содержанием в рудах. В цели “Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 г.”, утвержденной Правительством РФ от 22.12.2018 г. № 2914-р входит “создание условий для освоения техногенных месторождений, извлечения ценных компонентов из вскрышных, вмещающих горных пород, а также попутных промышленных вод; снижение негативного влияния освоения недр на окружающую среду”.

Переработка техногенных минеральных образований и горнорудных стоков позволит улучшить экологическую обстановку региона, уменьшить нагрузку на природную среду.

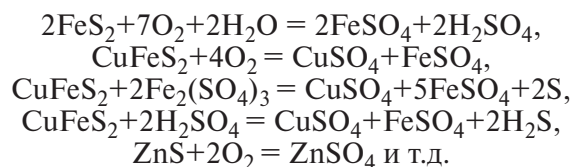
МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ В ПОДОТВАЛЬНЫХ ВОДАХ

Химический состав подотвальных вод формируется в результате контакта атмосферных осадков с твёрдыми отходами рудных предприятий (взаимодействие вода–порода–газ). Объём подотвальных вод определяется количеством осадков (мм/год), выпадающих в данной местности (Учалы – 431, Акъяр–Бурибай – 316, при величине испарения в среднем 280). Время взаимодействия пород с поступающими водами “сверху” составляет десятки-сотни суток (в нижних частях отвалов процесс взаимодействия порода–вода достигает нескольких лет). Химический состав атмосферных осадков отличается большим разнообразием. Средняя величина pH их составляет 6.0–6.2, с колебаниями 3.50–7.48. За последние 30–40 лет произошли существенные изменения экстремальных значений pH - и Eh -состояния атмосферных осадков, выпадающих в различных районах Урала. Усиление атмотехногенных воздействий привело к сдвигу крайних значений pH как влево (до 2.0), так и вправо (до 9.0).

Вещественный состав пород и руд определяет геохимические особенности связанных с ними природных вод. Главными рудными минералами колчеданных месторождений Южного Урала являются пирит (FeS_2), халькопирит ($CuFeS_2$) и сфалерит (ZnS). В подчинённом количестве присутствуют магнетит (Fe_3O_4), теннантит ($3Cu_2S \cdot As_2S_3$), борнит (Cu_5FeS_4), арсенопирит ($FeAsS$) и пирротин ($Fe_{1-x}S$). Колчеданные руды Сибайского месторождения в среднем содержат (%): Cu (1.14), Zn (2.8), S (41.1), Cd (0.0009), Co (0.0067), Se (0.0083), Te (0.0047), Ge

(0.0003), Ga (0.0006), In (0.00045). Руды месторождений Балта-Тау, Бакр-Тау, Таш-Тау – золото-медно-цинковые с содержанием (%) Cu (1.18–7.43), Zn (1.58–6.94), S (10.2–31.1). Колчеданные руды Учалинского, Узельгинского и Молодежного месторождений характеризуются следующими содержаниями компонентов (%): Cu (0.4–3.5), Zn (0.4–5.0), S (15–45), As (0.1–0.3), Sb (0.01–0.6), Ba (0.2–7.0), Pb (0.1–0.3), Cd (0.006–0.012) и др. Руды Октябрьского месторождения медно-цинковые характеризуются содержанием (%): Cu (3.81), Zn (1.97), S (39.4). В них также присутствуют Cd, Se, Te, In и др. Таким образом, именно минералы, содержащие широкий комплекс макро- и микрокомпонентов, в конечном итоге определяют природный и техногенный гидрогеохимический фон.

Одной из форм миграции токсикантов из техногенно-минеральных образований (ТМО) являются гидрогенные потоки в виде жидких производственных отходов (карьерные и шахтные воды, подотвальные воды, жидкая фаза материала хвостохранилищ). Гипергенные изменения рудных минералов месторождений колчеданной формации приводят к переводу труднорастворимых сульфидов (пирит, халькопирит, сфалерит и др.) в хорошо растворимые сульфаты [12]:



Окислительные трансформации сопровождаются переходом в дренажные воды горных выработок и в фильтраты твёрдых отходов значительных количеств водородного иона, что определяет снижение pH этих вод и соответственно резкое увеличение их окислительно-восстановительного потенциала (Eh до +800 мВ). При непрерывном образовании H_2SO_4 , H_2S , $S_2O_8^{2-}$, S^0 , SO_3^{2-} , насыщении атмогенным CO_2 и понижении pH , возникают условия, благоприятные для сернокислотного выщелачивания.

Самыми специфичными среди стоков горноперерабатывающего комплекса являются подотвальные воды [2, 13], минерализация их достигает 365 г/дм³ (табл. 1) и нередко превышает минерализацию рудничных вод (табл. 2). Некоторые элементы из микро- становятся макрокомпонентами, и образуются высокоминерализованные сульфатные полиметаллические воды с низким значением pH (2.6–2.8), высоким Eh (+345...+565 мВ).

Таблица 1. Химический состав подотвальных вод колчеданных месторождений

Компоненты, мг/дм ³	Место отбора и номер пробы					
	Бурибай, 23	Сибай, 30	Сибай, 31	Учалы, 40	Учалы, 41	Куль-Юрт- Тай, 50
HCO ₃ ⁻	—	61.0	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	32143	1857	194048	17976	5102	47738
Cl ⁻	382	5.9	232	27.3	122	19
Ca ²⁺	2138	389	48597	140	802	72
Mg ²⁺	2713	367	62515	101	438	238
Na ⁺ +K ⁺	238	80.2	7.7	17.7	254	23.1
Fe _{общ}	732	0.15	29400	1824	134	9675
Al	1273	13	14153	525	222	818
Cu	443	0.11	3560	178	34	30.5
Zn	196	7.27	12235	207	228	12.2
Mn	145	0.06	409	53	39	18.0
Ni	7.6	<0.01	6.65	0.7	0.57	1.15
Co	8.4	<0.01	22.5	2.66	1.2	5.92
Cd	1.8	0.01	40.5	0.62	0.58	0.062
Li	10.0	9.0	10.0	20.0	30.0	40.0
Be	0.3	0	0.4	2.0	0.7	2.0
Rb	0.8	0.7	2.4	0.8	5.0	0.6
pH	2.6	7.0	2.1	2.3	3.0	1.6
Сухой остаток, г/дм ³	40.4	2.8	365.2	21.1	7.4	58.7

Одним из “проблемных” металлов в горно-рудных стоках является *литий*. Судя по публикациям в СМИ, литий в настоящее время весьма востребован в электронной промышленности, и ряд индустриально развитых стран испытывают в нем серьёзный дефицит. Тем не менее, литий относится к числу элементов, сравнительно широко распространенных в природе. Среднее содержание в породах составляет 0.0032%. Наибольшее количество его (десятые доли процента) обнаружены в слюдах, амфиболах, пироксенах, минералах группы галлуазита, монтмориллонита. Являясь катионогенным элементом, литий в водных растворах чаще всего образует простые свободные ионы с низким зарядом. Основная масса лития “пассивно” мигрирует в глинистых взвесах вод. Региональным фоном лития для подземных вод Южного Урала можно считать содержание 0.005 мг/дм³ [2]. Следует полагать, что повышенным содержанием лития в водах глинистых пород является >0.02 мг/дм³, а в водах гранодиоритов и диабазов >0.01 мг/дм³.

Литий, являясь типично литофильным элементом, не характерен для гидротермального сульфидного процесса. В большинстве рудных месторождений этого генезиса он содержится

преимущественно в породообразующих минералах. Больше всего лития в кислых и щелочных магматических породах. В пробах, отобранных из отвалов Бурибаевского месторождения, обнаружено до 16.5 мг/кг лития. Процессы гипергенеза твёрдых отходов горнорудного производства вовлекают литий в миграцию с техногенными стоками. В самых заметных концентрациях литий содержится в подотвальных водах до 40 мг/дм³ (см. табл. 1). В донных отложениях дренажной канавы отвалов месторождения Бакр-Тай содержание лития достигает 4 мг/кг, а в почвах — до 51 мг/кг.

С литием генетически связан *бериллий*. В геохимических процессах бериллий ведёт себя как типичный литофильный элемент. По распространённости в подземных водах бериллий относится к группе редко встречающихся элементов. Во всех соединениях он двухвалентен. Большие его количества поступают в воду за счёт разрушения породообразующих минералов, несущих рассеянную бериллиевую минерализацию. Несмотря на его крайне низкое содержание в породах (0.3–0.6 г/т), техногенные процессы приводят к накоплению бериллия в стоках, в которых его концентрация колеблется от 0.001 до 2 мг/дм³.

Таблица 2. Рудничные воды колчеданных месторождений Южного Урала

Место отбора	Глубина отбора, м	pH	М, г/дм ³	Ингредиенты, мг/дм ³ , %						Cu, мг/дм ³	Zn, мг/дм ³
				HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺		
Дренажный штрек, гор. 120 м, УГОК	—	3.9	9.62	0 0	4947.0 95.5	175.4 5.0	294.6 13.6	417.0 31.8	1137.3 45.8	59.4	204.1
Общий водосборник, гор. 120 м, УГОК	—	4.1	5.24	0 0	3024.0 93.7	147.9 6.3	400.8 29.8	221.3 27.1	510.6 33.1	40.3	153.9
Рудничные воды месторождения Сибай	—	5.9	4.5	0 0	2600.0 96.0	108.0 4.0	14.6 1.9	18.1 2.0	1705.0 97.1	20.0	200.0
Карьерные воды месторождения Куль-Юрт-Тау	4	2.5	2.29	0 0	1850.0 97.77	31.2 2.23	187.0 39.9	65.0 22.9	36.0 6.7	2.7	2.6
Карьерные воды месторождения Куль-Юрт-Тау	40	2.6	2.99	0 0	2170.0 98.83	19.0 1.17	209.0 26.0	82.0 16.8	54.5 5.9	2.5	3.2

В гидрооксидах железа на территории Бакр-Тау содержится до 9 г/т бериллия, в сухом остатке воды на месте разгрузки подотвальных стоков Южного отвала Сибайского месторождения — 6.6 г/т. В группу бериллия также входят *барий* (0.04–0.7 мг/дм³) и *стронций* (0.2–6.3 мг/дм³).

Кадмий — типоморфный халькофильный элемент месторождений колчеданной формации. Он генетически связан с цинком, в меньшей степени со свинцом и индием. Основным его концентратом является сфалерит. Распространённость кадмия в подземных водах очень низкая. Он обнаружен спектрально только в нескольких пробах подземных вод южноуральских сульфидных месторождений, в непосредственной близости от богатых цинком руд. Содержание кадмия в этих пробах колеблется от следов до 0.01 г/дм³. Переносится он, по-видимому, в сульфатной форме. Концентрация его в подотвальных стоках довольно высока, в пределах 0.02 (серноколчеданное месторождение Куль-Юрт-Тау) — 40.5–330 мг/дм³ (месторождение Сибай).

Нашими исследованиями в Южноуральском регионе оценены ориентировочные концентрации металлов в рудничном водосбросе. Эти исследования показали, что рудничными водами только Сибайского месторождения выносятся (кг/год): Cu $n \times 10^5$, Zn $n \times 10^5$, Fe $n \times 10^5$, Pb $n \times 10^4$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы выполнены по теме FMRS-2022-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинимики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.
2. Абдрахманов Р. Ф., Ахметов Р. М. Гидрогеохимия горнорудных районов // Геохимия. 2016. № 9. С. 829–840.
3. Емлин Э. Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1991. 253 с.
4. Макаров А. Б. Главные типы техногенно-минеральных месторождений Урала. Екатеринбург: изд-во УГГУ, 2006. 206 с.
5. Талалай А. Г., Макаров А. Б., Зобнин Б. Б. Техногенные месторождения Урала, методы их использования и перспективы переработки // Изв. вузов. Горный журнал. 1997. № 11–12. С. 20–36.
6. Чантурия В. А., Корюкин Б. М. Проблемы геотехнологии и недроведения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. С. 26–34.
7. Техногенное минеральное сырье Урала (Развитие минерально-сырьевой базы России) / Перепелицын В. А., Рытвин В. М., Коротеев В. А. и др. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2013. 332 с.
8. Табаксблат Л. С. Гидрохимические материалы. СПб.: Гидрометеоздат, 1994. Т. 111. С. 31–38.
9. Елпатьевский П. В. Металлоносность техногенных вод рудных месторождений Приморья. Геология и горное дело в Приморье в прошлом, на-

- стоящем и будущем. Тезисы докладов конференции. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 26–29.
10. Орехова Н. Н., Шадренова И. В. Переработка подотвалных вод // Современные технологии переработки техногенного сырья: Для специалистов горного, обогащательного и металлургического профилей, научных работников, представителей промышленных предприятий и ВУЗов. Екатеринбург: АО “ИПП “Уральский Рабочий”, 2019. С. 154–174.
 11. Медяник Н. Л., Шевелин И. Ю., Бодьян Л. А. Изучение возможности утилизации шламов очистки техногенных вод и стоков горных предприятий Южного Урала // Успехи современного естествознания. 2017. № 12. С. 201–206.
 12. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швеиц В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
 13. Абдрахманов Р. Ф., Попов В. Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. Уфа: Гилем, 2010. 420 с.

SECONDARY MINERAL RESOURCES IN THE DUMP WATERS OF THE SOUTHERN URALS

R. F. Abdrakhmanov^{*}, Corresponding Member of the RAS V. N. Puchkov^{}**

Institute of Geology Ufimskiy Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

^{}E-mail: hydro@ufaras.ru*

*^{**}E-mail: puchkv2@mail.ru*

Field studies of hydromineral deposits of the Southern Urals, as well as the results of studying the ion-salt and gas composition of groundwater show that liquid runoff from pyrite deposits in the region can become serious deposits of secondary mineral raw materials in the future. Dump waters are mineral resources in which, according to the concentration level, the content of the main elements is commensurate with the average content in ores.

Keywords: secondary mineral resources, dump waters, Southern Urals