

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ДАБАЕВА Виктория Валерьевна

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ И
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД НА ТЕРРИТОРИИ РАЗРАБОТКИ
ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
д. г.-м. н. А.М. Плюснин

Улан-Удэ – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1.....	11
ВОЗДЕЙСТВИЕ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА СОСТОЯНИЕ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД	11
1.1. Формирование химического состава подземных и поверхностных вод в пределах рудных месторождений.....	11
1.2. Подземные и поверхностные воды в горнорудных районах	22
ГЛАВА 2.	44
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	44
2.1. Полевые исследования	44
2.2. Лабораторные исследование процессов, протекающих в толще песков хвостов переработки руд	46
ГЛАВА 3.	56
ПОДЗЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ В РАЙОНАХ РАЗРАБОТКИ ВОЛЬФРАМ-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД.....	56
3.1. Джидинская природно-техногенная система.....	57
3.1.1. Состояние поверхностных вод	64
3.1.2. Состояние подземных вод.....	69
3.1.3. Поровые воды намывного хвостохранилища ДВМК.....	80

3.2. Бом-Горхонская природно-техногенная система	87
ГЛАВА 4.	100
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОРОДА-ВОДА В ХРАНИЛИЩАХ ХВОСТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РУД	100
4.1. Характеристика поровых растворов в толще техногенных песков	100
4.2. Исследование взаимодействия поровых вод с известняком, внесенным в толщу техногенных песков	107
4.3. Исследование влияния рН среды на миграцию редких земель и других химических элементов в толще хвостов переработки руд	111
4.3.1. Взаимодействие промывных вод с известняком в сильно кислой среде.....	112
4.3.2. Взаимодействие промывных вод с известняком в слабо кислой среде.....	114
4.4. Экперимент по нейтрализации вод в отстойнике Бом-Горхонского ГОКа	118
ГЛАВА 5.	124
МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ НОВООБРАЗОВАНИЙ.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	145
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. На территории разработки рудных месторождений активизируются процессы выветривания горных пород, что связано с их дроблением в процессе добычи и переработки. Продукты выветривания попадают в поверхностные и подземные воды. В результате этого возрастает их минерализация, в растворе накапливаются токсичные элементы. На значительной территории воды выводятся из хозяйственного оборота. Эта проблема актуальна для всего мира и, особенно, для нашей страны, так как объемы пород, извлекаемых из недр в России, ежегодно составляют более трех миллиардов тонн [Осипов, 2016]. Существующая программа утилизации отходов не эффективна, рост объемов образующихся отходов значительно опережает рост их использования [Умнов, 1995; Трубецкой, 2017]. Твердые отходы делятся на две группы: отходы добычи – вскрышные породы и отходы переработки – хвосты. Оба вида отходов содержат в своем составе неустойчивые в приповерхностных условиях минералы. Жидкие отходы представлены двумя типами: шахтными (рудничными) водами и сточными водами обогатительных фабрик – они напрямую загрязняют природные воды. При разработке месторождений многие компоненты, изначально находившиеся в твердом состоянии, растворяются и попадают в подземные и поверхностные воды, загрязняют почву, растительность, атмосферу окружающих территорий [Плюснин, Гунин, 2001; Рыбникова, Рыбников, 2014; Бортникова и др. 2015; Юргенсон и др., 2017]. Воздействие техногенных вод приводит к формированию геохимических аномалий в грунтовых водах и поверхностных водотоках, водоемах на расстояниях в десятки километров от хранилищ отходов [David, Blowes, 1997; Lottermoser, 2007; Yurgenson, 2008; Nordstrom, 2015]. Растворенные компоненты, находящиеся в ореолах и потоках рассеяния, активно взаимодействуют с вмещающими породами, поэтому их качественный и количественный состав меняется во времени. В

связи с этим в последнее время пристальное внимание уделяется проблемам миграции металлов и других компонентов внутри и за пределы хвостохранилищ [Lottermoser, 2010; Douglas, 2013; Dold, 2014].

В связи с этим большой интерес для изучения представляют вольфрамовые месторождения, которые длительное время разрабатывались в Забайкалье. В составе отходов находятся сульфиды, которые при хранении активно окисляются с образованием хорошо растворимых соединений. Кроме того при их разработке применялась технология получения вольфрамового концентрата с использованием серной кислоты, ксантогената, керосина. Эти реагенты способствуют формированию в толще хвостов благоприятных условий для миграции в растворе различных химических элементов, в том числе тяжелых, редкоземельных и благородных металлов.

Цель работы:

Выяснение особенностей формирования химического состава подземных и поверхностных вод на территориях размещения природно-техногенных систем вольфрамовых месторождений, выявление основных факторов определяющих интенсивную миграцию веществ в хранилищах хвостов переработки руд и выяснение возможности удаления их из растворов

Задачи:

- изучить условия возникновения очагов загрязнения подземных и поверхностных вод на территории Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов;
- проанализировать изменения химического состава поровых вод в хранилище хвостов переработки руд при длительном хранении в сравнении с рудничными водами;
- изучить процессы, протекающие при взаимодействии кислых поровых вод с известняком; выяснить минеральные формы высачивания токсичных и ценных элементов из раствора.

Фактический материал и методы исследования

В основу диссертационной работы легли материалы, собранные автором при проведении полевых и лабораторных работ.

При проведении полевых работ были изучены потоки рассеяния и ореолы. Проанализированы исходные используемые материалы до и после эксперимента, изучен минеральный состав техногенных песков, определен состав и рН полученных фильтратов.

Методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой проанализировано 148 водных проб по 30 элементам. С помощью сканирующей электронной микроскопии проведены исследования отобранных сульфидов, смонтированных в аншлифах (330 определений), частиц известняка на стеклянной подложке (272 определений). Проведен рентгенофазовый анализ пяти образцов известняка после обработки его кислотными растворами.

Отбор и подготовка проб к анализам проводились в соответствии с утвержденными методиками. Обработка геохимических данных проводилась с помощью современных компьютерных технологий.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. В природно-техногенных системах горнопромышленного производства формируются три очага загрязнения подземных и поверхностных вод: места складирования отходов добычи; рудничные воды, изливающиеся из горных выработок; обогатительное производство с местами складирования хвостов обогащения руд. В их пределах реализуются две схемы поступления загрязняющих веществ в воды. Места складирования отходов добычи и рудничные воды загрязняют окружающую среду в основном продуктами окислительного разложения сульфидной минерализации. На территории обогатительного производства с местами хранения отходов переработки руд на формирование состава вод за счет

окисления сульфидной минерализации накладывается взаимодействие кислых вод с песками хвостов переработки.

2. В хранилищах отходов переработки вольфрамовых руд формируются минерализованные растворы, в которых в высоких концентрациях присутствуют ценные в промышленном отношении химические элементы: редкие земли, благородные металлы. Их содержание в растворе зависит от условий формирования месторождений и интенсивности взаимодействия воды с породой. При длительном хранении хвостов переработки руд происходит обогащение поровых растворов тяжелыми редкоземельными элементами.

3. Нейтрализация кислых поровых вод известняком приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще отходов горно-обогатительного производства. На поверхности известняка и в межзерновом пространстве формируются минеральные и аморфные новообразования с высоким содержанием рудных элементов, редкоземельных и благородных металлов. Минеральные формы образований представлены двумя видами: а) покрывающие поверхность зерна кальцита в виде пленки, б) выделяющиеся в виде микрообразований и объемных скоплений с четкой поверхностью раздела с материнским минералом.

Научная новизна. На примере Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов установлены основные закономерности миграции и осаждения веществ при длительном хранении отходов добычи и переработки руд. Выявлены две фазы преобразования состава поровых вод: в первую фазу происходит окислительное разложение сульфидной минерализации, во вторую – взаимодействие кислых вод с рудовмещающими породами. Выделенные фазы характеризуются особенностями химического состава вод и минеральным составом формирующихся осадков.

Установлено, что в пределах природно-техногенных систем горно-добывающих предприятий в химическом составе вод, формирующих ресурсы и химический состав в пределах отходов добычи и отходов переработки руд, имеются различия. Химический состав рудничных вод определяется в основном разложением сульфидной минерализации. В поровых водах хвостохранилищ к процессам окисления сульфидов добавляется взаимодействие кислых вод с песками хвостов переработки руд. При взаимодействии кислых поровых вод с рудовмещающими породами, составляющими основную массу хранящихся в хвостохранилищах песков, происходит обогащение растворов тяжелыми редкоземельными элементами.

Практическая значимость. Установлено, что в результате фильтрации атмосферных и поверхностных вод через техногенные пески очень быстро устанавливается кислая среда, что обусловлено растворением серной кислоты, накопившейся в поровом пространстве песков в результате окисления пирита, и протеканием реакции гидролиза сульфатных минералов железа, образовавшихся за время хранения песков. В потоке инфильтрующихся через пески вод интенсивно мигрируют кремний, алюминий, цинк, железо, медь, марганец, кобальт и никель, редкие земли, благородные металлы. Растворы, заключенные в хвостохранилищах, предложено рассматривать как жидкую руду, из которой можно извлекать ценные в промышленном отношении компоненты.

Предложена новая схема хранения токсичных отходов переработки руд, которая предполагает дренаж поровых вод и высаживание полезных компонентов на карбонатном барьере.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в сборе фактического материала в полевых условиях и при проведении экспериментальных работ. Автором лично производился отбор и подготовка к анализам проб воды, минеральных новообразований, а также обработка полученных данных. Проводился анализ и обобщение результатов,

построение графиков и таблиц, подготовка и написание публикаций и диссертационной работы.

Достоверность результатов исследования достигается количеством проб и представительностью материала анализируемых сред, достаточным для проведения статистической обработки результатов анализа, применением количественных аналитических методов исследования сертифицированными методиками в аккредитованных лабораториях, использованием современного программного обеспечения, а также глубиной проработки полученного материала и литературы по теме исследований.

Апробация результатов исследования. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных конференциях: V Всероссийский симпозиум «Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий» и XII Всероссийские чтения памяти академика А.Е. Ферсмана по проблемам: «Рациональное природопользование» и «Современное минералообразование» (Чита, 2014); Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике (Улан-Удэ, 2015); II международная научно-практическая конференция «Технологическая платформа «Твердые полезные ископаемые»: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений» (Екатеринбург, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, отражающих ее основное содержание, из них 1 в рецензируемом научном журнале, рекомендованном ВАК, по результатам работ получен патент на изобретение «Хвостохранилище для хранения отходов горнодобывающих предприятий».

Структура и объем работы. Работа состоит из пяти глав, введения, заключения и списка литературы, изложенных на 166 страницах печатного текста, содержит 39 таблиц, 45 рисунков и одно приложение. Список литературы насчитывает 119 источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, д.г.-м.н. Алексею Максимовичу Плюснину за совместное обсуждение и обобщение материалов, всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах выполнения работы. За содействие в проведении исследований и постоянное внимание к данной работе автор искренне благодарен к.г.-м.н. Д.И. Жамбаловой и всем сотрудникам лаборатории гидрогеологии и геоэкологии ГИН СО РАН за поддержку и внимание.

ГЛАВА 1

ВОЗДЕЙСТВИЕ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА СОСТОЯНИЕ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

1.1. Формирование химического состава подземных и поверхностных вод в пределах рудных месторождений

Формирование химического состава воды в пределах рудных месторождений имеет свои особенности, которые связаны с интенсивным разложением сульфидной минерализацией. В результате чего формируются кислые воды, которые начинают активно взаимодействовать с вмещающими оруденение породами. Вокруг рудных зон в подземных и поверхностных водах формируются контрастные ореолы рассеяния многих химических элементов, которые поступают в раствор, как из руды, так и из вмещающих пород. В ореолах и потоках рассеяния растворенное вещество меняет формы нахождения, образуются коллоидные соединения, формируются твердые фазы, меняется химический тип воды [Шварцев, 2008]. В целом разложение рудных минералов приводит к рассеянию многих химических элементов, образуются водные ореолы рассеяния, обладающие различной протяженностью и контрастностью [Бортникова и др, 2006, 2015].

Наиболее высокие концентрации металлов обнаруживаются при взаимодействии подземных вод с рудными зонами. В подземных водах, находящихся в пределах рудного тела концентрация максимальна, за его пределами она уменьшается по потоку в зависимости от удаленности рудного тела до фоновых содержаний [Семячков, 2002]. В ореольных зонах она выше фоновой на один-два порядка (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Сравнительный анализ содержаний подвижных элементов в потоках рассеяния полиметаллических месторождений

Компонент	Минимальное содержание	Среднее содержание	Максимальное содержание
Золото, мкг/л	0,006	0,11	0,055
Вольфрам, мкг/л	0,75	11,1	32,4
Молибден, мкг/л	0,26	9,8	23,8
Цинк, мг/л	7,27	2147,5	12235
Медь, мг/л	0,11	707,6	3560
Кадмий, мг/л	0,062	10,4	40,5
Фтор, мг/л	1,1	6,88	18
Иттрий, мг/л	0,03	0,246	0,3
Церий, мг/л	0,2	1,2	2,2
Иттербий, мг/л	0,004	0,0428	0,08

Для вольфрамо-молибденовых месторождений главным источником вольфрама и молибдена в водах потоках рассеяния являются поля их эндогенного концентрирования (табл. 1.2)

В пленочных водах в непосредственной близости от рудных минералов образуются растворимые полисоли типа $MeO \cdot nMO_3 \cdot mH_2O$. В процессе взаимодействия пленочных вод с гравитационными происходит разбавление в присутствии избытка катиона и равновесие смещается в сторону образования труднорастворимых средних молибдатов и вольфраматов $MeO \cdot MO_3 \cdot nH_2O$ [Загузин, 1984].

Таблица 1.2 – Параметры наиболее вероятных классов

Участок	Вольфрам		Молибден		$\frac{m}{n}$	Коэффициент однородности
	Среднее по выборке, мкг/л	Параметры	Среднее по выборке, мкг/л	Параметры		
К-ЖВМ,1977	1,36	0,230 8,198 0,80	7,05	0,575 10,025 0,82	$\frac{77}{130}$	0,78
К-ЖВМ,1979	0,75	0,151 3,412 0,62	9,5	0,630 7,079 0,55	$\frac{34}{86}$	0,83
К-ЖВМ,1980	1,71	0,169 18,342 0,52	2,09	0,251 9,189 0,45	$\frac{19}{37}$	0,93

Месторождение Антонова Гора	28,3	0,610 24,013 0,68	0,26	0,000 2,151 11,77	$\frac{47}{75}$	0,90
Месторождение Булуктай	8,01	0,722 16,800 0,85	23,8	0,224 4,924 1,27	$\frac{25}{67}$	0,88
Месторождение Молибденовое	8,10	0,368 25,104 0,55	30,0	0,622 306,667 0,12	$\frac{6}{50}$	1,00
Месторождение Редкометальное	32,4	0,921 12,690 0,81	3,15	0,012 3,037 1,46	$\frac{46}{74}$	0,74
Сводная выборка	11,1	0,443 6,535 1,00	9,8	0,342 5,577 1,11	$\frac{208}{500}$	0,62

Примечания. 1. Фон для вольфрама 0,08 мкг/л, для молибдена 0,10 мкг/л 2. Параметры класса сверху вниз: значимость элемента, коэффициент контрастности, коэффициент вариации. 3. m – количество точек в классе, n – количество точек в выборке.

Благоприятными для миграции вольфрама и молибдена являются щелочные условия. При разгрузке трещинно-жильных вод и смешивании их с поверхностными более кислыми водами нейтральные молекулы начинают входить в состав коллоидов разнообразного состава. Анионные формы вольфрама и молибдена преобладают в водах в момент перестройки полисолей в средние соли, причем в зависимости от гидрогеологических и гидродинамических условий перестройка может происходить как внутри блоков горных пород, где в случае застойного режима образуются гипергенные минералы вольфрама и молибдена, так и в поверхностных водотоках. Таким образом вольфрамат- и молибдат-анионов в водных потоках рассеяния определяется константами диссоциации нейтральных молекул и комплексов.

В природных водах амплитуда содержаний РЗЭ весьма значительна – от долей микрограммов на литр до $n \cdot 100$ мкг/л (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Химический состав подземных вод, содержащий иттрий и редкоземельные элементы (мг/л) [Крайнов, 1973].

Компоненты и показатели	Подземные воды массива агпаитовых нефелиновых сиенитов (горных выработок)			Подземные воды редкоземельно-полиметаллических месторождений (воды горных выработок)			
	1(53)	2(50)	3(40)	4(172)	1(147)	2(148)	3(149)
Na ⁺ +K ⁺	208	162	73	52	7	3	Не обн.
Mg ²⁺	1,6	1	1	1,5	19	4	7
Ca ²⁺	6	Не обн.	Не обн.	0,8	63	17	34
Cl ⁻	4	7	4	4,6	4	4	4
SO ₄ ²⁻	2	52	8	2	22	50	52
HCO ₃ ⁻	218	161	72	60	265	6	65
CO ₃ ²⁻	50	35	6	9	-	-	-
F ⁻	75	37,5	30	18	1,4	Не обн.	1,1
\sum РЗЭ	0,6642	0,463	0,5619	0,5543	0,022	0,143	0,046
Y	0,0163	0,0163	0,0106	0,0196	-	-	-
Yb	0,0021	0,0015	0,0013	0,0007	-	-	-
Ce	0,3825	0,4178	0,3383	0,1958	0,001	<0,01	-
$\frac{Ce}{Y}$	23,6	25,6	31,9	17,2	-	-	-
pH	9,9	>9,4	9,0	9,1	7,7	6,3	7,0
Минерализация	627	509,5	229,5	178	400	100	180

В пределах гидротермальных редкоземельных сульфидных месторождений редкоземельная минерализация связана с кислыми и субщелочными интрузивными породами. Редкоземельные минералы в пределах месторождений территориально ассоциируют с галенитом, пиритом, молибденитом и другими сульфидами.

Воды Ловозерского массива агпаитовых нефелиновых сиенитов характеризуются высокими содержаниями РЗЭ и относительно широким распространением щелочных вод. В составе РЗЭ подземных вод агпаитовых нефелиновых сиенитов преобладают элементы цериевой групп – отношение $\frac{\sum La+Ce}{\sum Y+Yb}$ обычно >20 (и до 270), что, в общем, согласуется с общей обогащенностью водовмещающих пород этими элементами. Миграции благоприятствует образование комплексных соединений. Учитывая химический состав подземных вод агпаитовых нефелиновых сиенитов, наиболее вероятными аддендами в этих водах являются CO₃²⁻ и F⁻. Значительная устойчивость карбонатных комплексов в сочетании со значительными концентрациями CO₃²⁻ в щелочных водах позволяет предполагать, основным аддендом для комплексных соединений РЗЭ в

щелочных водах аптаитовых нефелиновых сиенитов должен быть карбонат-ион. Поскольку концентрации CO_3^{2-} в водах возрастают с ростом pH (вследствие смещения карбонатного равновесия), то с ростом pH возрастают и содержания РЗЭ в водах. В виду сложного анионного состав вод, следует говорить о простых карбонатных комплексах, но и о смешанных фтороксокарбонатных комплексах типа $[\text{TR}(\text{CO}_3)_n(\text{F},\text{OH})_m]^q$.

Комплексообразование предохраняет РЗЭ от полного гидролиза в щелочных водах, вследствие чего эти элементы проявляют повышенную миграционную способность.

Подземные воды гидротермальных редкоземельно-полиметаллических пегматитовых месторождений обычно имеют $\text{HCO}_3(\text{SO}_4)\text{Ca}$ состав и околонейтральную реакцию. В этих месторождениях преобладают элементы иттриевой группы. Σ РЗЭ в водах месторождений достигает $n \cdot 10 - n \cdot 100$ мкг/л (максимум 283 мкг/л в водах редкоземельных-полиметаллических месторождений) при обычных содержаниях n мкг/л. Максимальные содержания РЗЭ обнаружены в слабокислых сульфатных водах рудных зон, обогащенных РЗЭ (табл. 1.4).

Таблица 1.4 – Содержания в подземных водах гидротермального редкоземельно-сульфидного месторождения (по материалам Н.Г. Петровой)

Тип вод	Σ TR, мкг/л	SO_4 , мг/л	Количество проб
Воды горных выработок	5-283(56,0)	3-106 (35,5)	14
Грунтово-трещинные	4,0-19,7(13,0)	2-87 (27,0)	18
Поверхностные	5-14,8 (5,6)	2-65 (15,1)	36

Эти воды содержат незначительные концентрации аддендов, необходимых для комплексообразования РЗЭ. В них практически отсутствуют карбонатные ионы, поэтому возможности для комплексообразования РЗЭ в этих водах незначительны. Наиболее

вероятными состояниями РЗЭ в этих водах являются TR^{3+} , $TR(OH)_n^{3-n}$, $TR(SO_4)_n^{3-2n}$, TRF_n^{3-n} .

Количество значимых величин форм миграции и их соотношения в поверхностных водах (карьерные озера, озеро на отвалах, верховое болото, реки, несколько иное, чем в подземных водах Липовского месторождения [Табаксблат и др. 2008]). Миграция макрокомпонентов осуществляется почти целиком в виде свободных ионов более равномерно и в заметно большей доле. Количества ионов, переносимых в этой форме, составляют: Na^+ – 4,4...15,6 %; K^+ – 0,05...0,08 % (в подземных водах не выявлены); Ca^{2+} – 3,8...22,3 %; Mg^{2+} – до 11,35 % (менее, чем в подземных водах, скорее всего, из-за смены среды миграции, – отсутствия непосредственного контакта с магний содержащими породами); Cl^- – 1,13...7,90 %, из-за снижения степени хлоридности среды; SO_4^{2-} – 2,3...11,7 %, менее, чем для подземных вод; HCO_3^- – 49,35...72,30 %, близкие с величинами в подземных водах, но более равномерно и повсеместно выявляемые, в подземных водах – лишь в четырех случаях; CO_3^{2-} – 0,15-0,50...2,04 % – в отличие от подземных вод эта часть карбонатной системы также проявлена более стабильно и повсеместно. Заметен ион NO_3^- – 0,9...4,5 %, а NO_2^- на 2–3 порядка ниже – 0,003...0,067 %, что в целом может характеризовать баланс азотных и азотистых форм в поверхностных водах системы. Обнаружен F^- – 0,15...1,17 %, но его недостаточно для комплексообразования в поверхностных водных объектах (выявляется лишь комплекс CaF^+ (0,001–0,002 %)). Среди комплексных соединений макрокомпонентов преобладают гидрокарбонатные формы, в том числе $CaCO_3^0$, $Ca(HCO_3)_2^0$, $Ca(HCO_3)^+$. Именно в гидрокарбонатной (или карбонатной) форме происходит миграция и большинства микроэлементов (Mn, Co, Ni, Cu и Zn). Миграция последних, несмотря на разнообразие форм, происходит в весьма малых количествах, не выходящих за пределы 0,00n %. Кроме гидрокарбонатных форм заметна миграция в форме гидроксидов,

характерная для железа – $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$, $(\text{Fe}(\text{OH})_4)^-$ и алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$.

На примере межгорной Ингодинской впадины, ограниченной с севера Яблоновым хребтом, с юга – хребтом Черского [Склярова и др., 2012], показано, что уменьшение общего количества РЗЭ с ростом минерализации определяется поведением Al в поверхностных и подземных водах, которое контролируется взаимодействием воды с осадочным выполнением Ингодинской впадины. Помимо процессов сорбции в поверхностных водах наблюдается слабая отрицательная корреляция редкоземельных элементов и pH [Вах и др., 2013]. Уровень концентраций (рис.1.1) растворенных РЗЭ в поверхностных водах, вероятней всего, определяется концентрациями РЗЭ в породах водосборного бассейна и особенностями техногенного загрязнения вод при разработке определенных типов месторождений полезных ископаемых.

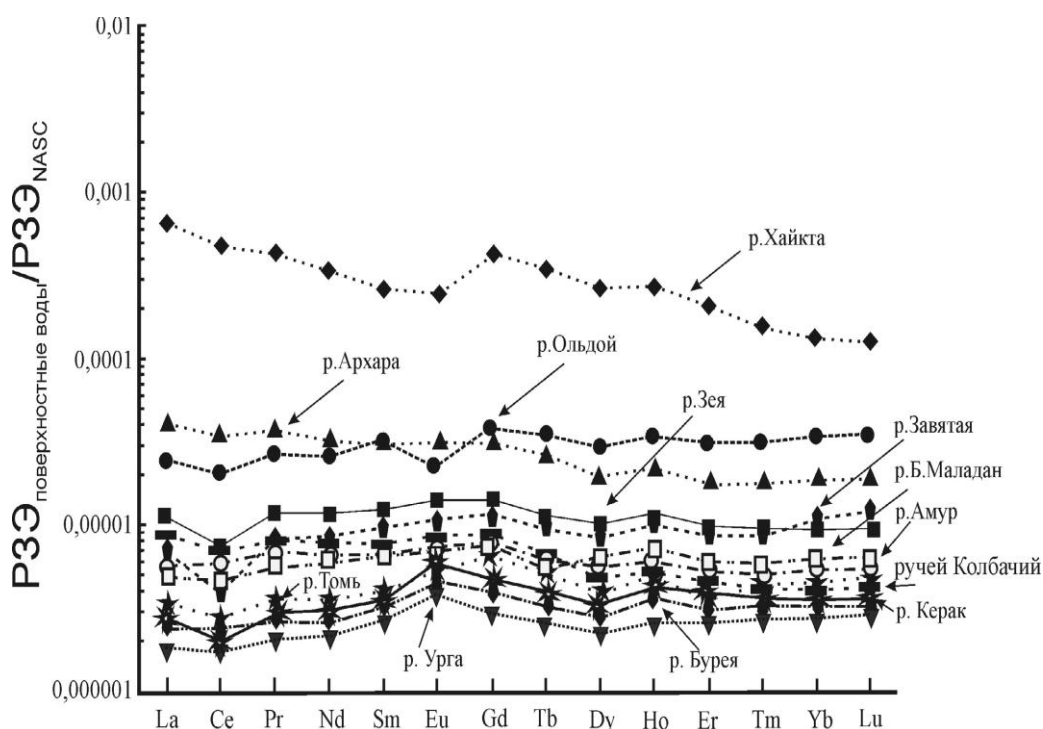


Рис.1.1 Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в поверхностных водах Амурской области, нормализованные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC) [Вах и др., 2013]. Профили распределения РЗЭ в водах водотоков Амурской области,

нормированные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC), относительно однотипны и характеризуются резким преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми.

Уровень концентраций растворенных РЗЭ в поверхностных водах, вероятней всего, определяется концентрациями РЗЭ в породах водосборного бассейна и особенностями техногенного загрязнения вод при разработке определенных типов месторождений полезных ископаемых [Харитонов, Вах, Челноков и др., 2016]. Наиболее высокие концентрации РЗЭ (0,48–1,3 мкг/л) характерны для рек Восточно-Сихотэ-Алинской и Центрально-Сихотэ-Алинской областей.

Основными породообразующими минералами территорий, где отмечены повышенные содержания в подземных водах [Харитонов и др., 2016] являются алюмосиликаты, и именно их растворение способствует поступлению преобладающей части редкоземельных элементов в водах. Исследования [Чудаев и др., 2015] показали, что основной формой миграции редкоземельных элементов является ионной формой и карбонатной.

В ореолах и потоках рассеяния в золоторудных месторождениях Забайкалья золото может мигрировать в трех устойчивых состояниях: 1) в виде истинных растворов, в основном, это комплексные соединения с различными лигандами; 2) в виде коллоидных растворов, металлического золота и в составе коллоидов веществ с активной поверхностью; 3) в составе коллоидов веществ с активной поверхностью (табл. 1.5). Последняя форма является наиболее устойчивой формой в гидрогеохимическом потоке, что находит свое отражение в гидрогеохимических исследованиях [Плюснин, 1987; Плюснин, Гунин, 2001] золоторудных месторождения Забайкалья, в частности Пионерское и Самаргинское месторождения. Руды в этих месторождениях по вещественному составу похожи. Содержание сульфидов в руде составляет 2,5-3,5 %. Основными минералами руд являются пирит, сфалерит, халькопирит, галенит. Золотое оруднение приурочено к

тектоническому нарушению между известняками и плагиогранитами. Его основная масса золота находится в виде крупных выделений (85-90% частицы размером от 0,1 до 1-2мм). Отмечается микроскопическое золото в пирите, а также между зернами кварца и пирита. Месторождения находятся на обособленных гольцах с отметками подошв 2100-2300 м, а вершин 2500 м, и находятся в зоне развития многолетней мерзлоты. Выходы надмерзлотных вод на склоне по мере протаивания мерзлоты мигрируют вниз по склону. Наиболее контрастные, хотя и недостаточно протяженные потоки рассеяния золота в виде комплексных соединений. Среднее содержание 0,011 мкг/л, встречаемость этой формы 39%. Золото, находящиеся в растворе в этой форме, зарегистрировано в непосредственной близости от рудного тела. Протяженность потоков не превышает 300 м. Золото в виде коллоидных растворов удаляется от источника его поступления в раствор на не значительно большее расстояние, протяженность потоков достигает 1,5 км. Среднее содержание золота в этой форме – 0,008 мкг/л, встречаемость – 58%. Еще дальше от источника поступления в раствор мигрирует золото, находящееся в составе взвеси. Эта форма миграции зарегистрирована на удалении от источника до 2,5 км. Содержание золота в этой форме невысокое и составляет 0,002-0,004 мкг/л.

Ниже приведено количество золота, мигрирующего в разных формах в рудничных водах некоторых золоторудных месторождений.

Таблица 1.5 – Содержание золота в рудничных водах золоторудных месторождений Забайкалья, мкг/л

Формация, месторождение		Au _{вал}	Au _{кол.}	Au _{взв.}	Au _{раст.}
Малосульфидная золото- кварцевая, Любавинское (12 проб)	Встречаемость, %	75	58	75	25
	C _{ср.}	0,069	0,033	0,024	0,012
	S	0,138	0,051	0,055	-

Убого-сульфидное, Балей-Тасеевское (19 проб)	Встречаемость, %	68	68	26	32
	C _{ср.}	0,190	0,055	0,006	0,129
	S	0,753	0,181	0,014	-
Умеренно-сульфидное, Дарасунское(15 проб)	Встречаемость, %	67	7	47	67
	C _{ср.}	0,078	0,035	0,034	0,009
	S	0,252	0,128	0,107	-

Золоторудные объекты проявляются всеми тремя определяемыми формами миграции золота.

При взаимодействии вод с рудной минерализацией в раствор поступают не только сами благородные металлы, но и широкий круг других элементов, образуя несколько ассоциаций элементов (табл. 1.6).

Таблица 1.6 – Гидрогеохимические ассоциации, выделенные в пределах Карийского золоторудного района.

Процент вариации	Переменные, слагающие ассоциацию	Причина обособления
46,0	Mg, Li, Cu, Ca, SO ₄ , Sr, Si, Au	Выветривание вмещающих пород
12,9	F, W, Mo	Выветривание карбонатизированных пород с флюоритовой, шеелитовой, молибденитовой минерализацией
10,4	-(Al,Cu,Si)Ca,Sr,Zn	Взаимодействие вод с золото-сульфидно-кварцевым оруднением

8,6	-(Zn, W, F, Au)Mo	Взаимодействие вод с мезозойскими и палеозойскими интрузивными породами, испытавшим тепловое воздействие первых.
7,4	-(Mo,Zn,SO ₄)W	Взаимодействие вод с метасоматическими зонами прожилково-вкрапленной минерализации

Особенности формирования минерализации отразились в составе ингредиентов природных вод, фиксирующихся в повышенных количествах, среди которых содержания сульфата, молибдена, золота, вольфрама, фтора, стронция, кремния.

В рудничных водах, например, на Салаирском (Восточный Салаир) и Ольховском (Восточный Саян) месторождениях и характеризующихся гидрокарбонатно-сульфатным, сульфатно-гидрокарбонатным составом и низкими значениями рН, концентрации сульфат-иона составляют сотни и тысячи мг/дм³, а содержания золота весьма велики и достигают десятых долей и даже целых мкг/дм³ [Дутова и др., 2006]. Столь значительные концентрации золота обеспечиваются активной растворимостью сульфидов, достигающей долей и даже целых г/дм³. Растворение сульфидов, имеющих, как правило, концентрации золота в сотни раз более высокие, чем породообразующие минералы, не только освобождает золото из минерал-носителя, но и кислую среду, благоприятную для его нахождения в растворенном состоянии.

1.2. Подземные и поверхностные воды в горнорудных районах

В освоенных горнорудных районах главным фактором преобразования природной среды являются техногенные процессы, проявляющиеся уже на стадиях поисков и разведки и интенсифицирующиеся при эксплуатации месторождений. Разработка рудных месторождений на несколько порядков увеличивает физико-химическую денудацию, миграционную способность многих химических элементов и объем их поставок в природные воды, что, в конечном счете, приводит к коренному преобразованию геохимического облика водотоков [Янин, 2005, 2007, 2008].

Геохимические исследования дренажных вод рудных месторождений в последние годы получили достаточно широкое развитие. Связано это в основном с экологическими проблемами, возникающими в горнодобывающих районах и вызывающими необходимость оценки дренажных стоков месторождений как источника техногенного преобразования природной среды [Глотова, 2015; Бактыбаева и др., 2015; Грязнов и др., 2017].

Формирование кислых дренажных вод и миграция загрязняющих компонентов определяется физико-химическими процессами метаморфизации инфильтрационных вод (растворение отходов, десорбция пород зоны аэрации) [Куликова, 2013]. В результате происходящих этих процессов в зонах складирования отходов горнодобывающей промышленности возникают новые минеральные фазы, меняются формы нахождения химических элементов; они переходят в подвижное состояние и легко мигрируют на окружающие почвы, поступают в воды [Алампиева, Панова, 2012]. В результате смешения вод различных водоносных горизонтов и подземных вод с инфильтрующимися водами поверхностного происхождения (атмосферные осадки, поверхностные воды водотоков, сточные воды различного состава) происходит увеличение или уменьшение концентрации растворенных веществ в подземных водах. Определяющую

роль в формировании химического состава и объемов водопритока шахтных и поверхностных вод играют природные факторы, хотя техногенные факторы часто являются доминирующими в образовании локально измененных природных вод на техногенные [Мишурина, 2016].

При обнажении сульфидсодержащих горных пород в процессе их разработки, сульфиды окисляются с выделением тепла и образованием серной кислоты, сульфатов меди, цинка, железа и др. токсикантов, которые проникают в грунтовые воды. Образование поллютантов в сульфидсодержащих отвалах и загрязнение ими природы продолжается десятки и сотни лет [Shiguo XU et. al., 2010]. На химический состав природных и техногенных вод влияет количество пирита и легкорастворимых соединений цветных металлов в омываемой водами горной массе. Продукты окисления пирита – H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ – являются сильнейшими растворителями большинства минералов, слагающих рудную массу и боковые породы [Медяник и др., 2016].

Среди таких элементов, как Zn, Pb, Cu, повышенным содержанием отмечается цинк, концентрация которого изменяется от 1,5 до 12,9 мг/л, хотя в водах верхних горизонтов его содержание достигает 22,0 мкг/л. Это объясняется тем, что цинк обладает наименьшей способностью сорбироваться гипергенными новообразованиями (гидроокислы железа, марганца, алюминия, а также карбонаты, глины и органические вещества), вследствие чего наблюдаются его повышенные содержания. Содержания Ni, Cr, Mo, Co, Ga в подземных водах не велики и изменяются от 0,02 до 1,4 мкг/л. Стоит отметить некоторое повышение содержания Ni и Mo в водах верхнемеловых отложений – до 7,7 и 1,6 мкг/л соответственно [Иванова и др., 2015]. Основными источниками данных элементов в подземных водах являются их сульфидные минералы.

В период действия Шанучского рудника с 2002 по 2012 изменялось содержание в природных водах Ni с 20 до 160 мкг/л, Co – 0,6-4,3 мкг/л.

Основным компонентом, влияющим на общую минерализацию вод на месторождении, является сульфат-ион, с которым данный показатель имеет тесную положительную корреляционную связь [Литвиненко, Захарихина, 2015].

Существенное влияние на химический состав воды Лебединского месторождения может оказывать хвостохранилище. Сложная система водного баланса хвостохранилища, образовавшаяся в результате смешения различных категорий вод, предопределяет качественный состав в нем. Состав воды в хвостохранилище формируется, главным образом, за счет технологической воды, поступающей с хвостами и гидровскрышей карьера, а также воды, подаваемой в хвостохранилище для подпитки оборотной системы ГОКа (дренажная вода Старооскольского водохранилища). Эта вода является потенциальным источником загрязнения подземных вод [Крамчанинов и др., 2011].

Как показано на примере месторождения Яман-Касы техногенные воды оказывают влияние на содержание тяжелых металлов в реке Блява. В результате сложных геохимических процессов формируется кислая водная среда и вторичные минералы, такие как:

азурит – $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – один из наиболее распространенных медьсодержащих минералов, индикатор медных руд, $\text{PP} = 1.1 \cdot 10^{-46}$;

ангидрит – CaSO_4 – безводный сульфат кальция, увеличивается в объеме примерно на 30 % и постепенно превращается в гипс при добавлении воды, $\text{PP} = 2.5 \cdot 10^{-5}$;

гипс – минерал из класса сульфатов, по составу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

барит – минерал бария из класса сульфатов, BaSO_4 , $\text{PP} = 1.1 \cdot 10^{-10}$;

халькантит – минерал состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сульфат меди (наличие этого минерала в рудах указывает на то, что рудничные воды богаты растворенным сульфатом меди) и др. [Ли, Колоснищина, 2013].

Так, формирование состава рудничных вод полиметаллических месторождений определяет зависимость (отрицательную корреляцию) между рН среды и распределением в гидрогеохимическом поле основных, формирующих его ингредиентов – SO_4 , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Ca , Mg , литофильных элементов водовмещающей пирокластики (Al), некоторых халькофильных цветных металлов (Sb, Ni, Cd, Zn) [Табаксблат, 2004].

Процессы окисления сульфидов и преобразование продуктов реакций могут развиваться при обогащении руд, особенно с использованием флотационных методов, основанных на применении токсичных реагентов и при размещении на поверхности Земли тонкодисперсных сульфидсодержащих хвостов обогащения – источников серной кислоты и сульфатов тяжелых цветных металлов. В техногенных образованиях с высокой дисперсностью (0,1 мм и меньше) скорость окисления сульфидов больше, чем в рудах, залегающих в природных условиях. Металлосодержащие кислотные воды образуются при окислении сульфидных минералов. С увеличением содержания серной кислоты в выщелачивающем растворе повышается извлечение металлов в продуктивный раствор [Борисков, Аленичев, 2015].

Например, в хвостохранилище Кировоградской обогатительной фабрики (Свердловская обл.) в начале ее эксплуатации в хвостохранилище поступали пиритные хвосты с содержанием меди 0,36 %, цинка 3,0 %. Через 30 лет в хвостах были обнаружены только следы меди, а концентрация цинка снизилась до 0,59 % [Борисков, Кантемиров, 2014]. Развитие этих химических процессов приводит к повышенному загрязнению грунтовых вод, что хорошо видно на примере анализа хвостов Учалинского ГОКа. Водная вытяжка из хвостов Учалинской ОФ, пролежавших 1 –2 месяца на поверхности хвостохранилища, отличается кислой реакцией (рН=2-3 за счет образования серной кислоты) и высоким содержанием водорастворимых форм металлов. При этом концентрация меди, цинка и железа в водной

вытяжке, достигает соответственно 786; 3460 и 9050 мг/дм³, что в десятки тысяч раз выше ПДК.

Поровые растворы снесённого вещества отходов Урского хвостохранилища по ионному составу и минерализации – соленые Fe-Al сульфатные воды. Наиболее высокие концентрации наблюдаются в приповерхностных слоях (Fe 2700-7500, Pb 0,36-5,2, Zn 9-57, Cu 7-12, Cd 0,007-0,008 мг/л). При падении в р. Ур (приток р. Ини) кислые Fe-Al сульфатные воды ручья смешиваются с примесью Ca-Mg гидрокарбонатными водами реки. Как следствие, содержание в воде возрастает, а восстановление состава вод р. Ур до фоновых значений происходит на расстоянии 5 км от устья дренажного ручья [Щербакова и др., 2010].

Наблюдаемая тенденция формирования сульфатных вод характерна и для территории Южного Урала. Рудные тела, представленные пиритом, халькопиритом, сфалеритом и другими минералами, связаны с диабазово-риолитовой формацией девона и залегают на глубине от нескольких десятков до 500–700 м. В естественных условиях в районах сульфидных месторождений распространены преимущественно гидрокарбонатные кальциевые воды с минерализацией <1 г/л и величиной pH 6,5–8,1. Разработка месторождений вызвала коренные изменения геохимического облика вод [Абдрахманов и др., 2012]. В зонах, примыкающих к рудным телам, формируются сульфатные воды с минерализацией 0,66–1,5 г/л, pH от 6,7 до 7,6 и широким спектром микрокомпонентов (мг/л): железо 1,5–160; медь 0,007–1,75; цинк 0,04–2,5; молибден до 0,003 и др. Состав вод Бурибаевского месторождения сульфатный с минерализацией до 4,7 г/л; pH 3–5,2; содержание железа окисного до 225, железа закисного до 375, меди до 140, цинка до 66, молибдена до 1,1 мг/л и др. Компонентный состав следующий (%): SO₄ – 86, Cl – 14, Ca – 45, Mg – 37, Na – 18.

Следует отметить, что для очистки сточных слабоминерализованных и технологических вод, образуемых при переработке минерального сырья, содержащих цветные металлы, и получения очищенной воды, возможно использование дешевых природных сорбентов, получаемых из высококремнистого природного минерального сырья. Решение этой задачи осуществлено изучением сорбционных свойств цеолитсодержащих пород центральной России, сапонитсодержащего и другого минерального сырья [Зубков, 2004].

Сорбционное извлечение отдельных ионов металлов возможно благодаря внедрению полимерных наночастиц, состоящих из композитных органо-неорганических полимеров [Kołodzyńska et. al., 2011].

Известно, что любая органика в природных условиях является прекрасным осадителем многих металлов. Известны успешные опыты с использованием в качестве осадителей тяжелых металлов (медь, ртуть и др.) веществ, содержащих целлюлозу или лигнин (древесных опилок, стружки продуктов обработки древесины [Никонов и др., 2014]. Немаловажную роль в процессах разрушения руд играет естественное бактериальное выщелачивание. Несмотря на то, что объект географически приурочен к арктической зоне, в пробах воды и в рудах были обнаружены железоокисляющие и сероокисляющие бактерии [Болтыров и др., 2013]. Бактерии, например, (*Thiobacillus ferrooxidans*) ускоряют процесс окисления, который вызывает высвобождение металлов (Cu, Cd, Zn, Pb, Ni, Co) из металлических полезных ископаемых и образования окислов, растворимых металлов и увеличением кислотности [Johnson, 2005]. Так же, следует учитывать, что низкий pH вод увеличивает растворимость и подвижность катионных элементов (медь, цинк и свинец) [Lottermoser, 2007]. Процесс длительного хранения отходов горнодобывающих предприятий приводит к потере первоначальных качеств руды и сопровождается масштабной миграцией агрессивных компонентов, в том числе и рудных, в окружающие

территории, в результате чего объект размещения горнопромышленного объекта обесценивается как источник минеральных ресурсов [Селезнев и др., 2011]. Поэтому утилизация лежалых хвостов по сравнению с текущими усложняется и для разработки технологии утилизации необходимо учитывать изменения технологических свойств минералов. С учетом того, что свинцово-цинковые руды являются комплексными, так как с основными рудными минералами ассоциирована значительная часть ценных спутников цветных, редких благородных металлов (золото, серебро, кадмий, индий и другие) проблема доизвлечения свинца и цинка из исходной руды, текущих и лежалых хвостов приобретает особую значимость [Купеева, 2009]. В окислительных условиях, которые существуют на поверхности земли, в текущих хвостах происходят специфические геохимические процессы: окисление сульфидных минералов, гидролиз силикатов и алюмосиликатов, в результате которых, со временем, происходят изменения минерального состава и текущие хвосты переходят к стадии лежалых хвостов. Некоторые минералы хвостов обогащения в хвостохранилище превращаются во вторичные минералы: пирит и пирротин – в ярозит вследствие окисления, хлорит и альбит – в монтмориллонит вследствие гидролиза.

В хвостах, как основной окислитель, выступает молекулярный кислород. Проникая в породу из атмосферы, он вступает во взаимодействие и окисляет некоторые минералы, а именно пирит и пирротин. Кроме него, окислителями являются также Fe^{3+} и S^{6+} .

Подзона аэрации, где происходили процессы окисления, верхняя часть которой попадает в область воздействия атмосферного кислорода, углекислоты и дождевых вод. Рудные минералы этой подзоны претерпели сильное окисление, в результате чего образовались вторичные оксиды и гидроксиды железа. Растворы при разложении пирита обогащались сульфатами просачивались глубже, где происходило выщелачивание

сульфидов и вынос металлов высококислыми растворами-электролитами. Породы этой зоны весьма ожелезнены, окрашены в бурый цвет, обогащены окислами и гидроокислами железа. В зоне аэрации происходит как высвобождение тонкодисперсного золота из сульфидов, возникших в результате гидротермальных процессов, так и формирование его более крупных новообразованных частиц [Трухачев, 2011].

В результате геохимической миграции формируются ореолы загрязнения вблизи хвостохранилищ, карьеров и других объектов горнообогатительных комбинатов [Шерстюк, 2013].

Окисление сульфидов и поступление загрязнителей в природные воды усиливаются с увеличением размеров зоны аэрации [Макаров, 2008]. Основные компоненты представлены сульфатами, железом, алюминием, магнием (табл.1.7).

Таблица 1.7 – Гидрогеохимические поля золоторудных месторождений бассейна р. Индигирка

Месторождения	Химические элементы	Протяженность аномалий, км
Золоторудные (россыпи)	Au, As, Sb, Ag, Ga, Co, Pb, Cu, Hg, Tl, S	n-10·n км
Золото-сурьмяные	Sb, Au, As, Hg, Co, Ga, Pb, Ge, S	n-10·n км

После взаимодействия с водой содержание в породах кислоторастворимых, подвижных и водорастворимых форм тяжелых металлов может увеличиваться в 2-6 раз по сравнению с исходной концентрацией. Наиболее интенсивно это происходит в отходах, содержащих сульфидные минералы, что объясняется влиянием процессов сернокислого гидролиза на высвобождение этих элементов из связанного состояния и

образование большого количества геохимически активных соединений. В целом, для всех исследованных отходов после взаимодействия с водой отмечено увеличение содержания кислоторастворимых и водорастворимых форм тяжелых металлов, что отражает новообразование потенциально подвижных соединений [Бачурин, 2008]. Исследования [Чечель и др., 2009] отражают факты о формировании трех геохимических типов дренажных вод, два из которых развиты в зоне гипергенеза месторождений, характеризующихся повышенным содержанием сульфидов в рудах и положением в пределах горно-таежной ландшафтной зоны. Это сильноокислые и кислые сульфатные с повышенной минерализацией и аномально высокими содержаниями металлов и фтора воды, равновесные с кварцем и некоторыми сульфатами (Букука, Антонова Гора). Такие воды по своим физико-химическим характеристикам наиболее близки к кислому сульфатно-металлоносному геохимическому типу подземных вод. Воды второго типа развиты в пределах Букукинского и Белухинского месторождений. Их отличает слабокислая реакция среды, повышенные содержания металлов и фтора, насыщение относительно кварца, глинистых алюмосиликатов, флюорита и других минералов. Здесь, вероятнее всего, имеет место смешение вод двух геохимических типов – кремнистого (Ca–Mg–Na–K–Fe), развитого в ненарушенных условиях, и кислого сульфатно-металлоносного, формирующегося в зоне окисления сульфидной минерализации. В числе особенностей дренажных вод месторождений Кукульбейского рудного узла следует назвать их повышенную фтористость, результатом чего является равновесие вод с флюоритом. Наконец, в районе Спокойнинского месторождения развиты околонейтральные и щелочные с более высокой минерализацией дренажные воды, насыщенные относительно глинистых алюмосиликатных и карбонатных вторичных минералов. Эти воды можно отнести к типу щелочных и околонейтальных кремнистых

карбонатно-кальциевых вод. В пределах Учалинского месторождения выделены 4 типа техногенных вод: кислые подотвальные, щелочные дренажные, щелочные транзитно-аккумулятивные и околонейтральные аккумулятивные. Речные и подземные воды испытывают техногенную нагрузку в результате воздействия выше перечисленных техногенных вод [Шафигуллина и др., 2011]. В природном водотоке на расстоянии более 6 км от источника загрязнения воды (техногенные воды Учалинского ГОКа) все еще сохраняют вредные для окружающей среды свойства, что требует усиления природоохранных мероприятий [Шафигуллина, Носарева, 2011]. Аналогичная ситуация наблюдается и в природных водотоках на территории Албынского рудника р. Харга и р. Элькоган [Радомская и др., 2014]. Негативное влияние кислых дренажных вод на состояние поверхностных и подземных вод выявлено и в др. работах [Afriyie-Debrah C et. al., 2010; Santa, 2010].

Разработка медно-колчеданного месторождения на территории Башкирского Зауралья привела к хорошо выраженной и устойчивой техногенной метаморфизации вод р. Карагайлы по анионно-катионному составу и микроэлементному составу, приведшей к образованию сульфатно-магниевого типа солоноватых вод [Опекунов, Опекунова, 2013].

Условия, существующие на поверхности хвостохранилища в последнее время, способствуют формированию подвижных, легкорастворимых соединений свинца, цинка, меди [Смирнова и др., 2010]. Миграция вещества в условиях геотехногенеза происходит в тех же основных формах, что и в природных ландшафтах. В техносфере горнопромышленных комплексов она осуществляется по схеме: извлечение из недр переработки в промышленных технологических цепочках образование водоемов-хвостохранилищ минералого-геохимические преобразования отвальных хвостов с осаждением илов и миграцией химических элементов в водных растворах осаждение их на геохимических барьерах (в частности, перемычках и дамбах) выход на

ландшафт и участие в биологическом круговороте. В результате обогащения руд, образуются хвосты обогащения, содержащие в раскрытом, т.е. подготовленном для растворения и переноса в процессе водной миграции различные, в том числе токсичные химические элементы. Освоение даже одного месторождения полезного ископаемого сопровождается огромным перемещением атомов, их рассеиванием на большие расстояния и концентрированием на различного рода геохимических барьерах. А.И. Перельман отмечает, что в результате деятельности Джидинского ГОКа в Республике Бурятия был установлен геотехногенный поток молибдена, вольфрама, золота и других элементов длиной более 200 км, связанный в значительной степени с аварийными сбросами фабрики и периодическими размывами хвостохранилищ [Юргенсон, 2008].

В результате длительного хранения отходов производства происходит дифференциация вещества в объеме хвостохранилища. Рудные минералы при этом растворяются, ионы тяжелых металлов закрепляются с помощью адсорбции на глинистом материале либо образуют собственные минералы. Далее уже связанные и закрепленные элементы вновь вовлекаются в миграционные потоки, могут вымываться из хвостов. В результате многократного переотложения в объеме хвостохранилищ могут формироваться зоны выноса и зоны скопления полезных компонентов. Учитывая тот факт, что хвосты представляют собой продукт, прошедший предварительное измельчение, отходы горно-обогатительного комбината можно рассматривать в качестве удобного и рентабельного сырья для вторичной переработки.

Как было выше отмечено, отработка месторождений полезных ископаемых, ведение на них горных работ приводят к активизации физико-химических процессов, в результате которых образуются минеральные образования, интенсифицируются окислительные процессы, и осуществляется вынос за пределы месторождения продуктов окисления руд.

При окислении сульфидов и преобразовании их в сульфатные группы минералов происходит потеря энергии кристаллической решетки, значительно увеличивается растворимость и выщелачиваемость сульфатов [Грехнев, Расказов, 2016].

Содержания РЗЭ и их фракционирование существенно различается в природных речных водах, водах подверженных воздействию горнорудных предприятий и реках урбанизированных территорий. При этом существенное влияние на поведение РЗЭ их концентрацию, формы миграции оказывает рН вод [Чудаев и др., 2011, 2015]. В процессе формирования кислых сульфатных вод в зоне окисления происходит значительный вынос РЗЭ из водовмещающих пород и руд месторождения, что способствует образованию в водных средах аномально высоких концентраций РЗЭ в растворенных формах. Формирование зоны гипергенеза сопровождается не только выветриванием горных пород, приводящих к их деструкции, окислению и растворению минералов, а так же развитию процессов седиментогенеза и современного аутигенного минералообразования. Формирование этой зоны происходит под влиянием определенных природных и антропогенных факторов [Вах и др., 2013].

Вынос химических элементов из зоны окисления месторождений находится в прямой зависимости от количества атмосферных осадков, с увеличением нормы которых происходит возрастание химического стока и снижение концентрации компонентов вод, что является одним из проявления зональных факторов формирования вод.

Отсутствие в составе дренажных вод вольфрамовых месторождений Букуки, Белухи, Антоновой Горы главного рудного элемента вольфрама и его спутника молибдена объясняется миграционными свойствами этих компонентов. В кислых водах многие металлы мигрируют в форме простых катионов или сульфатных комплексов, тогда как миграция молибдена и

вольфрама, осуществляемая в виде анионных кислотных остатков, количество которых в этих условиях ограничено [Чечель, 2016].

Со временем под действием различных факторов гипергенеза благородные металлы могут переходить в подвижные формы и мигрировать как по толще хвостов, так и за пределы хвостохранилища. Особенно подвержены данному процессу массивные руды из-за неустойчивости основных слагающих их минералов, что наблюдается визуально - обломки этих руд покрываются корочкой гидроокислов железа, начинают шелушиться и рассыпаться [Селезнев и др., 2013]. Золото в гипогенных условиях может не только растворяться и рассеиваться, но и концентрироваться на многочисленных и разнообразных геохимических барьерах, одним из которых является сорбционный [Зырянова и др., 2012; Баева и др., 2013]. В сернокислом процессе золото и сопутствующие металлы интенсивно перераспределяются, мигрируя из одних горизонтов и накапливаясь в других, что контролируется, прежде всего, сульфидностью первичных руд, рН гипогенных растворов [Щербаков, 1976]. Золото из раствора может сорбироваться углеродсодержащими соединениями, глинами (группы каолинита), минералами породы (опалом, кварцем, псиломеланом, гематитом, гетитом, ярозитом, кальцитом), смитсонитом, малахитом, слюдами, пиритом и др. [Бочаров и др., 2007].

В результате в зоне влияния горных выработок и техногенных образований формируются обширные гидрогеохимические поля аномально кислых сульфатных вод, характеризующихся высокой концентрацией тяжелых металлов и других элементов, среди которых можно выделить две группы (табл. 1.8). Первую составляют халькофильные элементы самих окисляющихся сульфидов: Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, As, Mo, Se, Te. Ко второй группе относятся элементы, переходящие в агрессивные кислые воды из вмещающих пород: Al, Be, Si, Se, Ga, Nb, Li, Cs и др. [Абдрахманов и др., 2015].

Кислые рудничные и подотвальные воды активно растворяют многие вмещающие породы, включая алюмосиликаты. Например, хлорит разлагается с образованием каолинита, гидроксидов железа. При этом первоначально в растворе обнаруживаются высокие содержания кремниевой кислоты, алюминия, железа, магния:

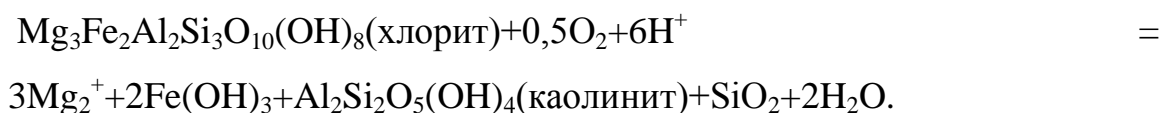


Таблица 1.8 – Химический состав подотвальных вод колчеданных месторождений

Компоненты, мг/л	Место отбора и номер пробы					
	Бурибай,23	Сибай,30	Сибай,31	Учалы,40	Учалы,41	Куль-Юрт-Тай
HCO_3^{-}	-	61,0	-	-	-	-
SO_4^{2-}	32143	1857	194048	19976	5102	44738
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
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	238	80,2	7,7	17,7	254	23,1
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	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
Ni	7,6	<0,01	6,65	0,7	0,57	1,15
Co	8,4	<0,01	22,5	2,66	1,12	5,92
Cd	1,8	0,01	40,5	0,62	0,58	0,062
pH	2,6	7,0	2,1	2,3	3,0	1,6

В результате процессов выветривания происходит накопление в растворе кальция, церия, элементов цериевой группы. Торий накапливается в твердых продуктах выветривания пород (табл.1.9). Одновременно с этим

происходит вынос из пород и концентрация в водах магния, иттрия, элементов иттриевой группы [Абдрахманов и др., 2015].

Таблица 1.9 – Редкие элементы в рудничных и подотвальных водах (мг/л) месторождения Куль-Юрт-Тау

Элемент	Южная часть отвала	Центральная часть отвала	Северная часть отвала	Карьер	Шурф
Li	0,2	0,4	0,09	0,03	0,3
Be	0,02	0,6	0,02	0,005	0,03
Sc	0,3	0,6	0,2	0,02	0,03
Ga	0,3	0,6	0,2	0,002	0,006
Ge	0,006	0,002	0,001	0,0003	0,003
Rb	0,009	0,05	0,003	0,002	0,002
Y	0,3	0,3	0,2	0,03	0,4
Mo	9,2	6,5	0,2	0,05	0,01
Te	0,2	0,5	0,01	0,008	0
Cs	0,002	0,003	0,0001	0,0002	0,0002
La	0,5	1,01	0,2	0,09	0,6
Ce	1,2	2,2	0,7	0,2	1,8
Pr	0,1	0,2	0,08	0,02	0,2
Er	0,04	0,03	0,03	0,006	0,09
Tm	0,005	0,005	0,005	0,0006	0,01
Yb	0,06	0,04	0,03	0,004	0,08
Lu	0,01	0,005	0,02	0,0005	0,01
Ta	0,002	0,006	0	0,0003	0,0004
Th	0,2	0,8	0,08	0,005	0,1
U	0,3	0,2	0,2	0,04	0,5

Сульфидная сера (MeS), наиболее активно участвующая в окислительных реакциях, является главным источником накопления [Табаксблат,2010] разных элементов в шахтных водах (Максимальные

содержания, мкг/дм³: La – 1914,73, Ce – 812, Sm – 149,86, Eu – 11,23, Tb – 3523,2, Yb – 481,11, Lu – 7,10).

Исследовано поведение редких земель в содовых озерах, установлено что основной формой нахождения РЗЭ в водах являются карбонатный $(LnCO_3)^+$ и оксигидроксидные LnO_2H , LnO^+ , $(LnO_2)^-$ комплексы, активность которых в ряду La→Lu изменяется в противоположных направлениях. Определено, что с повышением минерализации увеличивается преимущественно концентрация растворенных тяжелых РЗЭ. Превалирование в абсолютных значениях средних и тяжелых РЗЭ отмечается в водоемах с развитием бактериальных процессов. Геохимическим барьером для накопления в водах легких РЗЭ могут быть фторкарбонаты, степень насыщения по которым в водах содовых озер на несколько порядков выше произведений растворимости. В окислительной обстановке возможно формирование $Ce(OH)_4$, в озерах с восстановительной средой - $Ce(OH)_3$ [Борзенко, Замана, Зарубина, 2017)].

Распределение РЗЭ в техногенных водах Белухинского месторождения отличается выраженным цериевым минимумом, который объясняется удалением компонента из раствора в результате частичного окисления Ce^{3+} до малорастворимого Ce^{4+} и осаждения его совместно с гидроксидами Fe и Mn либо на глинистых частицах [Чечель и др., 2016]. Профили распределения содержаний средних значений РЗЭ в штольневом дренаже на Антоновой Горе и техногенных водах Спокойнинского месторождения характеризуются накоплением групп средних и тяжелых лантаноидов, что может свидетельствовать о возрастании их миграционных способностей в ряду La-Lu [Чечель, Замана, 2016]. Наличие ярко выраженной цериевой аномалии в пресных водах Приморья определяется химическими свойствами этого редкоземельного элемента, который в зоне гипергенеза меняет степень окисления с 3^+ на 4^+ , что способствует образованию малорастворимых форм и его быстрому удалению из состава растворов (табл.1.10).

Таблица 1.10 – Средние содержания редкоземельных элементов в водах редкометальных месторождений Восточного Забайкалья (мкг/л)

Элемент		Букука	Антонова Гора	Белуха	Спокойнинское
Легкие	La	64,8	1,50	1,30	0,058
	Ce	130	3,6	0,90	0,10
	Pr	12,9	0,38	0,22	0,012
	Nd	47,2	1,57	0,87	0,050
Средние	Sm	8,86	0,49	0,15	0,015
	Eu	2,38	0,13	0,034	0,0034
	Gd	9,49	0,62	0,15	0,019
	Tb	1,50	0,13	0,022	0,0039
	Dy	8,46	0,81	0,12	0,021
Тяжелые	Ho	1,45	0,15	0,022	0,0035
	Er	3,97	0,44	0,06	0,0097
	Tm	0,531	0,06	0,008	0,0014
	Yb	3,46	0,43	0,05	0,0090
	Lu	0,501	0,06	0,009	0,0014
Сумма РЗЭ		296	10,3	3,92	0,35

Присутствие значительного количества сульфидов в рудах Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений определило формирование преимущественно кислых и слабокислых дренажных вод SO_4 -Ca, F- SO_4 -Mg-Ca и HCO_3 - SO_4 -Ca состава. К особенностям техногенных вод этих месторождений следует отнести также значительный рост минерализации (до 2 г/л и более) и концентраций металлов, максимальные значения которых достигали: n-10n мг/л – Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Pb, Cd; 0, n мг/л – Ni, Co, Y, La, Ce, Nd, U [Чечель, 2016].

Одним из результатов деятельности предприятий по добыче и переработке полезных ископаемых является формирование техногенных образований, которые опасны для окружающей среды. Проблема хранения отходов ГОКов требует дальнейшего изучения и комплексного подхода для решения обозначенных задач. Эта проблема, поставленная в XX веке академиками Ферсманом А.Е., Мельниковым Н.В. [Мельников, 1987] и др. исследователями, получает развитие в настоящее время в направлении извлечения ценных компонентов из отходов производства, оцененных как техногенные месторождения. Наиболее радикальным способом предотвращения загрязнения окружающей среды является вторичное использование хвостов с извлечением из них рудных элементов, что приведет к сокращению их объема и уменьшит негативную экологическую нагрузку на окружающую среду. Поиск возможных способов хранения техногенных ресурсов требует изучения процессов, протекающих в толще песков хвостов переработки руд.

Сульфидсодержащие отходы обогащения относятся к числу наиболее экологически опасных. Они оказывают неблагоприятное воздействие на природу вследствие отчуждения земель под хранение, нарушения гидрологического и гидрогеологического режима, являются источниками вторичного загрязнения воздушного бассейна и открытых водоемов пылью, содержат флотореагенты и минералы, которые могут переходить в растворимые токсичные соединения. В процессе хранения отходов происходит окисление сульфидных минералов с образованием серной кислоты (Acid mine drainage) и сульфатов железа и цветных металлов. При использовании в качестве материала выщелачиваемого слоя отвальных медно-никелевых руд их дробят, классифицируют и укладывают послойно от крупных классов внизу к более мелким классам сверху. Если в качестве некондиционного медно-никелевого рудного материала выщелачиваемого слоя используют хвосты обогащения медно-никелевых руд, их

предварительно гранулируют до крупности гранул 1-3 см. При этом предпочтительно использовать фракции хвостов обогащения медно-никелевых руд +0.063 мм. Перед приготовлением гранул хвосты обогащения медно-никелевых руд доизмельчают до крупности -0.040 мм для лучшего раскрытия сульфидных зерен [Борисков, 2014].

Производственный цикл выщелачивания сульфидного сырья с максимальным использованием природных факторов и отходов разработки сульфидных руд включает, в основном, сбор и переработку жидкой руды, с извлечением растворенных металлов из продуктивных растворов в селективные концентраты гидрометаллургическим методом: например, медь осаждается из раствора железным скрапом, цинк – гидросульфидом натрия, железо – повышением рН до 4 – 5 или экстракцией и ионной флотацией [Смирнова, 2012].

Одной из областей применения сульфидных хвостов переработки руд является использование их в качестве закладочной смеси. Окисленные хвосты кор выветривания складированы в специальные хвостохранилища по причине концентрации в них высокого содержания благородных металлов. Временная консервация таких хвостов не вызывает существенного изменения их минерального состава, и они могут быть переработаны будущими поколениями.

Сопутствующие полезные компоненты вольфрамовых руд, кроме флюорита, концентрировались в сульфидном промпродукте, который в насыпном хранилище складировался в специальном отвале. Насыпное хвостохранилище сложено несцементированным плохо отсортированным песком, состоящим из угловатых обломков кварца и полевых шпатов, темноцветов, мусковита, флюорита, гюбнерита (0,06 – 0,14 %), шеелита (0,04-0,12 %), пирита (3 %), сфалерита (0,11-0,15 %), галенита (0,09-0,10 %), блеклых руд (до 0,11 %), халькопирита (до 0,10 %), молибденита (до 0,09 %), сульфосолей висмута (знаки). Намывное хвостохранилище имеет в плане

форму равностороннего треугольника, основанием которого служит насыпная плотина, имеющая высоту около 22 м, протяженность – 950 м. Протяженность гидроотвала по заполненной долине составляет 1780 м. Особый интерес представляет наличие в обогащенных сульфидами участках хранилища золота, количество которого прямо коррелирует с содержанием в песках сульфидной серы [Перельман, 1989]. Установлено, что существует тенденция увеличения со временем в поверхностном слое песков этого хвостохранилища подвижных форм таких тяжелых металлов, как свинец, цинк и медь.

В настоящее время хвостовые хозяйства рассматриваются как новый тип рудных объектов - техногенные месторождения. В ряде стран уже осуществляется их вторичная переработка, которая рентабельна вследствие того, что огромные массы пород уже извлечены из недр, а также за счет измельченности и более выдержанного минерального состава пульпы. Техногенные месторождения золота, помимо доизвлечения основного полезного компонента, могут являться ценным источником попутных элементов, которые в начальный период добычи руд по тем или иным причинам не извлекались.

Одним из перспективных методов защиты и очистки природных водоемов и стоков от загрязнения является применение геохимических барьеров [Перельман, 1972]. Техногенные геохимические барьеры могут специально создаваться для решения различных задач, таких как охрана окружающей среды, обогащение полезных ископаемых, инженерная защита территории и т.д. Такие барьеры предлагается называть искусственными [Максимович и др., 2008]. С целью очистки сточных и природных вод разрабатываются технологии применения искусственных барьеров. В качестве материалов, используемых для создания барьеров, применяются различные материалы и вещества в зависимости от специфики барьеров

[Chanturiya et al., 2011; Паныч и др., 2015 Слободянюк и др., 2016].

Предложена схема очистки шахтных вод с использованием карбонатного барьера. Минерализация воды до нейтрализации составляла 801-867 мг/л, водородный показатель – 2,8-2,9. Содержание сульфатов превышало ПДК в 1,2 раза, железа – в 326-372 раза, алюминия в 37 раз. В результате нейтрализации произошло повышение рН до 6,4-7,0, содержание железа и алюминия понизилось до ПДК [Максимович, Хайрулина, 2011].

Геохимические карбонатные барьеры могут быть организованы в виде пассивных очистных систем непосредственно в местах складирования. Долговременная эксплуатация позволяет получать продукты осаждения с высокой концентрацией тяжелых цветных металлов (до нескольких десятков процентов). Отработанный материал барьера заменяется свежими карбонатсодержащими породами и может быть переработан на действующих металлургических предприятиях, без внесения существенных изменений в технологию по пиро- или гидрометаллургическим схемам [Найманбаев и др., 2013]. При изучении геохимических барьеров большое значение придается роли процессов, приводящих к концентрации элементов, что обусловлено особенностями миграционной среды.

В зоне окисления сульфидной минерализации формируются воды близкие к кислому сульфатно-металлоносному геохимическому типу подземных вод. При взаимодействии вод с рудной минерализацией в раствор поступают широкий спектр химических элементов, включая благородные металлы, рудные элементы, редкоземельные элементы.

Горно-промышленное производство наряду с формированием естественных геохимических аномалий, обусловленных рудной

минерализацией, приводит к интенсивному выветриванию вмещающих горных пород, изменению химического типа природных вод. Особенности формирования минерализации отражаются в составе ингредиентов природных вод, фиксирующихся в повышенных количествах, среди которых содержания сульфата, фтора, цинка, алюминия, стронция, кремния, редких земель, золота.

ГЛАВА 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика исследования по диссертационной работе включала в себя сбор, обработку и анализ опубликованных и фондовых материалов по заявленной теме; полевые исследования и лабораторные экспериментальные исследования.

2.1. Полевые исследования

Проведенные полевые исследования включали в себя маршрутные наблюдения с покомпонентным описанием природной среды и ландшафтов в целом, состояния наземных и водных экосистем, источников и признаков загрязнения; опробование и оценка загрязненности поверхностных и источников подземных вод; полевые химико-аналитические исследования.

Обследование территории проводилось полевыми маршрутами по профилям, заложенным вдоль долин ручьев и в крест их простираения.

Исследование уровня залегания и отбор проб для проведения химического анализа подземных вод проведено путем бурения скважин.

Опробование водных объектов и пробоподготовка для анализа производились в соответствии с требованиями государственных стандартов ГОСТ 8.556-91, ГОСТ р 8.563-96, ГОСТ Р 51592-2000. На месте отбора вода фильтровалась через мембранный фильтр «Сынпор» № 8. Пробы воды консервировались для определения микрокомпонентного состава и азотсодержащих компонентов путем добавления азотной кислоты и хлороформа, соответственно (ГОСТ Р 51232-98; СанПиН 2.1.4.1074-01). При отборе проб воды одновременно определялись физико-химические параметры вод, такие как рН, температура, газовый состав (ПНД Ф 14.1: 2:3:4.121-97).

В отобранных пробах поверхностных и подземных вод в лаборатории гидрогеологии и геоэкологии (Свидетельство о состоянии измерений в

лаборатории от 27 ноября 2014 г № 49: Текс. прил.) были проведены определения жесткости (ГОСТ Р 52029-2003; ГОСТ Р 52407-2005) и макрокомпонентного состава: общего железа (ГОСТ 4011-72), нитратов и аммиака (ГОСТ 18826-73, ГОСТ 4192-82), кальция и магния (ГОСТ 23268.5-78), карбонатов и гидрокарбонатов (ГОСТ Р 52963-2008), сульфатов (ГОСТ Р 52964-2008), хлоридов (ГОСТ 18190-72), нефтепродуктов (ПНД Ф 14.1:2.62-96).

Определение элементного состава вод на микрокомпоненты выполнялось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ISP-MS «Элемент» (Германия). При проведении анализа и определении метрологических характеристик результатов руководствовались отраслевой методикой III категории точности (Методика № 480-X), разработанной Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» и утвержденной Научным советом по аналитическим методам в 2002 году (актуализирована в 2010 г.).

В настоящее время на территории, прилегающей к бывшим обогатительным фабрикам и г. Закаменск, для которого Джидинский вольфрам-молибденовый комбинат был градообразующим предприятием, расположены массивы отходов обогатительного производства. Общая масса техногенных песков составляет более 40 млн. т. Эти образования, так же как рудничные воды, стали основными источниками загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и другими токсичными элементами. Нами при проведении полевых работ изучался pH водных вытяжек. Процедура измерения pH водных вытяжек состояла из следующих операций: 50 г песка помещали в емкость, затем к полученной навеске добавляли 100 мл дистиллированной воды и в течение 5 минут раствор тщательно перемешивался. На основании проведенных измерений выбрано 4 участка с наиболее кислой средой, откуда отобраны пробы песка весом по 30 кг для

проведения лабораторных испытаний. В отобранных пробах проведено детальное изучение минерального состава техногенных песков, а также получение сульфидного концентрата, который в дальнейшем использовался для разделения на монофракции сульфидов. Эти пески были использованы для проведения лабораторных экспериментов.

Наблюдения минерального состава исходных песков и отмытых сульфидов выполнены под бинокляром и на электронном сканирующем микроскопе LEO-1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350. Полученные аналитических данные, получены с учетом поправок на матричные эффекты и позволили рассчитывать спектральный фон, в том числе и при анализе образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы [Канакин, 2013].

2.2. Лабораторные исследования процессов, протекающих в толще песков хвостов переработки руд

Проведено несколько серий экспериментов по вымыванию растворенного вещества из поровых вод и взаимодействию кислых вод с известняком.

В экспериментах использовались пески из хвостохранилища намывного типа Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, которые хранились более 40 лет и пески из хвостохранилища Бом-Горхонского ГОКа, которые хранились около 30 лет.

В качестве нейтрализатора в работе был выбран известняк месторождения Зун-Нарын, который располагается вблизи Джитинского техногенного месторождения. Нейтрализующий материал был издроблен и просеян через сита с отбором фракций 0,1-0,5 мм, 1-3 мм и др. Проведен силикатный анализ известняка и анализ содержания микроэлементов, включая редкоземельные металлы и благородные металлы.

В первой серии экспериментов была собрана установка, представленная на рис. 2. 1.



Рис.2.1 Установка, предназначенная для проведения экспериментов по исследованию взаимодействия кислых вод с известняком: 1 - контейнер размером 420x320x165. 2 – сливной кран

Экспериментальная установка представляет собой контейнер размером 420x320x165 с отводящим краном. Загрузку из песка и известняка помещали в контейнер двумя способами. При проведении экспериментов первым способом, 5% (по массе) известняка равномерно распределяли по всей толщe песка; второй способ распределения известняка предполагал его размещение в нижней части толщe песка в виде слоя. Схема размещения загрузки представлена на рис. 2.2. Толщина слоя известняка составляла 2 см, песка – 6 см. Для выявления нейтрализующего эффекта известняка и снижения в результате этого миграционной способности элементов один контейнер заполнялся только песком.



Рис.2.2. Способы загрузки контейнеров: А – только песок; Б – сверху песок, в середине слой известняка, внизу слой песка; В – к песку добавлена крошка известняка в количестве 5% по объему, равномерно распределенная по всему объему; Г – сверху песок, внизу слой известняка; Г – положение контейнера на горизонтальной поверхности (один край по длине приподнят на 1 см).

Через сформированную таким образом толщу пропусклась дистиллированная вода путем распыления сверху на поверхность песков. Вода фильтровалась через пески и известняк, стекала по дну контейнера к наклоненному краю и выводилась через краник в принимающий сосуд, откуда отбирались пробы для проведения анализа. Вода пропусклась порциями по 100 мл. Общий объем дистиллированной воды, пропущенной через загрузку составлял 8100 мл в каждом эксперименте.

Содержание сульфатных ионов определено турбидиметрическим методом. Для изучения микроэлементного состава фильтрующихся растворов использовался атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой. Для изучения образовавшихся в процессе эксперимента минералов под бинокуляром отбирались измененные зерна

известняка и тонкая фракция рыхлых новообразований, которая накапливалась на дне контейнера и в слое известняка.

В процессе проведения экспериментов выявились недостатки этой экспериментальной установки, которые были связаны в основном с тем, что в слой известняка, располагающийся на дне контейнера, из толщи песков током текущей воды вымывались частицы породообразующих и рудных минералов. В силу этого химический и минералогический анализ новообразований не давал достоверной информации о накоплении в них компонентов путем высаживания из растворов.

Поэтому при проведении второй серии экспериментов для изучения процессов, протекающих при взаимодействии кислых вод с нейтрализующими реагентами и адсорбентами, нами модернизирована экспериментальная установка (рис. 2.3.).

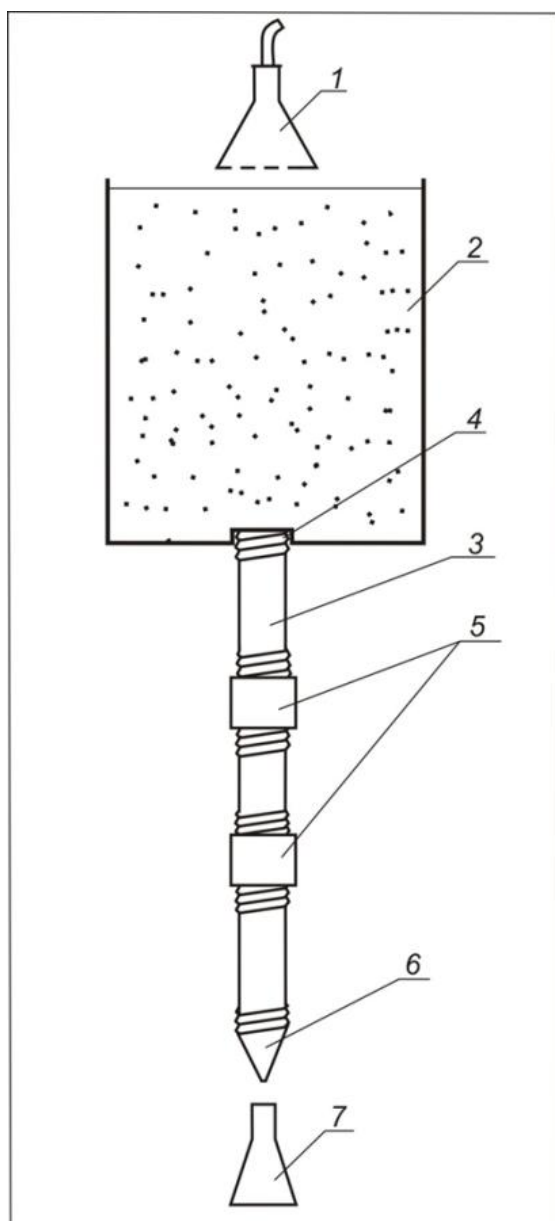


Рис. 2.3. Экспериментальная установка: 1 – распылитель дистиллированной воды; 2 - емкость объемом 12 л, где помещается песок; 3 – звено трубки, где размещается реагент; 4 – резьбовое крепление трубки с емкостью; 5 – соединительная муфта; 6 – наконечник; 7 – принимающий сосуд.

Установка представляет собой емкость объемом 12л, в нижней части которой имеется отверстие с патрубком. На патрубок крепится трубка с

внутренним диаметром 12 мм. Трубка собирается из отдельных звеньев длиной 20 см.

В емкость помещается песок из хвостохранилища. В трубке размещаются нейтрализующий реагент и адсорбенты для концентрирования химических элементов из раствора.

Емкость и трубка разделены стекловатой, которая препятствует перемещению твердого материала током воды из емкости в трубку.

При проведении экспериментов дистиллированная вода распыляется на поверхность песка, просачивается через всю толщу, растворяет подготовленные к миграции химические элементы и соединения, затем через отверстие попадает в трубку, где растворенные вещества реагируют с реагентом и адсорбентом.

Для смачивания всей толщи песка в емкости потребовалось 2500 мл воды. Вода на поверхность песка распылялась порциями по 100 мл, после насыщения пор водой, вода стала поступать в реакционную трубку, из которой производился отбор проб для определения pH и концентрации микроэлементов в растворе. Всего было пропущено в каждом эксперименте по 3600 мл воды, отобрано по 11 проб воды.

Параллельно проводились серии опытов по выщелачиванию благородных металлов из песка. В качестве материалов использовали пески хвостов переработки Джидинского вольфрамо-молибденового комбината и месторождения Бом-Горхон. В колонку высотой 18 см и диаметром 6 см помещали песок массой 500 г (рис.2.4.). Через сформированную таким образом толщу пропущено 650 мл дистиллированной воды.

Объем полученного фильтрата составило 500 мл. В полученных растворах определено содержание редкоземельных элементов, золота, серебра, платины, палладия.



Рис.2.4. Колонка высотой 18 см, диаметром 6 см, где песок, $m=500\text{г}$.

В третьей серии экспериментов по исследованию взаимодействия кислых вод с известняком в лабораторную экспериментальную установку внесены изменения, которые заключались в удлинении трубки с нейтрализующим известняком. Внесенные изменения были связаны с тем, что кислые воды при движении по трубке слабо нейтрализовались. В этой серии экспериментов трубка собиралась из отдельных звеньев и достигала длины до 80 см. В трубке размещался нейтрализующий реагент - известняк фракции 1-0,5мм и <0,5мм, в котором концентрировались химические элементы из раствора. Это позволило поднять рН растворов до 5,3. Емкость и трубка разделялась стекловатой, которая препятствовала перемещению твердого материала током воды из емкости в трубку.

Проведено ряд экспериментов с добавлением песка двух видов: 1) пески хвостов переработки Джидинского вольфрам-молибденового комбината; 2) пески хвостов переработки месторождения Бом-Горхон.

При проведении экспериментов для смачивания всей толщи песка в емкости потребовалось 2500 мл воды в каждом опыте. Вода на поверхность песка распылялась порциями по 150 мл, после насыщения пор водой, вода стала поступать в реакционную трубку, из которой производился отбор проб для определения рН и концентрации микроэлементов в растворе. Фильтрация протекала медленно. Было пропущено в каждом эксперименте по 3400 мл воды, всего отобрано 4 пробы. Максимальный рН достигнут 5,33. Отобраны пробы известняка для анализа содержания в них редких земель и благородных металлов.

Полученные экспериментальные данные во второй и третьей сериях экспериментов позволяют понять поведение компонентов выпадающих из растворов при различных значениях рН.

Для изучения образовавшихся в процессе эксперимента минералов под биноклем отбирались измененные зерна известняка и тонкая фракция рыхлых новообразований (рис. 2.5.).

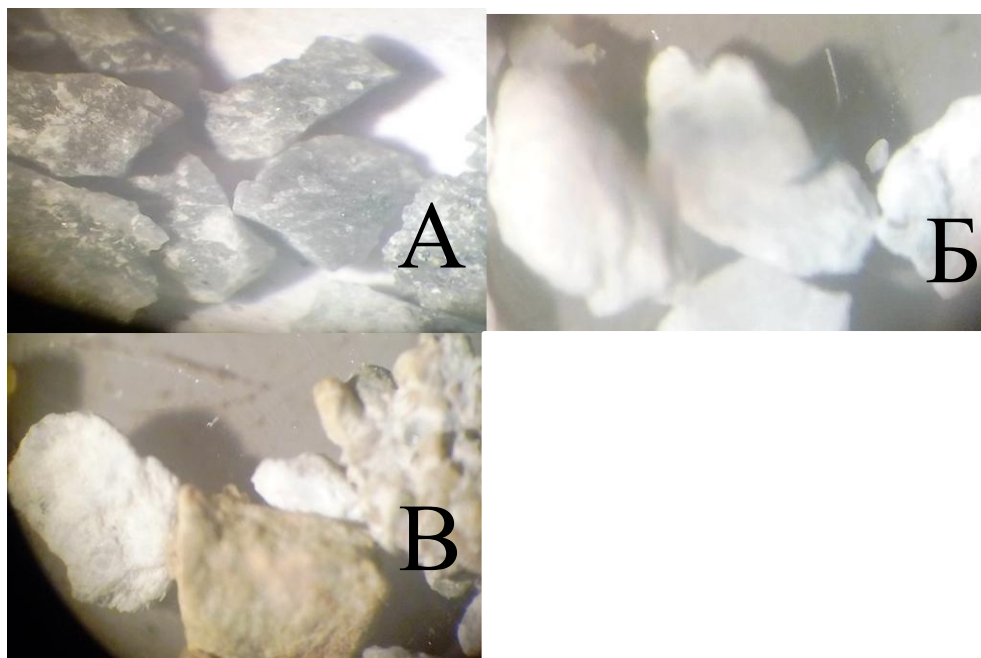


Рис. 2.5. Микрофотографии известняка, используемого в эксперименте. А – исходный известняк; Б – видоизмененный известняк, который

располагался в экспериментальной установке в виде слоя; В – видоизмененный известняк – располагался в виде смеси.

Для определения микроэлементного состава растворов использовался атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС). Для изучения образовавшихся в процессе эксперимента минералов под биноклем отбирались измененные зерна известняка и тонкая фракция рыхлых новообразований, которая накапливалась на дне контейнера и в слое известняка.

Выполнен ряд определений в растворах, и в таких материалах, как песок, известняк, уголь, кек:

- атомно-абсорбционное определение микропримесей;
- благородные металлы определением методом сорбционно-атомно-эмиссионного анализа;
- элементный состав атомно-эмиссионным спектральным методом.

Методами силикатного анализа определен состав песков и добавок, используемых в эксперименте. Для определения элементного состава растворов использован прибор атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima-2000 DV с приставкой Autosampler AS 93 plus (автодозатор), которая позволяет полностью автоматизировать процесс ввода. Состав твердых материалов определен с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра PinAAcle 900F, спектрофотометра Юнико 1201, иономера Анион-4100, анализатора эмиссионных спектров «МАЭС». Применяемые методы исследования компонентного состава материалов характеризуются такими преимуществами, как хорошая воспроизводимость результатов, широкий линейный диапазон определяемых концентраций.

Качественный анализ проводился с помощью электронного сканирующего микроскопа LEO 1430VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments,

Великобритания). Образцы были смонтированы на двухстороннем скотче на стеклянной подложке для исследования в режиме VP вакуумной системы микроскопа. При этом в области электронной пушки создавался высокий вакуум ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} мм рт. ст.), а в камере образцов форвакуум ($\sim 10^{-2}$ – 3 мм рт. ст.). Ошибка анализа на сумму составляла 2-4 масс. %. После взаимодействия кислых поровых вод с реагентом так же были образцы известняка подготовлены к количественному анализу. Так же для изучения минерального состава были подготовлены искусственные аншлифы. Все испытания выполнены в лабораториях ГИН СО РАН. Отобранные образцы известняка после обработки его кислыми растворами исследовались с помощью рентгенофазового анализа в лаборатории оксидных систем БИП СО РАН. Рентгеновская дифрактометрия является неразрушающим методом анализа веществ в твердом, порошковом или кристаллическом виде: металлов, минералов, синтетических материалов, полимеров, катализаторов, фармацевтических продуктов, тонких пленок и слоев керамики.

Геометрия дифракционной системы отражения — по Брегг-Брентано или параллельно-лучевая (зеркало Gubel 60 мм). Прибор оснащен позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1.

Программная обработка дифрактограмм и наличие банка данных ICDD позволяют идентифицировать до 150 000 известных неорганических и органических веществ и определять до 10 составляющих компонентов в смеси. Предел обнаружения равен 1% по массе. Технические характеристики прибора: источник питания (напряжение/ток) – 50 kV/60 mA; рентгеновское излучение – Cu Ka, монохроматор вторичный – графитовый; угловая точность — максимально допустимое расхождение $\pm 0,01$, чувствительность прибора — макс. допустимое расхождение интенсивности $\pm 10\%$; разрешающая способность прибора (анод Cu) — максимально допустимое FWHM (полная ширина на уровне половины от максимума) отклонение $\pm 10\%$.

ГЛАВА 3

ПОДЗЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ В РАЙОНАХ РАЗРАБОТКИ ВОЛЬФРАМ-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

При разработке рудных месторождений горные породы после извлечения полезных компонентов складировются для длительного хранения. В настоящее время в Российской Федерации, так или иначе, переходят в отходы 90 – 99% извлекаемых из недр пород [Мелентьев и др., 2007]. Твердые отходы делятся на две группы: отходы добычи – вскрышные породы и отходы переработки – хвосты. Оба вида отходов содержат в своем составе неустойчивые в экзогенных условиях минералы. Горные породы отходов издроблены в технологическом процессе, оставшаяся рудная минерализация доступна воздействию воды, кислорода и др. агентов выветривания. Жидкие отходы представлены двумя типами: шахтными (рудничными) водами и сточными водами обогатительных фабрик. Эти виды жидких отходов могут различаться степенью взаимодействия воды с горными породами. Газообразные отходы связаны с выбросами при проведении взрывных работ, работой техники, пылении при транспортировке руды, развеивании отходов добычи и переработки при хранении, выделении газов при разложении рудной минерализации, испарении жидких отходов. Все виды отходов активно взаимодействуют с окружающей средой, многие компоненты, находящиеся в их составе, переходят в легкоподвижные формы нахождения, которые загрязняют почву, растительность, атмосферу, поверхностные и подземные воды окружающих территорий [Михайленко, Бочаров, 2008; Вигдорович, 2010; Корельский, 2011; Шемет и др., 2012].

В отходах горнодобывающего производства присутствуют различные породообразующие и рудные минералы. Все отходы извлечены из мест их природного залегания, раздроблены, вследствие чего в них активизированы

процессы физического и химического выветривания. Твердые, жидкие и газообразные продукты выветривания обладают повышенной миграционной способностью. Вследствие этого вокруг мест хранения формируются ореолы и потоки рассеяния токсичных химических элементов изначально находящихся в отходах добычи и переработки руд. Размеры ореолов зависят от многих факторов, среди которых наибольшее значение имеют состав руд и вмещающих пород, природно-климатические условия, технологии извлечения и переработки руд.

3.1. Джидинская природно-техногенная система

Джидинское рудное поле характеризуется высокой концентрацией оруденения на сравнительно небольшой площади. Оно включает в себя коренные промышленные месторождения: Первомайское штокверковое молибденовое, Холтосонское вольфрамовое жильное, Инкурское штокверковое вольфрамовое. Рудная минерализация связывается с юрской полифазной гуджирской интрузией, представленной на поверхности многочисленными дайками кислого состава, и первомайским штоком гранит-порфиров. Оруденение сформировалось в несколько этапов. Каждому этапу гидротермальной деятельности предшествовала дегазация расплавов, протекавшая в условиях высокого флюидного давления. На флангах рудного поля имеются коренные проявления золота, вольфрамовые штокверки и скарново-шеелитовые метасоматические залежи. В падях, стекающих с водоразделов, на которых расположены коренные месторождения, находятся золотые и вольфрамовые россыпи: Гуджирка, Инкур, Малый Холтосон, Александровская, Ивановская, Мырген-Шено, Модонкуль, Нарын и др.

Джидинский вольфрамомолибденовый комбинат был создан в 1934 г. В первые годы его производственная деятельность основывалась на отработке золото-вольфрамовых россыпей по ручьям Гуджирка, Ивановский и др. С

1939 г. начали действовать подземный вольфрамовый рудник Холтосон и обогатительная фабрика. В 1941 г. начали работать Первомайский молибденовый карьер и фабрика по обогащению молибденовой руды. С 1973 г. начали работать Инкурский вольфрамовый карьер и обогатительная фабрика. В настоящее время на территории, прилегающей к бывшим обогатительным фабрикам и г. Закаменск, для которого Джидинский вольфрамомолибденовый комбинат был градообразующим предприятием, расположены массивы техногенных песков – отходов обогатительного производства, общая масса которых составляет более 40 млн. т. Вольфрамовые руды перерабатывались по флотогравитационной схеме. Извлечение WO_3 в концентрат составляло в ранние годы 52,3–76,7 %. Сопутствующие полезные компоненты, кроме флюорита, концентрировались в сульфидном промпродукте, который складировался вместе с сульфидным продуктом молибденовой фабрики в спецхранилище. С 1980 г. бедные сульфидно-вольфрамовые руды Инкурского штокверка перерабатывались совместно с более богатыми жильными рудами Холтосона [Ананин, 1999]. Сульфидный продукт, отделявшийся при доводке вольфрамового концентрата, содержащий сопутствующие полезные компоненты, при этом смешивался с хвостами.

За время работы комбината создано два хвостохранилища. Первое – насыпное, сформировано самотечным методом, непосредственно примыкает к промплощадке обогатительных фабрик и к городской застройке г. Закаменск. В юго-восточной его части до 2008 г. находился спецотвал сульфидного промпродукта. Заполнение хвостохранилища производилось с 1939 по 1972 г. Хвостохранилище, называемое также Джидинским месторождением лежалых техногенных песков, представляет собой линзовидную залежь площадь 660×300 м, средней мощностью 10,6 м [Ходанович, 1999]. Второе хвостохранилище – гидроотвал – расположено в устье рч. Барун-Нарын, впадающего в р. Модонкуль. Заполнение его начато в

1958 г, прекращено в 1998 г (рис.3.1.) В 2002 г. отходы обогащения Джидинского комбината приобрело в собственность ООО «Закаменск». В 2008 г. начаты опытные работы по вторичной переработке хвостов. Построена минифабрика, организовано новое хвостохранилище в пади Зун-Нарын.



Рис. 3.1. Космоснимок намывного хвостохранилища пади Барун-Нарын с точками отбора проб песков и воды, использовавшихся в лабораторных экспериментах: 1, 2 – пески из нижних горизонтов, 3 – пески с поверхности массива, 4 – пески возле загрузочного бункера обогатительной фабрики, 5 – пески с поверхности хвостохранилища после вторичной переработки на обогатительной фабрике, 6 – вода из пруда накопителя, используемая в

технологических процессах, 7 – вода из ручья Зун-Нарын, ниже оградительной дамбы хвостохранилища.

Хвостохранилище имеет в плане форму равностороннего треугольника, основанием которого служила насыпная плотина. Протяженность гидроотвала вверх по долине рч. Барун-Нарын – 1700 м.

Особенностью геологического строения этой территории является приуроченность к границе двух региональных геологических структур, представленных карбонатно-терригенными толщами нижнего палеозоя Джидинского синклинория и интрузивами гранитоидов Модонкульского массива. Граница между ними приурочена к днищу долины рч. Барун-Нарын. Вдоль нее развиты породы, характерные для крупных региональных долгоживущих разломов – пластины пород ультраосновного состава, мелкие тела гранитоидов расположенные среди интенсивно смятых и рассланцованных осадочно-вулканогенных пород.

По минеральному составу пески представлены кварцевыми песчаниками. Кварц и полевой шпат от общей массы составляет 80 - 90%, с примесью зерен пирита 5-15% гюбнерита и шеелита WO_3 до 5%, на долю темноцветов приходится 1%. Среди темноцветов присутствуют амфибол, эпидот, флюорит, апатит. Хвосты представляют собой измельченную массу, что делает возможным их вторичную переработку. Накопленные пески за длительный срок их складирования (более 60 лет, учитывая время функционирования ГОКа и период после консервации по настоящее время) подверглись значительной эрозии. Основными процессами при этом являются ветровой разнос, охватывающий наиболее обширную территорию; плоскостной смыв и линейная эрозия, особенно интенсивные в весенние и летние паводки; аллювиальный снос р. Модонкуль переотложенного материала; антропогенное рассеяние, заключающееся в эпизодическом использовании песков для отсыпки дорог, детских площадок, в строительстве и др. В результате сформированы широкие ореолы загрязнения. В

хвостохранилище в настоящее время накапливаются атмосферные осадки и поверхностные воды рч. Барун-Нарын.

Фильтруясь через толщу отходов, эти воды загрязняются токсичными веществами, входящими в состав хвостов обогащения молибденовых и вольфрамовых руд, и выносятся через многочисленные мелкие ручейки, протекающие через дамбу хвостохранилища. Часть этих водных источников, соединяясь, образует ручей, впадающий в р. Модонкуль. Частично воды инфильтруются в рыхлые отложения долины.

Сформировавшаяся природно-техногенная система занимает площадь более 100 км². В нее входят отвалы вскрышных пород, хвосты переработки руд, территория обогатительной фабрики, разведочные штольни из которых изливаются рудничные воды, территория занятая аварийными сбросами с фабрики и хвостохранилища. Техногенная система располагается в бассейне рек Модонкуль и Мергеншено, которые впадают в реку Джида (рис.3.2.).

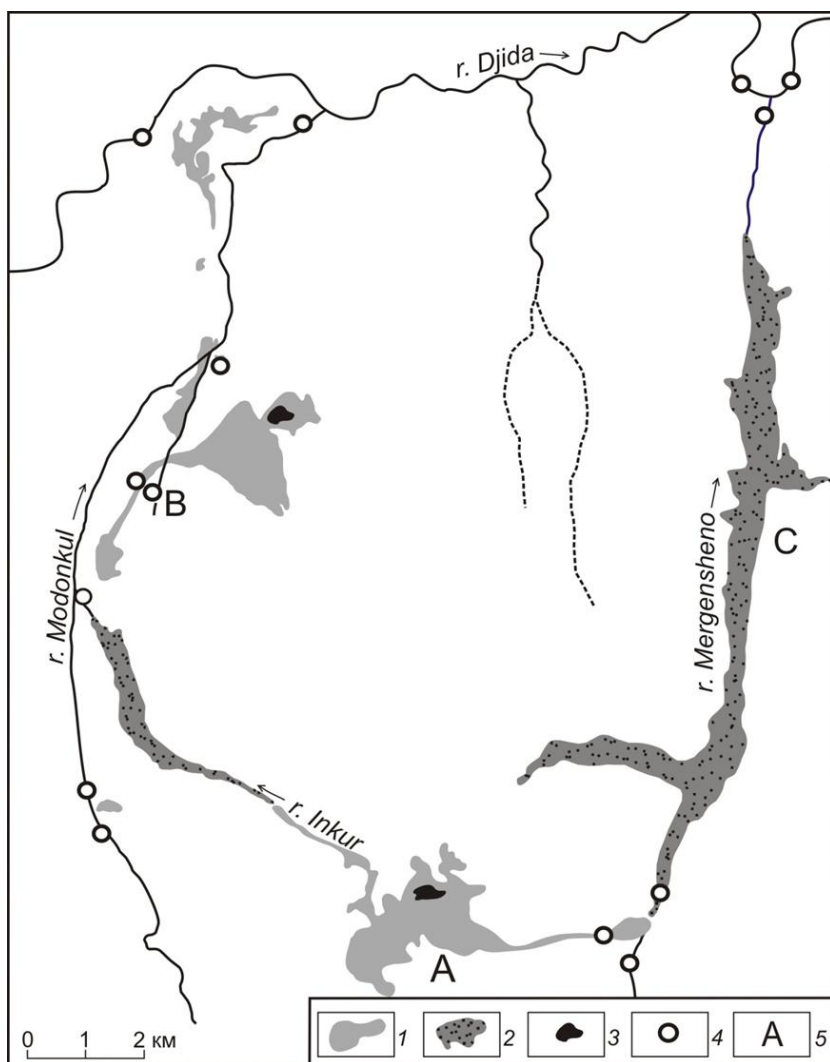


Рис.3.2. Схема размещения Джидинской природно-техногенной системы. Условные обозначения: 1. Отходы Джидинского ГОКа. 2 – отходы добычи россыпей золота. 3 – техногенные водоемы. 4 – места отбора проб воды. 5 – места расположения отходов добычи (А), переработки (В), промывки россыпей (С).

Долина реки Джида имеет корытообразный ассиметричный поперечный профиль. Ширина долины в устье реки Модонкуль около 1800 м. Перепад высот долины р. Джиды на этом участке составляет 40 м, уклон – 0,002. Долина р. Модонкуль имеет симметричный корытообразный поперечный профиль с максимальной шириной в устье – 1300 м. В верховье выше городского водозабора сток речки сильно зависит от сезона года, зимой

он составляет несколько литров в секунду, летом в паводки может достигать нескольких десятков кубических метров в секунду. Днище долины р. Модонкуль в черте города имеет, в основном, четкие тыловые закраины с горными склонами различной крутизны. Только в устьевых частях боковых притоков (ручьи Инкур, Зун- и Барун-Нарын) закраины перекрыты аккумулятивными увалами (конусами выноса) высотой до 20-30 м над урезом реки. Пойма шириной 0,1-0,2 км заболочена и преобразована антропогенными процессами (изрыта, нарушен почвенно-растительный покров). Тыловая часть поймы на отрезке ниже устья руч. Инкур до устья руч. Барун-Нарын укреплена дамбовыми сооружениями для защиты от наводнений. Ниже устья руч. Барун-Нарын пойма с примыкающей пойменной террасой высотой 2-3 м перекрыта техногенными наносами, которые поступали сюда по канаве аварийных сбросов от обогатительной фабрики. Часть наносов в паводки уносилась водой дальше вниз по течению реки и в ее устьевой части сформировался конус выноса техногенных песков. Другая часть наносов отодвигалась от русла в стороны бульдозерами, вследствие чего образовались холмистые гряды высотой до 4-6 м.

Мощность рыхлых отложений в долине р. Модонкуль достигает 60-80 м. Отложения представлены галечником, валунами с песком и суглинком мощностью до 54 м в южной части г. Закаменска и трехчленной толщей на участке, расположенном ниже по течению.

Четкие тыловые закраины, большая мощность долинных отложений, наложенный террасовый комплекс и другие признаки свидетельствуют, что долина р. Модонкуль в нижнем течении является долиной-грабенем. Грабен приурочен к блокам отстающего поднятия на фоне приподнятых и поднятых блоков. Водораздельные склоны, особенно в нижней их части, представляют собой межблоковые поверхности.

Тектонические склоны в районе города при современных климатических условиях подпадают под влияние инсоляционных процессов.

Склоны западной и восточной экспозиции освещены примерно одинаково, но первые получают больше тепла, поэтому они более сухие и на них преобладают процессы ускоренного делювиального сноса рыхлых образований. В то же время на менее теплых склонах северной и восточной экспозиции широко распространены делювиально-солифлюкционные образования и лучше проявлен почвенный и растительный покров. Водораздельные поверхности часто представлены выходами коренных пород на гребнях, разделенных задернованными седловинами.

3.1.1. Состояние поверхностных вод

Главной водной артерией является река Джиды. Ширина русла реки изменяется от 40-50 м до 150-200 м, глубина от 0,3-0,5 м до 1,5-2 м. Скорость течения довольно постоянна на протяжении года и составляет 1,3-1,5 м/с. Режим реки характеризуется значительными годовыми колебаниями расходов и уровней- максимальные летние расходы в сотни и тысячи раз превышают зимние. Среднемесячные паводковые расходы составляют 100-150 м³/с, а среднемесячные меженные расходы не превышают 0,2-0,3 м³/с. Среднегодовой расход за многолетний период по данным гидропоста у с. Хамней составил 37,4 м³/с. Ледостав на реке заканчивается в середине ноября, таяние ледового покрова начинается в середине апреля. Максимальная толщина льда составляет 1,1-1,2 м, т.е. на перекатах река местами полностью перемерзает. Средний подрусловый поток р. Джиды по данным Штейна М.А. (1956) составляет 23,7 л/сек.

Река Модонкуль является наиболее крупным правым притоком р. Джиды, ее длина составляет 20 км, уклон поверхностного потока – 0,032. Среднегодовой модуль поверхностного стока колеблется от 4 до 6 л/сек/км². Ширина русла реки изменяется от 2-3 м до 15-20 м, глубина от 10-15 см до 0,8-1,0 м. Скорость течения колеблется от 1,0-1,2 м/с в засушливый период до 1,8-2,0 м/с после ливневых дождей. Среднегодовой расход р. Модонкуль

за многолетний период составил $0,705 \text{ м}^3/\text{с}$ (гидрометрический створ в районе городского водозабора). Максимальная производительность Модонкульского водозабора, расположенного выше устья рч. Инкур, по данным Панова Ю.И. не более 100 л/сек. Подрусловой поток ручья Инкур по данным Т.С. Дивиной (1944) составляет 5,3 л/сек, эту оценку Шульга Ф.И. (1968) считает заниженной.

Для выявления влияния рассматриваемых техногенных объектов на состояние поверхностных вод нами произведено их опробование выше, ниже и по направлению распространения потока. Схема опробования приведена на рисунке 3.3. Результаты анализа представлены в таблице 3.1. Все обследованные поверхностные водотоки подвержены воздействию техногенных процессов, протекающих на поверхности и в недрах. Это проявляется в трансформации их химического состава в сторону формирования высокоминерализованных вод, как правило, сульфатного анионного состава. Во всех пробах поверхностных вод выявлены очень высокие содержания фторид-иона, его максимальные содержания достигают десятков миллиграммов на дм. куб. Несомненно, это один из наиболее измененных под воздействием техногенеза параметров поверхностных вод в этом районе. Установлены значительные концентрации железа, поток рассеяния которого далеко удаляется от природно-техногенной системы ДВМК по рекам Мыргеншено, Джида. Река Модонкуль загрязнена изливающимися из штольни «Западная» рудничными водами. Поток рассеяния цинка протягивается до г. Закаменск, его высокие содержания обнаружены в реке ниже городского водозабора. Второй очаг загрязнения реки связан с воздействием хвостов переработки руд. Наиболее загрязнены поверхностные воды дренирующие отвалы вскрышных пород карьера Первомайского месторождения. В рч. Гуджирка установлены очень высокие содержания марганца, цинка, меди, кадмия, никеля, кобальта.

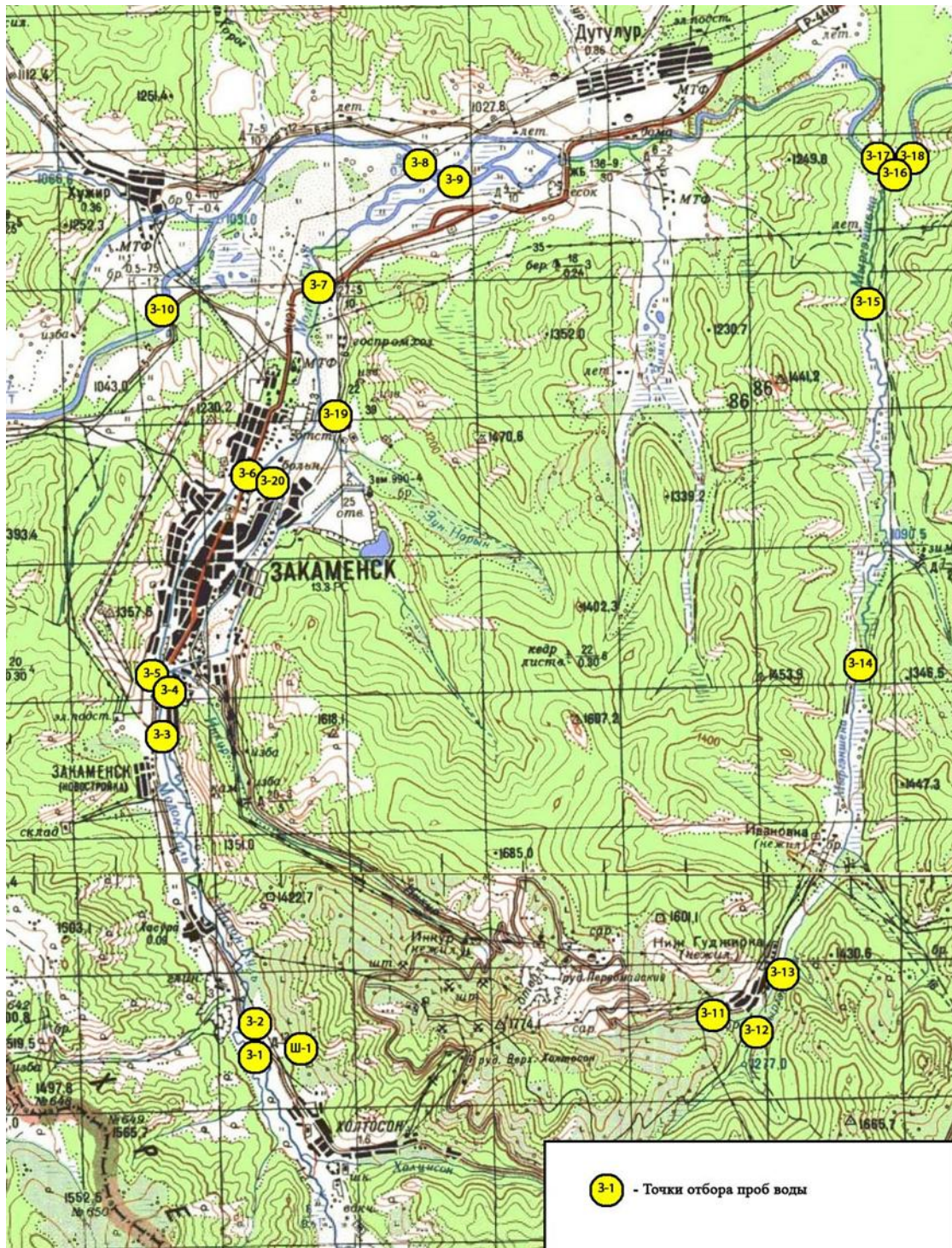


Рис. 3.3. План размещения мест опробования поверхностных вод на исследуемой территории.

№пр обы	местонахождение водопункта	натрий мг в дм.куб.	кальци й мг/ дм.куб.	магний мг в дм.куб.	Железо III мг в дм.куб.	гидрокарбо нат мг в дм.куб.	нитрат мг в дм.куб.	сульфа т мг в дм.куб.	хлорид мг в дм.куб.	фторид мг в дм.куб.	рН	общая минерал., мг/дм.ку б.
Ш-1	штольня Западная	64,76	110,22	297,92	7,6	6,10	9,40	1413,4	7,09	63,57	4,42	1984,36
З-1	р. Модонкуль	6,26	20,04	13,98	0,23	106,78	3,36	15,8	5,67	2,69	7,35	179,27
З-2	р. Модонкуль	92,41	72,14	26,14	1,57	79,32	5,68	230,5	8,16	65,2	6,47	590,55
З-3	р. Модонкуль	20,26	35,07	7,30	0,42	85,43	3,91	62,3	4,25	7,08	7,09	232,07
З-4	устье р. Инкур	119,56	220,44	85,12	0,61	140,34	5,98	810,85	9,93	69,79	7,46	1489,48
З-5	р. Модонкуль	31,47	47,09	15,20	0,2	76,27	4,29	130	6,74	14,5	7,48	331,23
З-6	р. Модонкуль	27,12	30,06	14,59	1,09	103,73	10,90	74	8,51	5,27	7,53	283,17
З-7	р. Модонкуль	72,79	126,25	35,87	4,2	176,95	8,12	375,38	15,60	25,68	7,53	854,26
З-8	устье Модонкуль р.	59,07	98,20	45,60	1,09	97,63	6,96	369,62	17,37	26,21	7,63	740,70
З-9	р. Джида	15,27	53,11	15,20	0,45	155,60	2,87	69,9	7,80	6,01	7,59	337,67
З-10	р. Джида	32,44	34,07	15,81	0,56	161,70	1,39	24,25	6,03	20,77	7,81	308,97
З-11	ручей Гуджирка	73,16	83,17	273,60	1,45	30,51	56,80	1213,4	19,86	50,74	4,88	1808,25
З-12	ручей Мыргеншено	23,72	36,07	11,55	0,37	158,65	3,36	27,95	6,74	7,13	7,95	278,86
З-13	ручей Мыргеншено	95,49	76,15	20,67	2,94	189,16	2,09	167,11	9,22	55,8	7,02	619,71
З-14	ручей Мыргеншено	98,51		32,83	0,6	234,92	2,78	278,24	6,38	55,05	7,69	830,60
З-15	ручей Мыргеншено	81,24	79,16	24,93	0,32	204,41	2,84	205,8	5,67	32,47	7,53	640,94
З-16	устье Мыргеншено руч.	26,81	51,10	18,85	0,63	180,00	2,09	77,87	7,09	9,4	7,78	385,81

3-17	р. Джида	14,00	51,10	19,46	0,42	167,80	2,84	73,47	7,09	4,85	7,55	351,70
3-18	р. Джида	12,79	56,11	12,77	2,5	167,80	2,72	61,7	7,09	4,96	7,08	339,61
3-19	ист. в районе извест. Карьера	35,99	55,11	53,50	0,89	326,45	8,98	135	14,18	1,09	7,9	645,75
3-20	ист. грунт. вод в долине рч. Инкур	38,38	48,10	16,42	0,05	118,99	23,20	113,4	19,86	3,35	7,24	395,45

Таблица 3.1. Макрокомпонентный состав поверхностных вод Джидинской природно-техногенной системы, мг/л.

3.1.2. Состояние подземных вод

Для выяснения влияния техногенных объектов на подземный сток нами произведено бурение гидрогеологических скважин.

Программа бурения предполагала проходку 24 скважин по направлениям возможного распространения потока подземных вод от основных источников загрязнения.

Таблица 3.2. – Координаты места расположения и глубина залегания грунтовых вод в наблюдательных скважинах, 19.12.2014 г.

Маркировка скважины	Координаты		Высота, м	Глубина залегания водоносного горизонта, м
	Широта	Долгота		
г. Закаменск				
С-13	N50° 22,571'	E103° 17,692'	1082	3,27
С-14	N50° 22,698'	E103° 17,818'	1084	1,86
С-15	N50° 22,787'	E103° 17,882'	1055	1,63
С-16	N50° 22,781'	E103° 17,915'	1075	2,29
С-17	N50° 22,805'	E103° 17,990'	1073	1,52
С-18a	N50° 22,830'	E103° 18,031'	1052	2,2
С-19	N50° 23,067'	E103° 18,180'	1056	2,22
С-20	N50° 23,047'	E103° 18,094'	1059	1,22
С-21	N50° 23,039'	E103° 18,004'	1060	1,23
С-22	N50° 23,320'	E103° 18,118'	1059	1,93
С-23	N50° 23,329'	E103° 18,191'	1057	1,57
С-24	N50° 23,338'	E103° 18,246'	1051	2,4
С-25	N50° 23,287'	E103° 18,169'	1071	2,32
С-26	N50° 23,284'	E103° 18,123'	1066	1,34

п. Холтосон				
Ш-1	N50° 18,605'	E103° 18,005'	1173	3,55
Ш-2	N50° 18,629'	E103° 18,025'	1180	3,9
Ш-3	N50° 18,615'	E103° 17,991'	1175	2,9
Ш-4	N50° 18,606'	E103° 17,952'	1169	2,55
п. Ниж. Гуджирка				
М-1	N50° 18,941'	E103° 23,661'	1244	-
М-2	N50° 18,931'	E103° 23,685'	1251	1,56
М-3	N50° 18,925'	E103° 23,686'	1248	(замерзла)
М-4	N50° 18,910'	E103° 23,704'	1248	2,54

На участке, расположенном в восточной части г. Закаменск пробурено 15 скважин, которые располагались в долине рч. Инкур по направлению потока и поперек долины в местах возможного выклинивания грунтовых вод (рис. 3.4). Две скважины (скв. №11 и скв. № 12), пробуренные в верхней части долины рч. Инкур, не вскрыли грунтовых вод. Эти скважины пробурены до глубины 8 м. С поверхности до глубины 8 м вскрыты породы, представленные валунно-галечными отложениями с песчаным заполнителем.

Грунтовые воды в верхней части долины рч. Инкур скважиной №13 вскрыты на глубине 4,5 м. Вмещающий водоносный горизонт представлен гравийно-галечными отложениями мощностью 1,5 м, который залегает на глинистых отложениях. В скважине №14, водоносный горизонт представлен гравийно-галечными отложениями с песчано-дресвяным заполнителем, который залегает на глубине 3 м. Сверху водоносный горизонт перекрыт песчаными отложениями с включением валунов, щебня, гальки.



Рис. 3.4. Космоснимок восточной части г. Закаменск с местами расположения наблюдательных скважин.

При бурении скважины уровень грунтовых вод установился на глубине 2,3 м. Скважины 15 и 16 пройдены на расширении долины рч. Инкур. В скв. 15 разрез пород представлен гравийно-галечными отложениями, сверху залегают эти же отложения с включением валунов. Скважина 16 располагается в 100 м от скважины №15 восточнее и несколько выше по склону, водоносный горизонт представлен гравийно-галечными отложениями с песчаным заполнителем, уровень грунтовых вод располагается ближе к поверхности (табл.3.2). Эта скважина входит в серию скважин (№№16, 17, 18, 18а), входящих в профиль заданный в крест простирания долины в месте ее верхнего расширения. В этом месте наблюдается высачивание грунтовых вод в понижении рельефа. Водоносный горизонт в этих скважинах представлен гравийно-галечными отложениями с песчаным заполнителем. К восточному краю долины в водоносном горизонте отмечаются валуны. Водоносный горизонт хорошо промыт и водообилен. Вероятно, эта серия скважин пересекла озерно - речные отложения.

Следующая серия скважин задана поперек долины в районе разгрузки грунтовых вод в виде ручья (скв. №№19,20,21). Эта серия скважин вскрыла водоносные гравийно-галечные отложения с песчаным заполнителем в центральной части долины на глубине чуть больше одного метра (1,22-1,23 м). Сверху эти отложения перекрыты валунно-галечными отложениями мощностью 1,1- 1,2 метра.

Следующая серия скважин, состоящая из скв. № 22, 23,24, 25, 26 пройдена в северной части расширения долины рч. Инкур, перед выходом ее в долину р. Модонкуль. Водоносный горизонт представлен гравийно-галечными отложениями с песчаным заполнителем, который перекрыт гравийно-галечными отложениями с включением валунов. Грунтовые воды залегают на глубине 1,34-2,4 м. Произведено опробование вскрытых скважинами вод, результаты представлены в таблице 3.3. и 3.4.

По некоторым параметрам грунтовые воды не соответствуют ПДК установленным для вод рыбохозяйственного назначения, установленных приказом Госкомрыболовства РФ от 28.04.1999 №96. В частности, во всех скважинах обнаружены концентрации фторида и железа превышающие предельно допустимые концентрации. В большинстве скважин обнаружены содержания нитрат и сульфат-ионов превышающие санитарные нормы. В грунтовых водах обнаружены содержания многих микроэлементов, превышающие предельно допустимые концентрации для вод рыбохозяйственного назначения. Среди них аномальными концентрациями выделяются марганец, железо, цинк, кобальт.

В пределах города Закаменск в нижней части долины рч. Инкур, где размещалось хвостохранилище насыпного типа и длительное время территория была перекрыта техногенными песками грунтовые воды характеризуются значительной минерализацией, местами общая минерализация превышает 1 г/л; преобладанием в анионном составе сульфат-иона, они загрязнены фторид-ионом, железом.

На участке в районе штольни «Западная» пройдено 8 скважин, четыре из них оказались сухими, в четырех вскрыты грунтовые воды. Схема размещения скважин представлена на рис. 3.5. Геологический разрез на этом участке пестрый, встречаются крупные валуны коренных пород, мощные отложения глин, дресва с щебнем. Водоносные горизонты представлены гравийно-галечными отложениями. Грунтовые воды вскрыты на глубине от 2,8 до 5,1 м. Статистический уровень установился на глубинах 2,55-3,9 м. Результаты анализа химического состава представлены в таблицах 3.3 и 3.4. Вскрытые скважинами грунтовые воды характеризуются высокими содержаниями нитрата, сульфата, фторида, железа, марганца, цинка.

№пр обы	Местонахожден ие водопункта	Натрий мг в дм.куб.	Кальци й, мг/дм. куб.	Магни й мг в дм.куб.	Железо III, мг в дм.куб.	Гидрокарб онат, мг в дм.куб.	Нитрат , мг в дм.куб.	Сульф ат мг в дм.куб.	Хлори д мг в дм.куб.	Фтори д мг в дм.куб.	рН	Общая минерал., мг/дм ³ .
С-13	г.Закаменск	65.48	184.37	54.72	121.5	134.24	216.00	636.33	21.27	66.83	7.08	1508.41
С-14	г.Закаменск	68.27	116.23	32.83	46.4	100.68	97.44	381.96	21.27	41.51	7.16	908.49
С-15	г.Закаменск	45.33	70.14	30.40	24.1	125.09	4.93	251.9	21.98	23.52	7.75	600.71
С-16	г.Закаменск	27.42	116.23	30.40	65.2	131.19	1.94	386.9	19.15	41.86	7.38	825.60
С-17	г.Закаменск	96.71	250.50	57.76	28.9	91.53	4.72	791.92	19.86	82.93	6.4	1439.79
С- 18а	г.Закаменск	78.42	240.48	72.96	109	45.76	227.60	944.21	19.86	49.84	5.89	1811.17
С-19	г.Закаменск	11.85	180.36	60.80	41.12	192.21	3.10	548.25	10.28	34.55	7.34	1085.46
С-20	г.Закаменск	62.25	68.14	24.32	63.6	103.73	123.84	206.62	38.65	45.96	7.34	740.74
С-21	г.Закаменск	133.06	42.08	27.97	35.85	134.24	138.00	95.14	31.56	91.09	7.39	732.47
С-22	г.Закаменск	23.99	34.07	17.02	25.8	88.48	100.80	74	14.18	9.58	7.1	392.18
С-23	г.Закаменск	5.31	24.05	18.85	28.04	115.93	8.00	62.5	15.25	13.63	7.56	296.30
С-24	г.Закаменск	33.60	66.13	21.89	35.92	73.22	8.06	236.26	17.73	33.01	7.37	527.62
С-25	г.Закаменск	23.62	44.09	29.18	41	61.02	5.83	203.33	19.15	37.15	7.18	466.98
С-26	г.Закаменск	52.62	8.02	29.18	29.72	118.99	129.20	71.5	18.44	12.16	6.87	479.31

Ш-1	П.Холтосон	188.27	32.22	63.5	76.27	424.00	181.93	12.76	87.56	6.33	1130.89
Ш-2	П.Холтосон	177.80	115.52	67.5	122.04	376.80	484.04	17.02	79.52	6.56	1490.85
Ш-3	П.Холтосон	153.78	17.02	55	45.76	477.60	100.4	14.54	58.63	6.03	995.47
Ш-4	П.Холтосон	168.98	30.40	67.8	97.63	438.00	288.9	12.06	58.27	6.5	1263.81
М-2	Р. Мыргеншено	182.33	49.25	5.02	45.76	3.25	772.16	8.51	101.2	5.99	1387.24
М-4	Р. Мыргеншено	156.88	38.30	9.66	82.37	1.07	609.99	7.09	110.3	6.3	1224.18

Таблица 3.3. Химический состав грунтовых вод на территории размещения отходов производства Джидинского ГОКа.

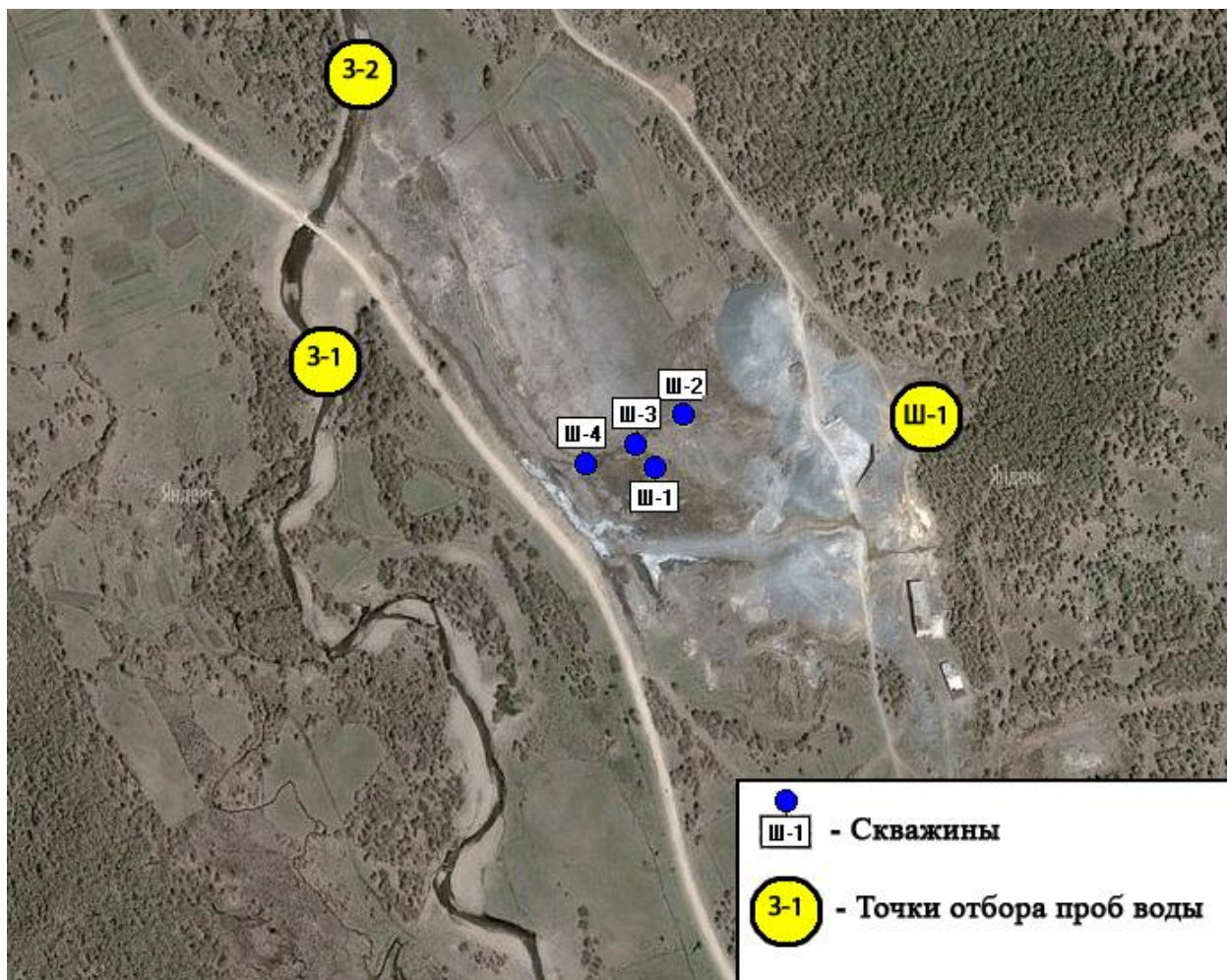


Рис.3.5. Космоснимок участка штольня «Западная» с точками отбора проб поверхностных и подземных вод.

В верхней части долины р. Мыргеншено в месте впадения в нее рч. Гуджирка, дренирующего отвалы вскрышных пород карьера Первомайского месторождения пройдено четыре скважины (М-1, М-2, М-3, М-4), схема размещения скважин представлена на рис. 3.6. Две скважины вскрыли подрусловые воды на глубине 1,56 и 2, 54 м. Две скважины, пройденные на

глубину 8 м в песчано-глинистых отложениях, оказались сухими. В двух других скважинах произведено опробование подрусловых вод, результаты представлены в таблицах 3.3 и 3.4 . Минерализация воды превышает 1 г/л, в ней обнаружены очень высокие содержания фторида (более 100 мг/л), сульфата, марганца, железа, цинка.

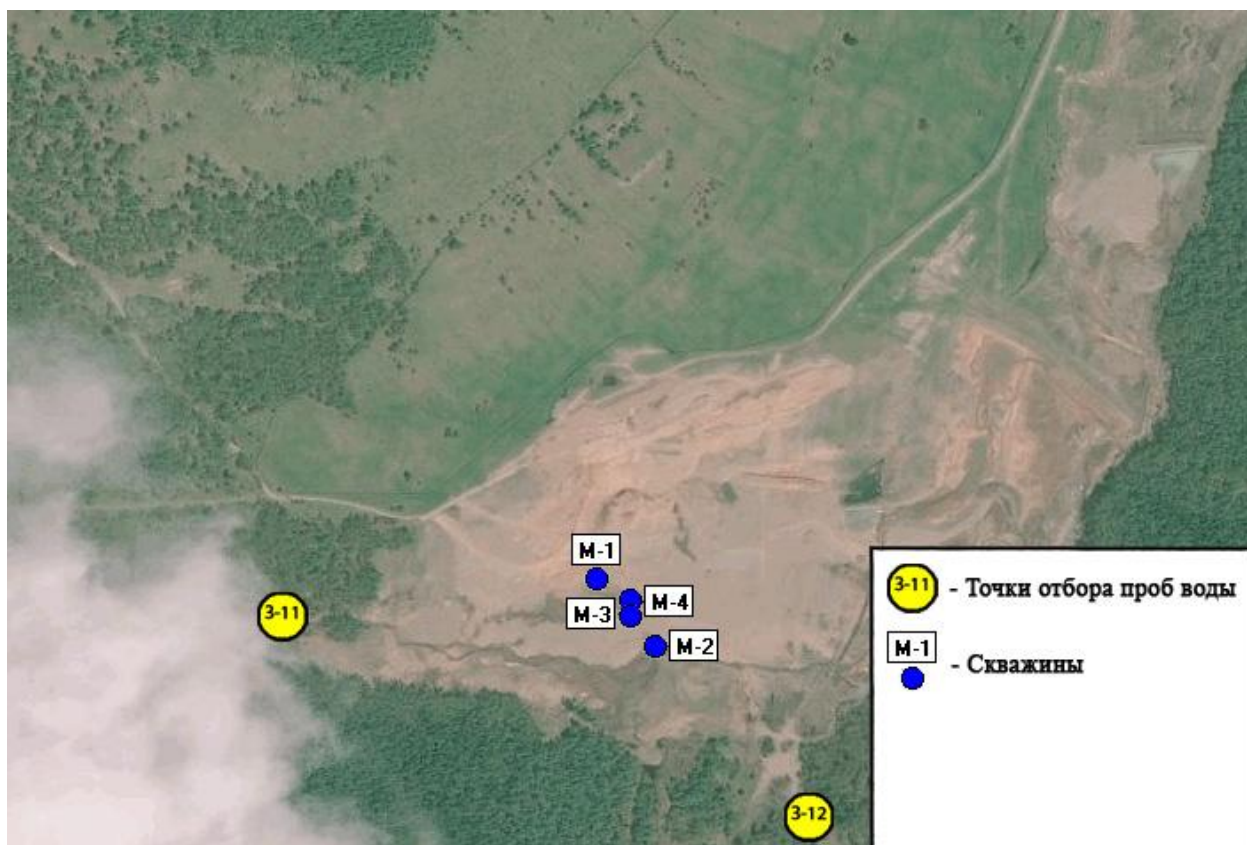


Рис.3.6. Космоснимок устья рч. Гуджирка с местами опробования поверхностных и подземных вод.

Таблица 3.4. – Микроэлементный состав поверхностных и подземных вод в районе г. Закаменск и его окрестностей по данным опробования в декабре 2014г, мг/дм³

№ п/п	№ пробы	Cu	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Ni	Co	Cr
		мкг/л								
Рудничные воды	Ш-1	7680	27410	120	470	324	41065	347	720	<5
Поверхностные воды	3-1	7,7	34	<25	<1	30,4	57,6	<5	<5	<5
	3-2	11,2	863	<25	5,2	2,2	278	14,9	<5	5,1
	3-3	8,4	168	<25	<1	118	16,4	<5	<5	<5
	3-4	10,5	502	<25	12,8	9,6	723	10,5	<5	<5
	3-5	4,0	83,2	<25	<1	<2	20,8	<5	<5	<5
	3-6	6,6	52,9	<25	<1	58,6	30,9	<5	<5	<5
	3-7	11,2	2355	<25	<1	18,5	197	5,8	<5	<5
	3-8	6,5	66,7	<25	<1	<2	296	<5	<5	<5
	3-9	5,1	19,3	<25	<1	7,0	73,1	<5	<5	<5
	3-10	2,3	8,8	<25	<1	<2	0,6	<5	<5	<5
	3-11	5830	18480	<25	244	33,4	27000	893	523	<5
	3-12	52,9	230	<25	1,6	4,4	307	10	6,0	<5
	3-13	12,6	31,6	<25	2,1	7,4	269	10,6	<5	<5
	3-14	9,3	26,5	<25	<1	<2	74,0	<5	<5	<5
	3-15	9,0	15,3	<25	<1	10,3	5,8	<5	<5	<5
	3-16	6,6	18,7	<25	<1	2,8	62,5	<5	<5	<5
	3-17	9,8	14,3	<25	<1	4,1	8,7	<5	<5	<5
	3-18	6,1	16,0	<25	<1	<2	24,5	<5	<5	<5
	3-19	2,8	7,5	<25	<1	<2	<0,5	<5	<5	<5
	3-20	7,6	59,4	<25	<1	9,9	1,2			<5

Подзем- ные воды	Ш-1	21,6	1067	<25	21,3	947	7460	54,4	44,7	<5
	Ш-2	14	239	<25	2,0	398 0	6990	20,2	17,4	<5
	Ш-3	10,1	1950	<25	22,9	102 0	6080	65,2	37,2	<5
	Ш-4	11,6	402	<25	13,7	17,7	10910		58,0	<5
	С-13	12,1	164	<25	32,0	4,7	27420	83,7	144	<5
	С-14	6,1	7,2	<25	1,1	11,6	15270	7,4	7,3	<5
	С-15	3,9		<25	<1	7,6	5430	6,0	<5	<5
	С-16	3,8	9,8	<25	<1	18,5	20320	14,1	17,7	<5
	С-17	9,2	88,0	<25	3,9	779 0	10020	69,9	101	<5
	С-18a	20,3	163	<25	12,0	719 0	5100	49,4	50,2	<5
	С-19	5,1	77,4	<25	<1	254	14420	12,4	7,9	<5
	С-20	<2	8,2	<25	<1	21,7	6775	<5	<5	<5
	С-21	<2		<25	<1	14,2	2620	<5	<5	<5
	С-22	3,3	56,0	<25	<1	45,9	1422	<5	<5	<5
	С-23	<2	<5	<25	<1	13,6	1720	<5	<5	<5
	С-24	<2	<5	<25	<1	8,4	850	7	<5	<5
	С-25	<2	<5	<25	<1	2,7	318	10,2	<5	<5
	С-26	<2	<5	<25	<1	12,2	4670	<5	<5	<5
	М-2	7,6	829	<25	20,0	132 35	20980	212	243	<5
	М-4	8,5	514	<25	16,5	699 0	7676	162	66,2	<5

3.1.3. Поровые воды намывного хвостохранилища ДВМК

Специфика добычи и обогащения руд заключается в извлечении из недр огромных масс горных пород. Современная технология позволяет использовать лишь часть извлекаемой горной массы, а оставшаяся часть породы накапливается в виде техногенных отходов. Хвостохранилище, являясь накопителем отходов переработки различных руд, относится к числу экологически потенциально опасных инженерных объектов. Из всего разнообразия техногенных объектов именно с отходами обогатительных фабрик (хвостами) связано увеличение интенсивности миграции токсичных элементов в зоне активного водообмена и накопление их в различных компонентах ландшафта. Отходы горнообогатительного производства следует рассматривать как сложные поликомпонентные системы, зачастую с неизвестным полностью спектром негативного воздействия, что требует детального исследования состава используемых химреагентов и характера их трансформации в технологических процессах и природных геосистемах [Бачурин, Одинцова, Первова, 2013]. В настоящее время складирование отходов обогатительных фабрик проводится с применением следующих технологий: 1- транспортировка хвостовой пульпы в хвостохранилище наливного типа с формированием намывного пляжа («мокрое» складирование); 2- складирование сгущенной хвостовой пульпы на пляж хвостохранилища с фильтрацией жидкой фазы через фильтрующую дамбу и сбором фильтрата в специально оборудованном прудке («полусухое» складирование); 3- складирование кека фильтрации на огражденную дамбой площадку («сухое» складирование).

Наиболее простой способ складирования хвостов обогащения, это складирование пульпы в хвостохранилище наливного типа. В тоже время, данный способ является наиболее экологически опасным, в случае прорыва ограждающей дамбы под воздействием хвостов, может привести к

значительному экологическому ущербу за счет проникновения жидкой фазы и шлама в поверхностные воды. При использовании «полусухого» и «сухого» методов складирования хвостов обогащения, значительно снижаются риски связанные с экологической безопасностью, так как на отвалах отсутствуют напорные дамбы, материал хвостов обогащения складироваться более компактно, а жидкая фаза после дренирования через фильтрующую дамбу собирается в прудах–накопителях и, затем, используется в качестве оборотной воды [Вигдорович, Шель, Зарапина,2010].

Хвостохранилища характеризуются длительными сроками эксплуатации, в них, часто отходы укладываются ярусами один над другим, с соответствующим наращиванием бортов хранилища, или дамб обвалования. Хранящееся в хвостохранилище вещество с течением времени под воздействием выветривания горных пород, окислительного разрушения сульфидной минерализации, кислотного выщелачивания карбонатов и др. процессов меняет формы нахождения. Трансформация форм нахождения происходит через образование растворимых форм широкого круга химических элементов, чему способствует кислая среда, устанавливающаяся в толще песков. С течением времени подвижные формы многих химических элементов распространяются за пределы хвостохранилища с потоками поверхностных и подземных вод, выносятся ветром. А при разрушении дамбы и рассеивании преобразованного при длительном хранении в хвостохранилище вещества может возникнуть экологическая катастрофа регионального масштаба.

Рассмотрим химико-экологическую ситуацию, которая сложилась в хвостохранилище и вокруг него при длительном хранении песков, содержащих в своем составе остаточное рудное вещество переработки вольфрамо-молибденовых руд. Объектом исследования были пески хвостов Джидинского вольфрамо-молибденового комбината (ДВМК). Это предприятие, расположенное в окрестностях г. Закаменск, функционировало более 60-ти лет и в настоящее время законсервировано. Хвостохранилище, образованное

намывным способом, расположено в долине р. Барун-Нарын. Заполнение его начато в 1958 г, прекращено в 1998 г. Хвостохранилище занимает территорию площадью около 150 га и представляет собой толщу тонкого переслаивания песков разной крупности, алевритов и глин с включениями сульфидных минералов и продуктов их окисления. Породообразующие минералы представлены, в основном, кварцем и слюдисто-полевошпатовыми агрегатами, которые составляют 84-96 % от общей массы песков. Содержание сульфидов в песках варьирует от 2,6 до 12,1 %, преимущественно это пирит. Широко развито замещение наиболее легко растворимого в окислительных условиях галенита церусситом и англезитом. Церуссит, как правило, развивается по плоскостям спайности зерен и формирует скелетные кристаллы, а англезит образует корочки на поверхности зерен галенита. Пирит в некоторых случаях замещен манганосидеритом и магнийсодержащим манганосидеритом. Сфалерит, вероятно, разлагается с образованием промежуточных хорошо растворимых соединений, которые мигрируют в грунтовых и поверхностных водах и осаждаются на испарительных барьерах, образуя порошковатые рыхлые массы, в которых под электронным микроскопом и с помощью рентгеноструктурного анализа установлены госларит - $ZnSO_4 \times 7 H_2O$, цинкмелантерит - $ZnMgMnFe(SO_4)_2(OH) \times 7H_2O$. В этих же массах диагностирован мелантерит – $FeSO_4 \times 7H_2O$ [Смирнова, Плюснин, 2013]. На поверхности почвы на участках под дамбой намывного хвостохранилища, где разгружаются дренарующие толщу отходов воды ручья Барун-Нарын, отмечаются новообразования гипса. В аллювии ручья, на гальках обнаружены корки минеральных новообразований, диагностированные как водный ортосиликат-фторид кальция и алюминия. В пойменных отложениях р. Модонкуль на участке, где в нее впадают дренажные воды р. Барун-Нарын, на мелкой гальке обнаружены образования в виде корочек желтоватого цвета, на которые нарастают белые игольчатые кристаллы. В этом материале с помощью рентгеноструктурного анализа диагностированы магнезиокопиапит –

$(\text{MgFe})_4\text{SO}_4 (\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, минералы группы роценита и гипс. Установленное гипергенное минералообразование на окружающих территориях указывает на сложившиеся благоприятные условия для интенсивной миграции токсичных веществ за пределы хвостохранилища. Воды, прошедшие через отложения намывного хвостохранилища, расположенного в долине р. Барун-Нарын, образуют несколько источников в подножии дамбы. Часть этих источников, соединяясь, образуют ручей, впадающий в р. Модонкуль, другая часть переводится в подземный сток, просачиваясь в рыхлые отложения долины. Эти воды содержат повышенные количества сульфата-иона, железа, меди, цинка, фтора, то есть тех компонентов, которые, как попутные, характерны для руд разрабатываемых месторождений.

При проведении полевых исследований нами установлено, что в толще песков хвостохранилища по всему разрезу в поровых водах установилась кислая среда. Исследования проведены методом вытяжки дистиллированной водой [Агрохимические методы..., 1975; Аринушкина, 1961]. Исследовано три разреза отложений песков – мощностью 2,0, 2,8 и 4,0 метра (Л-1, Л-2, Л-2А), которые опробованы через 20 см. Установлено, что во всех исследованных разрезах песков поровые воды кислые – $\text{pH} = 1,8-3,4$ (рис.3.7).

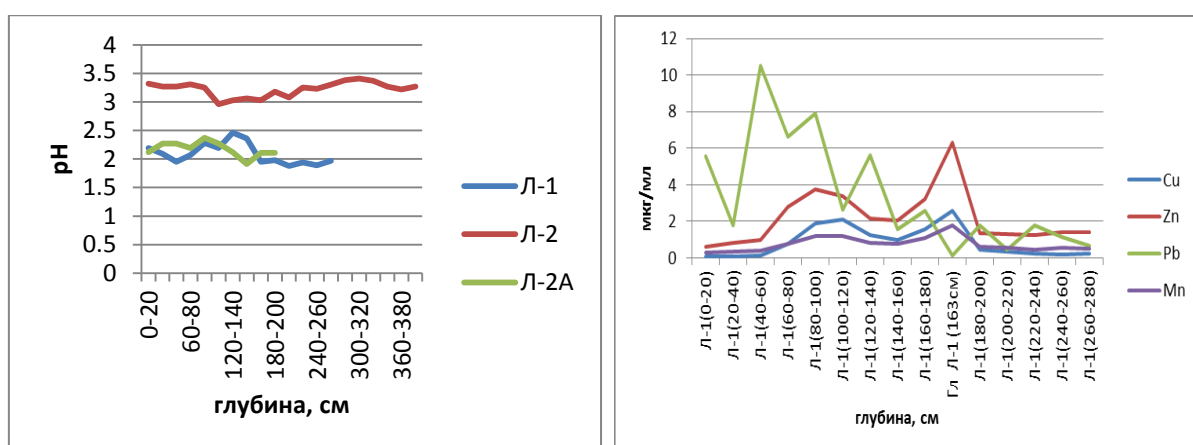


Рис. 3.7. pH и содержание тяжелых металлов в водных вытяжках из песков намывного хвостохранилища ДВМК. Примечание: Л-1, Л-2, Л-3 точки наблюдения в расположении отвалов техногенных песков.

Наиболее высокие содержания в водных вытяжках характерны для свинца, цинка, меди и марганца. Наблюдается значительная дисперсия в распределении концентраций микроэлементов по разрезу. Аномально высокие содержания тяжелых металлов связаны с участками залегания сульфидных минералов, продуктов их окисления и глинистых отложений.

Атмосферные осадки, проникающие в толщу песков, перемещаются по напластованиям хорошо проницаемых слоев в горизонтальном направлении (рис. 3.8).

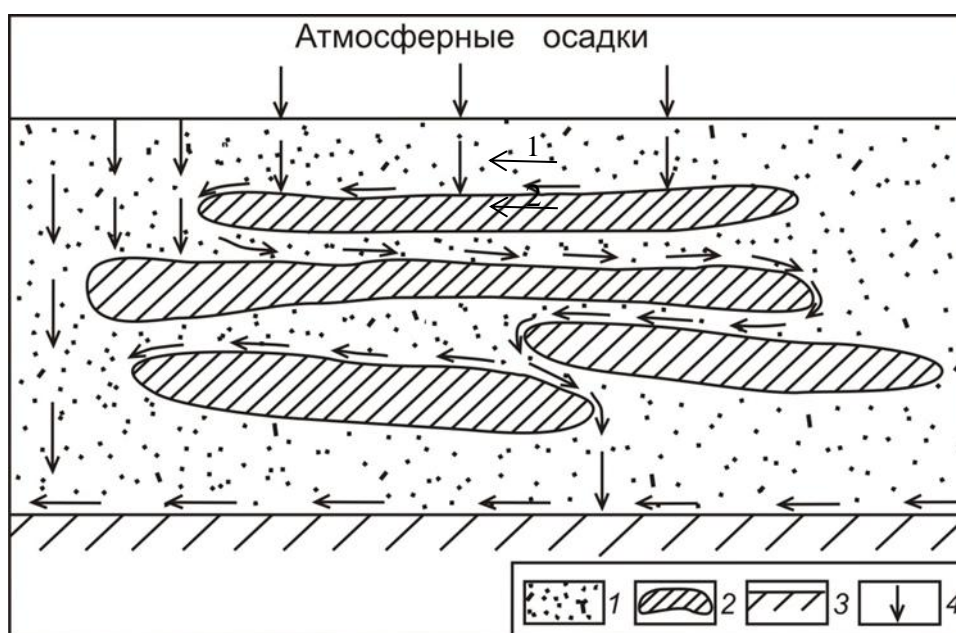


Рис. 3.8. Схема движения растворов в толще хвостохранилища: 1 – проницаемые пески; 2 – водоупорный слой; 3 - движение воды

И только в местах выклинивания водоупорных слоев фильтрующиеся воды перемещаются в нижние горизонты. Поэтому вся толща песков находится во влажном состоянии. Лизиметрические воды имеют кислую реакцию, насыщены продуктами окисления сульфидов и кислотного разложения пород ($SO_4=$ 1575,6-2110,7 F=20,4-26,2; сух.остаток =2632-3532 мг/л). В лизиметрических водах обнаружены очень высокие содержания ряда химических элементов, включая редкоземельные элементы (табл. 3.5). Вблизи поверхности местами пески сухие, но при добавлении к ним воды, в течение 2-3 минут растворы становятся кислыми, что связано, на наш взгляд, с гидролизом сульфатных

солей железа. Таким образом, вся толща песков, независимо от присутствия сульфидной минерализации, является агрессивной по отношению к окружающей среде.

Таблица 3.5 – Содержание токсичных химических элементов в водах, фильтрующихся через толщу песков (на глубине 15 см, мкг/л)

Химический элемент	Точка наблюдения, дата отбора пробы				
	Л-2 05.07.13	Л-4 06.07.13	Л-4 28.08.13	Л-7 05.07.13	Л-7 06.07.13
Al	71984.92	22637.07	60613.87	16153.73	94695.27
Be	40.59	14.28	39.99	10.70	58.73
Cr	62.99	49.30	65.79	35.30	134.48
Mn	3341.97	2333.56	2324.75	1732.10	6233.70
Fe	124696.0	107874.91	150421.17	58019.40	184014.27
Co	544.64	373.09	444.37	239.03	1084.36
Ni	412.99	284.98	338.01	191.20	854.35
Cu	3110.84	1771.13	1816.61	1344.62	6386.82
Zn	28335.62	23978.83	20437.41	13640.13	48219.82
Cd	133.23	99.93	102.75	63.46	226.77
Pb	25.53	159.62	188.16	230.13	604.22
La	49.54	44.59	94.82	42.26	97.87
Ce	105.41	92.19	109.39	85.54	165.64

* * *

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Грунтовые воды на исследуемой территории располагаются на небольшой глубине. В районе штольни «Западная» статистический уровень грунтовых вод находится в интервале 2,85-3,38 м от поверхности. Водоносный горизонт связан с гравийно-галечными отложениями небольшой мощности, которые перекрываются линзами глин. В долине рч. Инкур грунтовые воды располагаются на глубинах от более 8 м до 2 м в зависимости от абсолютной отметки местности. В приустьевой части долины рч. Инкур на глубинах чуть более одного метра установлены интенсивно обводненные гравийно-галечные отложения большой мощности. Это

водоносный комплекс ниже-среднечетвертичных озерных и озерно-аллювиальных отложений, расположенный в нижней части долины р. Модонкуль, который связан с тонко зернистыми песками и линзами галечников, дресвы и щебня. В разрезе отчетливо выражена закономерность – постепенное уменьшение крупности обломков и уменьшение размера зерен осадков от краев бассейна к центру. Мощность этих отложений в устье пади Барун-Нарын составляет 36,5 м. Почти повсеместно эти отложения обводнены на всю мощность.

В долине р. Мыргеншено двумя скважинами вскрыты подрусловые воды в устье рч. Гуджирка, связанные с гравийно-галечными отложениями перекрытыми отложениями глинистых образований с включениями дресвы, гальки, щебня. Статический уровень установился на глубине 2,38 и 2,98 м.

Поверхностные и подземные воды в местах хранения отходов и на рекультивированных землях в районе обогатительных фабрик ДВМК загрязнены продуктами разложения от недоизвлеченной в технологическом процессе сульфидной, флюоритовой минерализации. Источниками загрязнения служат горные выработки, отвалы вскрышных пород, хвосты переработки руды. Среди загрязнителей подземных и поверхностных вод наиболее высокими содержаниями выделяются фтор, железо, марганец, цинк, медь, кадмий, алюминий и другие тяжелые металлы.

Водоносный горизонт грунтовых вод подвергается негативным воздействиям техногенных процессов, протекающих на поверхности. В результате инфильтрации поверхностных вод, обогащенных продуктами окисления сульфидных минералов, изменился химический тип грунтовых вод с гидрокарбонатного до сульфатно-гидрокарбонатного и гидрокарбонатно-сульфатного.

В поровых водах хвостохранилища установилась кислая среда, в них присутствуют в очень высоких концентрациях железо, алюминий, цинк, лантан,

церий. Высокие содержания алюминия, редких земель обусловлены взаимодействием кислых вод с вмещающими оруденение породами.

3.2. Бом-Горхонская природно-техногенная система

Бом-Горхонское вольфрамовое месторождение расположено в верховье ручьев Зун-Тигня, Бом-Горхон, левых притоков реки Хилок, в таежных ландшафтах. Вольфрамовое оруденение связано с кварцевыми жилами, сопровождающимися зонами грейзенизации. Мощность жил достигает первых метров в раздувах. Главными минералами жил являются кварц, микроклин, мусковит, пирит, гюбнерит. Второстепенные минералы представлены флюоритом, тонкочешуйчатым мусковитом, биотитом, альбитом, эпидотом, молибденитом, сфалеритом, висмутином и козалитом.

В структурном отношении Бом-Горхонское месторождение находится в мезозойской Цаган-Хуртейской горст-антиклинали. В строении его принимают участие протерозойские биотитовые, биотит-амфиболовые и амфиболовые кристаллические сланцы, рассредоточенные в виде пластообразных и линзообразных тел в раннепротерозойских гранитогнейсах и гнейсовидных гранитах. Рудоносным является мезозойский Бом-Горхонский массив, имеющий сложное строение.

Для переработки руды применена флотационно-гравитационная технология с получением вольфрамитового и сульфидного концентратов. Хвосты переработки размещаются в долинах ручьев Бом-Горхон и Зун-Тигня, где складировано сотни тысяч тонн песков с содержанием WO_3 от 0,1 до 0,35%, что соответствует бедным вольфрамсодержащим россыпям. Это техногенное месторождение в настоящее время разрабатывается с применением традиционной для вольфрамовых руд технологии, которая дает извлечение вольфрама менее 30% от химически определяемого в хвостах [Соколова, Стрельцова, 2014].

Для промывки песков создана система отстойников, которые различаются длительностью использования и хранения промывных вод (рис. 3.8, 3.9, 3.10). В отстойники поверхностным и подземным стоком проникают атмосферные осадки, выпадающие в водосборной площади хранилища. При дренировании хвостов переработки осадки взаимодействуют с рудной минерализацией, вмещающими породами и обогащаются растворимыми продуктами выветривания. На побережье отстойников на испарительном барьере происходит отложение сульфатных, гидроксидных, карбонатных минералов [Еремин,2012]. Ранее на месторождении был установлен сильноокислый характер вод хвостохранилища, аномально высокий уровень концентраций алюминия, фтора, халькофильных, редкоземельных и других элементов. Приведены данные по формам алюминия и фтора. В нормализованных по сланцу профилях РЗЭ наиболее кислые воды хвостохранилища отличаются максимумом по церию [Замана, Чечель,2014].

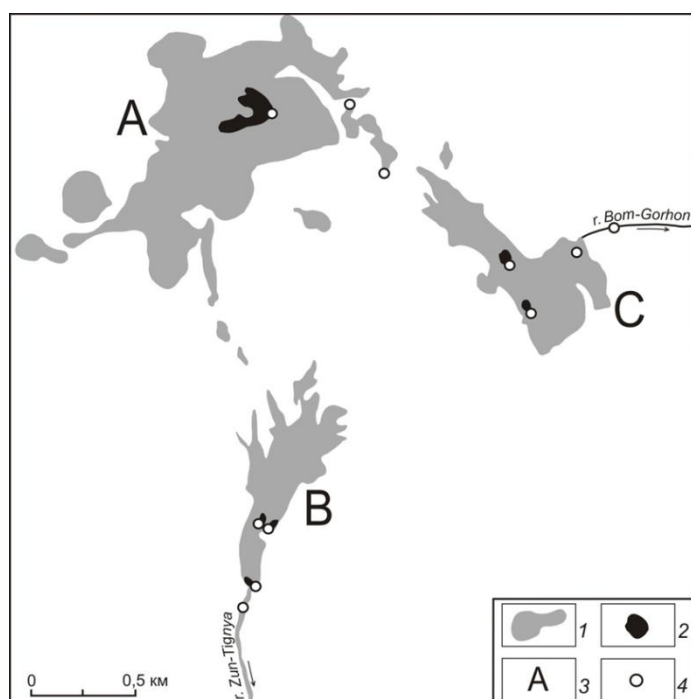


Рис. 3.8. Схема размещения природно-техногенной системы Бом-Горхонского месторождения. Условные обозначения: 1- места размещения

отходов Бом-Горхонского ГОКа. 2 – техногенные водоемы. 3 – отходы добычи; В,С –отходы переработки руд в долине р. Зун-Тигня и Бом-Горхон соответственно. 4 – места опробования вод.

Отстойники связаны между собой соединительными трубами. После того, как вода отстаивается, происходит её дальнейшее использование в технологическом процессе.



Рис. 3.9. Космоснимок системы отстойников в долине реки Бом-Горхон с местами отбора проб воды

В долине реки Бом-Горхон производится складирование хвостов переработки руд действующей обогатительной фабрикой.



Рис.3.10. Космоснимок отстойников в долине р. Зун-Тигня с местами отбора проб воды

Хвосты переработки руд в долине реки Зун Тигня складировались с начала разработки месторождения, они хранятся в течение более 30 лет. Предпринимались попытки по вторичной переработке этого техногенного месторождения, но в связи с закислением промывных вод организовать их переработку не удалось.

В таблице 3.6 приведен микроэлементный состав проб воды, отобранных нами в пределах этой природно-техногенной системы.

	БГ 1	БГ 2	БГ 3	БГ 4	БГ 5	БГ 6	БГ 7	БГ 8	БГ 9	БГ 10	
Элемент	Рудные объекты			Долина реки Бом-Горхон				Долина реки Зун-Тигня			
	Be	18,82	12,42	27,22	0,182	0,360	3,91	5,30	66,71	56,53	26,99
B	13,21	6,31	7,69	8,02	9,80	11,35	14,39	35,89	26,10	<ПО	
Rb	26,30	5,22	10,76	2,85	3,45	26,51	35,17	1,99	2,74	6,76	
Y	1,47	1,15	2,39	0,132	0,098	0,934	1,70	71,08	42,77	62,03	
Zr	0,048	0,037	0,110	0,090	0,028	0,064	0,069	0,270	0,422	0,534	
Nb	0,001	0,00134	0,00325	0,00220	0,00165	<ПО	0,00149	0,00203	0,00217	0,00136	
Mo	3,27	0,791	2,32	1,76	2,20	3,25	2,75	1,38	1,13	0,17	
Ag	0,10	<ПО	0,02676	0,019	0,012	0,024	0,037	0,048	0,052	0,122	
Sn	2,64	0,166	0,285	0,569	0,090	0,054	0,274	0,088	0,231	0,025	
Sb	0,046	0,035	0,140	0,208	0,063	0,263	0,209	0,034	0,040	0,012	
Cs	2,65	0,989	3,08	0,123	0,063	0,510	0,861	0,051	0,068	0,315	
Hf	0,00145	0,00168	0,00337	0,00417	<ПО	0,00180	0,00231	0,04255	0,03239	0,0471	
Tl	0,0273	0,01262	0,04526	0,00616	0,00897	0,04842	0,06964	0,02103	0,01955	0,02241	
Bi	0,00400	<ПО	0,03024	0,22198	0,02331	0,02849	0,03665	0,01173	0,01159	0,00566	
Th	0,00938	<ПО	0,01500	0,00918	0,00247	0,05143	0,03124	5,63886	19,05693		
U	3,23	4,45	204,06	9,04	4,29	0,791	1,41	89,65	50,24	75,02	
Li	158,76	65,23	166,18	98,03	88,71	114,17	159,18	1034,96	935,61	493,57	
Na	9311,56	13585,27	13673,95	15144,38	18467,86	18134,39	18467,08	17381,21	16927,78	7651,32	
Mg	18158,81	21754,45	17229,88	32212,30	44669,87	24216,61	33266,94	91776,50	92359,48	44736,97	
P	9,76	16,79	2,65	6,32	4,28	28,71	3,14	3,87	2,69	1,19	
Ca	90495,77	110751,71	178053,83	197611,43	296242,16	172096,12	244638,97	429355,06	441852,13	225751,65	
Sc	0,17	0,09	0,618	0,0097	0,0072	0,042	0,092	2,16	2,18	6,20	
Ti	0,31	0,64	2,07	3,04	0,14	0,37	0,37	0,53	0,85	2,11	
V	0,103	0,058	0,047	0,203	0,035	0,157	0,056	0,084	0,053	<ПО	

Cr	1,41	0,286	0,455	1,67	0,557	0,241	0,182	0,917	1,14	7,95
Mn	5711,67	639,21	5510,76	1221,66	5657,22	7223,33	10609,12	53609,74	50017,44	21302,83
Fe	16,27	17,11	35,21	123,61	16,40	65,49	20,15	459,00	1604,37	14206,65
Co	8,46	2,19	13,36	0,534	3,65	13,14	19,69	343,51	289,96	131,43
Ni	19,27	14,67	13,12	5,02	28,05	21,61	30,41	254,86	243,17	106,65
Cu	31,06	51,75	67,38	9,47	7,92	5,84	10,02	372,92	173,34	346,37
Zn		1166,92	16371,92	319,97	730,30	4906,74	6403,20	74529,24	64946,09	41033,19
Ga	0,060	<ПО	0,088	0,031	0,059	0,108	0,136	0,542	0,521	0,152
Sr	721,35	1055,58	1221,87	1202,97	1676,34	1068,23	1488,61	2348,87	2413,44	986,67
Cd	341,71	19,61	293,37	5,69	9,39	128,14	178,93	780,50	521,44	441,45
Ba	32,23	20,32	21,61	35,02	47,53	25,81	33,39	15,86	28,36	8,06
La	2,97	6,30	33,14	1,43	0,694	4,88	7,56	81,41	53,81	151,04
Ce	3,90	6,77	40,33	1,53	0,525	4,82	8,66	140,18	105,01	324,09
Pr	0,403	0,622	2,70	0,526	0,154	0,446	0,753	9,64	7,61	26,89
Nd	1,172	1,908	7,516	0,353	0,133	1,322	2,41	33,06	26,53	97,47
Sm	0,189	0,245	0,837	0,052	0,016	0,139	0,289	6,120	5,021	17,17
W	3,28	0,097	0,311	0,235	0,469	0,977	1,182	0,046	0,097	0,026
Pb	0,824	0,479	1,447	4,57	0,702	0,696	0,989	5,018	4,90	1,25
Al	10385,27	3011,67	4835,31	160,60	82,63	1260,73	2154,65	207794,82	191277,60	108439,92
K	6838,58	2396,60	1802,37	2650,80	3471,67	8291,04	10843,86	7175,05	7023,46	1825,03
Ge	0,017	0,012	0,008	0,027	0,023	0,068	0,088	0,060	0,029	0,084
Se	2,137	2,00182	1,378	0,194	<ПО	0,150	0,245	0,260	0,090	0,113
As	0,065	0,096	0,055	0,108	0,1363	1,872	0,109	0,157	0,092	0,030
Eu	0,042	0,046	0,150	0,011	0,0022	0,030	0,064	1,526	1,074	3,37
Gd	0,274	0,274	0,858	0,074	0,019	0,199	0,318	10,028	6,317	15,79

Таблица 3.6. Микрокомпонентный состав вод различных участков месторождения, мкг/л

Нами был исследован химический состав вод отстойников в сравнении с рудничными водами, которые накапливаются в горных выработках за счет фильтрации атмосферных осадков через рудную залежь.

Вода в карьере слабокислая по химическому типу сульфатная кальциевая, минерализация ее одна из самых низких среди других техногенных водных объектов месторождения, составляет 672 мг/дм³. Формируется она за счет атмосферных осадков. В анионном составе преобладает сульфат. Несмотря на выработку рудных жил, его концентрация обеспечивается окислением сульфидов во вмещающих породах. Воды в штольнях слабокислые сульфатного кальциевого состава. Концентрации металлов в штольневых водах существенно выше, чем в воде карьерного озера, и по ряду элементов достигают миллиграммовых значений и более (Zn, Cu, Al, W). Более минерализованы воды, дренирующие глубокие горизонты месторождения (914 мг/дм³), им же, свойственны и более высокие концентрации микроэлементов. В целом, воды рудного объекта содержат гораздо более низкие содержания сульфата – в среднем около 298 мг/дм³ против 1425,2 мг/дм³ в прудах-отстойниках.

Вода в прудах-отстойниках в долине р. Бом-Горхон слабокислая с минерализацией до 1350 мг/дм³. Воды отстойников долины реки Зун-Тигня имеют рН = 3 и отличаются еще большим содержанием кальция, сульфата, хлорида и микроэлементов, таких как В, Мо, Li, Fe, Co, Ni. Повышены также концентрации W, Cu, Zn. Общая минерализация достигает 3853 мг/дм³. Эти воды наиболее полно соответствуют типу кислых сульфатных металлоносных вод, формирующихся в зоне техногенеза на других сульфидсодержащих вольфрамовых месторождениях Восточного Забайкалья. Общая минерализация воды растет с увеличением кислотности, главным образом вследствие сернокислотного разложения вмещающих пород, при этом увеличиваются не только содержание основных катионов, но и алюминия, а также редкоземельных элементов.

Рассматриваемые водные объекты различаются степенью взаимодействия с вмещающими рудную минерализацию породами. Химический состав рудничных вод формируется за счет растворения продуктов выветривания рудной минерализации. Эти воды попадают в горные выработки по разрывным нарушениям. Степень взаимодействия их с вмещающими породами минимальная, так как поверхность взаимодействия ограничивается поверхностью разрывных нарушений и дном карьеров. Другое дело - отстойники промывных вод. В них хранятся воды, которые прошли стадию промывки песков. Как нами было показано ранее, при взаимодействии воды с длительно хранящимися хвостами переработки руд, её закисление происходит очень быстро [Плюснин, Жамбалова, Дабаева, 2014; Дабаева, Плюснин, 2015]. Поэтому в технологическом процессе при вторичной переработке руд с песками взаимодействуют уже кислые воды. Пески издроблены до размерности 0,5-2,0 мм и обладают большой поверхностью. Поэтому степень взаимодействия этих вод с породами выше, чем у рудничных вод. Это проявляется в увеличении общей минерализации, которая достигает 1163-3852 мг/дм³ по сравнению 407-913 мг/дм³ в рудничных водах. Одновременно растет в растворе концентрация кальция, магния и особенно резко алюминия. Образующаяся в результате гидролиза пород щелочность частично нейтрализует серную кислоту, поэтому рН в отстойниках несколько больше, чем в рудничных водах. В кислой среде интенсивно разлагается флюорит, поэтому содержание фторида достигает 6,42-11,74 мг/дм³.

Исследования отстойников Бом-Горхонского ГОКа (табл.3.7) показали, что при хранении воды значительно возрастают содержания высокотоксичных элементов.

Таблица 3.7 – Состав поверхностных и подземных вод на территории Бом-Горхонской природно-техногенной системы, мкг/л

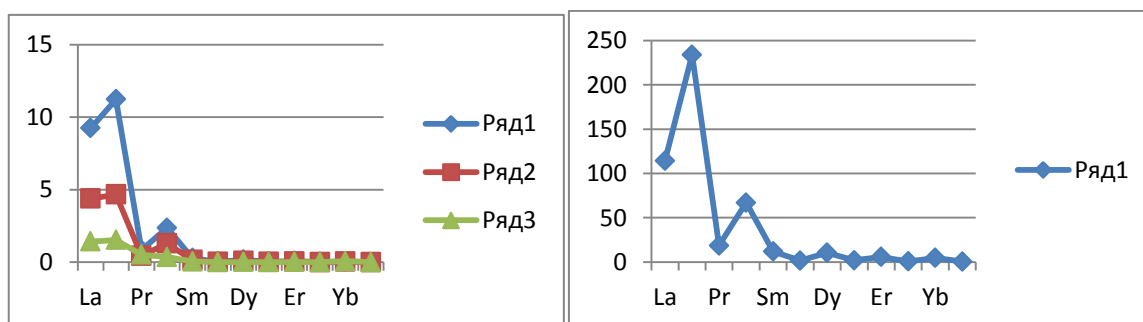
Гидрохимический параметр, химический	Рудничные воды, 5	Отстойники в долине рч. Бом-Горхон, 3	Отстойники в долине р. Зун-Тигня, 4	Местный фон
--------------------------------------	-------------------	---------------------------------------	-------------------------------------	-------------

ЭЛЕМЕНТ				
TDS, ppm	<u>407,5-913,3</u> 627,2	<u>1192,1-1348,9</u> 1253,5	<u>2966,9-3852,2</u> 3432,4	1067,4
pH	<u>5,91-6,73</u> 6,33	<u>5,89-7,4</u> 6,44	<u>2,96-3,5</u> 3,19	7,29
SO ₄ , ppm	<u>149,8-501,3</u> 306,9	<u>746,2-830,2</u> 774,5	<u>2111,5-2728,9</u> 2432,5	623,2
F, ppm	<u>6,42-11,18</u> 8,83	<u>4,86-8,3</u> 6,9	<u>8,29-11,74</u> 9,66	3,66
Be	<u>1,88-27,22</u> 13,63	<u>0,36-5,31</u> 3,19	<u>21,39-66,71</u> 42,91	0,18
Mn	<u>639,21-5711,67</u> 2956,49	<u>5657,22-</u> <u>10609,12</u> 7829,89	<u>14649,7-</u> <u>53609,75</u> 34894,93	1221,66
Fe	<u>9,82-35,21</u> 17,82	<u>16,41-65,5</u> 34,02	<u>1604,37-23969,7</u> 10059,93	123,62
Co	<u>2,19-13,36</u> 7,16	<u>3,65-19,69</u> 12,17	<u>97,11-343,51</u> 215,51	0,53
Ni	<u>3,08-19,27</u> 13,84	<u>21,61-30,41</u> 26,69	<u>79,54-243,17</u> 171,06	5,02
Cu	<u>13,23-67,38</u> 38,22	<u>5,84-10,02</u> 7,93	<u>173,34-507,86</u> 350,12	9,47
Zn	<u>1166,9-16371,9</u> 5942,2	<u>730,3-6403,2</u> 4013,4	<u>39969,9-74529,2</u> 55119,6	319,97
Cd	<u>19,6-341,7</u> 174,6	<u>9,39-178,9</u> 105,5	<u>441,4-780,5</u> 564,2	5,7
Pb	<u>0,33-1,44</u> 0,72	<u>0,69-0,99</u> 0,79	<u>0,95-5,01</u> 3,03	4,6
As	<u>0,05-0,1</u> 0,07	<u>0,1-1,9</u> 0,7	<u>0,03-0,2</u> 0,09	0,11
U	<u>3,2-204,1</u> 53,1	<u>0,8-4,2</u> 2,2	<u>50,2-89,6</u> 75,7	9,0
Mo	<u>0,5-12,4</u> 3,8	<u>2,2-3,2</u> 2,7	<u>0,2-1,3</u> 0,9	1,8

W	<u>0,1-3,28</u> 0,88	<u>0,46-1,18</u> 0,88	<u>0,02-0,1</u> 0,05	0,23
Al	<u>176,3-10385,3</u> 5152,4	<u>82,6-2154,6</u> 1166,0	<u>95185,8-</u> <u>207794,8</u> 150674,5	160,6
Li	<u>65,24-166,18</u> 120,55	<u>88,72-159,18</u> 120,69	<u>426,6-1034,96</u> 722,69	98,04
Sr	<u>509,13-1221,87</u> 896,45	<u>1068,23-1676,34</u> 1411,07	<u>730,17-2413,44</u> 1619,78	1202,97

Примечание: в числителе приведены минимальные-максимальные содержания, в знаменателе – среднее.

Содержание бериллия в 164 раза превышает фоновые значения, за которые принята концентрация в пруде-накопителе поверхностных вод, расположенном в 300м от полигона хвостов. В десятки и сотни раз превышают фоновую концентрацию ряд тяжелых металлов и редких земель (рис. 3.11).



А

В

Рис. 3.11. Содержание редких земель в поверхностных водах Бом-Горхонской природно-техногенной системы, ppb. А: 1- отстойники в бассейне Бом-Горхон, 2- рудничные воды, 3- фоновый водоем. В: 1 – отстойники в бассейне р. Зун-Тигня.

Суммарное содержание лантаноидов в рудничных водах составляет 24 мкг/л, в отстойниках в бассейне р. Бом-Горхон – 77 мкг/л, отстойниках в долине р. Зун-Тигня – 467 мкг/л. Таким образом, наблюдается значительная

дисперсия концентраций редких земель в разных типах водных объектов (рис. 3.12).

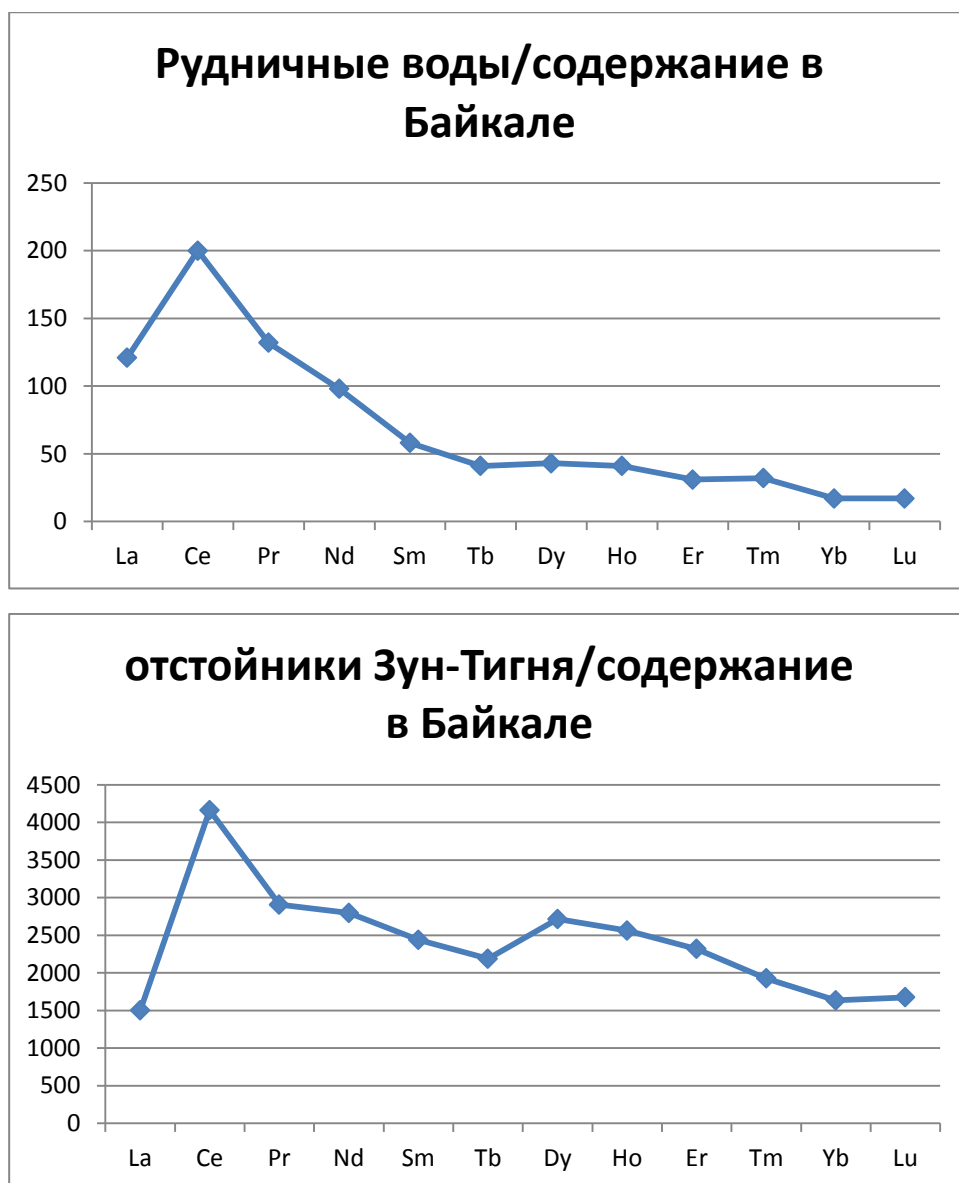


Рис. 3.12. Распределение концентрации лантаноидов в рудничных водах и в отстойниках, вода которых использовалась для вторичной переработки песков, нормированных по содержанию их в озере Байкал.

Наиболее высокие концентрации редких земель выявлены в техногенных водоемах в бассейне р. Зун-Тигня. И это находит свое объяснение. На графиках (рис. 3.12) представлено распределение лантаноидов в рудничных водах и в отстойниках расположенных в бассейне реки Зун-Тигня, нормированных по отношению к содержанию в озере Байкал. Видно,

что наблюдаются не только различия в концентрации, но и в соотношении легких и тяжелых лантаноидов. Это, на наш взгляд, связано с тем, что в рудничные воды лантаноиды поступают при разложении сульфидной минерализации. А в воды, заключенные в хвостохранилищах, лантаноиды поступают не только из сульфидной минерализации, но и в результате взаимодействия кислых вод с породообразующими минералами. Содержание диспрозия, гольмия, эрбия становятся сопоставимыми с концентрацией празеодима, неодима. В то время как в рудничных водах содержание этих легких редкоземельных элементов (Pr, Nd) выше в 2-2,5 раза.

Определен состав донных отложений в прудах – отстойниках промывных вод. Результаты анализа приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты анализа донных отложений прудов-отстойников в долине рек Бом-Горхон и Зун-Тигня, ppm

	S,%	F,%	Fe ₂ O ₃ ,%	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Pb	Bi	As	Cd
Min	0,1	0,02	3,74	18	36	547	6	420	47	129	3	14
Max	1,35	0,86	6,67	45	124	3249	85	2488	345	1647	29	101
Среднее	0,75	0,31	5,2	22	83	1707	36	1386	187	731	15	37

Разработка Бом-Горхонского месторождения оказала существенное воздействие на физико-химические характеристики водной среды на участке его локализации. Основным фактором этого воздействия явилось возросшее по сравнению с ненарушенными условиями окисление сульфидов и последовавшее сернокислотное разложение жильных минералов, вмещающих пород и отходов добычи и обогащения [Плюснин, Ташлыков, Дабаева, 2017]. В конечном итоге дренажные воды приобрели кислые свойства и сконцентрировали широкий спектр химических элементов. Наиболее интенсивно гидрогеохимические изменения происходят в хвостохранилище, откуда и происходит дальнейшая миграция токсичных элементов в окружающие ландшафты.

* * *

Разработка Бом-Горхонского месторождения оказала существенное воздействие на физико-химические характеристики водной среды на участке его локализации. Основным фактором этого воздействия явилось возросшее по сравнению с ненарушенными условиями окисление сульфидов и последовавшее сернокислотное разложение жильных минералов, вмещающих пород и отходов добычи и обогащения. В конечном итоге дренажные воды приобрели кислотные свойства и сконцентрировали широкий спектр химических элементов, многие из которых многократно превышают допустимые для водных объектов пределы. Установлено, что в кислых растворах интенсивно мигрирует железо, цинк, медь, никель, кобальт; среди редкоземельных легко подвижны лантан, церий, ниодим. На миграцию элементов в толще песков хвостов переработки значительное влияние оказывает их нейтрализация, процессы связывания металлов, перехода их в нерастворимые соединения.

ГЛАВА 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОРОДА-ВОДА В ХРАНИЛИЩАХ ХВОСТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РУД

Гидрогеохимические изменения подземных и поверхностных вод в пределах горнорудных территорий происходят, в основном, под воздействием отходов добычи и переработки руд. В местах их складирования протекают процессы экзогенного разложения руды, закисления вод продуктами окисления сульфидной минерализации, взаимодействия кислых вод с вмещающими оруденение породами. В представленной главе приведены результаты экспериментального изучения поведения химических элементов, миграция которых активизируется в водных растворах в горнорудных районах. Как нами было показано выше наиболее высокие концентрации этих элементов обнаруживаются в хвостохранилищах, поэтому экспериментальные исследования нами проведены с песками хвостов переработки руды.

4.1. Характеристика поровых растворов в толще техногенных песков

В структурном плане исследованные пески рыхлые, не сцементированные, не окатанные залегают неравномерно, отчетливо проявлено чередование слоев разных по мощности, иногда прослеживается ритмичная слоистость (рис 4.1). Поверхность хвостов переработки покрыта сетью мелких борозд, которые образовались при струйчатом размыве.

Основная масса хвостов представлена несцементированным, плохо отсортированным полевошпат-кварцевым песком. Из породобразующих минералов преобладают кварц, полевой шпат, амфиболы, хлорит, эпидот, мусковит, апатит. Рудные минералы представлены пиритом, гюбнеритом, шеелитом, халькопиритом, гидроокислами железа, галенитом, присутствует сфалерит. При хранении песков образовались сульфаты, гидроксиды, карбонаты железа, марганца, кальция магния, алюминия и др. элементов.



Рис.4.1. Переслаивание разнозернистых кварц-полевошпатовых песков, серые пески, характеризуются повышенным содержанием темноцветов.

Поровые воды, находящиеся в хвостохранилище, кислые, рН достигает 2,8, это определяет формирование в растворе очень высоких содержаний многих химических элементов, в том числе токсичных [Дабаева, 2015; Дабаева, Плюснин, Жамбалова, 2017]. В нейтральных условиях среды миграционная способность химических элементов значительно ниже. Поэтому, нейтрализация растворов приводит к ограничению миграционной способности химических элементов в толще хвостохранилища.

При фильтрации поровых вод через толщу песка формируются растворы с низким значением рН. Как нами было установлено лизиметрическими исследованиями рН поровых вод в хвостохранилище ДВМК составляет 1,8-3,4. Низкое значение рН задается, в основном, серной кислотой.

В фильтрате фиксируется высокое содержание сульфат-иона (табл.4.1). Концентрация этого иона в фильтрующемся растворе возрастает быстро, в течение нескольких минут, пока вода проходит через экспериментальную установку. По нашему мнению рост концентрации сульфата происходит за счет растворения сульфатных, гидросульфатных солей металлов – продуктов разложения сульфидных минералов, которые накопились в толще хвостов

переработки за длительное время хранения песков в окислительной обстановке. В результате реакции гидролиза этих солей (в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроокислы металлов и в растворе накапливается сульфат-ион.

Таблица 4.1 Состав растворов, фильтрующихся через контейнер, заполненным песком из хвостохранилища ДВМК (толщина слоя 6 см)

Параметр	pH	SO ₄	Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Co	Cr
		мг/дм ³	мкг/дм ³						
Содержание	2,61	3284	3350	32830	190	104910	660	1080	30

Вся толща техногенных песков исследованных нами хвостохранилищ, представляет собой агрессивную среду, в которой поровые воды активно взаимодействуют с рудной минерализацией и вмещающими руду горными породами. В результате этого взаимодействия образуются растворы, обогащенные многими химическими элементами. В потоке инфильтрующихся через пески вод интенсивнее всего мигрируют кремний, алюминий, цинк и железо, медь и марганец, легко подвижны кобальт и никель. Активно из песка переходят в раствор литий и стронций. Свинец, хром и бериллий присутствуют в растворах в меньших концентрациях, наименее подвижным элементом является барий. Среди наиболее токсичных элементов следует обратить внимание на кадмий, содержание которого коррелирует с цинком. В экспериментах достигаются значения концентрации, которые превышают предельно допустимые значения для вод питьевого назначения в сотни раз.

Проведенные нами экспериментальные исследования по вымыванию растворенного вещества из поровых вод, показали, что в растворенном состоянии, среди других химических элементов, находятся и редкие земли. Наиболее высокие концентрации среди них установлены для иттрия, церия, неодима, лантана, гадолиния, диспрозия, самария, празеодима (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Средние содержания редкоземельных элементов в поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов, определенные методом водной вытяжки, мкг/л

Элемент	Хвостохранилище Джидинского ГОКа, 6 проб	Хвостохранилище Бом-Горхонского ГОКа, 5 проб
pH	4,0	2,46
La	158	742
Ce	477	1665
Pr	74,5	176
Nd	394	661
Sm	132	139
Eu	31,6	21
Gd	125	69
Tb	19,5	11
Dy	125	50
Ho	32,1	10
Er	70,8	29
Tm	11,2	4
Yb	72,4	25
Lu	9,74	3
Y	692	333
\sum TR	2280	3938
<u>Ce</u> Y	0,7	5
<u>\sumLa+Ce</u> <u>\sumY+Yb</u>	0,8	6,7

Результаты определения редкоземельных элементов показали, что в инфильтрующихся через толщу песков водах обнаруживаются их очень высокие концентрации, которые превышают фоновые значения в десятки

тысяч раз (рис.4.2, 4.3). Сумма редких земель в исследованных водах достигает миллиграммовых значений (табл 4.2). По сравнению с фоновыми водами наблюдается изменение соотношения между легкими и тяжелыми элементами. Для поровых вод хвостов переработки Джидинского ГОКа наблюдается увеличение доли иттрия и тяжелых редких земель, особенно, диспрозия, эрбия и иттербия. На такое же распределение редких земель указывает Юргенсон Г.А. (2017) в статье посвященной вольфрамитам месторождения Шерлова Гора (Забайкалье) [Юргенсон, 2017].

Для поровых вод хвостохранилища Бом-Горхонского ГОКа наблюдается повышенная доля легких редких земель – церия, празеодима, неодима и самария. В поровых водах обоих исследованных хвостохранилищ наблюдаются относительно пониженные содержания лантана и европия. Вероятно, основополагающую роль на степень концентрирования редких земель в растворе оказывает влияние их изначальная концентрация в горных породах. Поэтому мы наблюдаем неоднородный спектр распределения редких земель в растворе хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов (рис. 4.2).



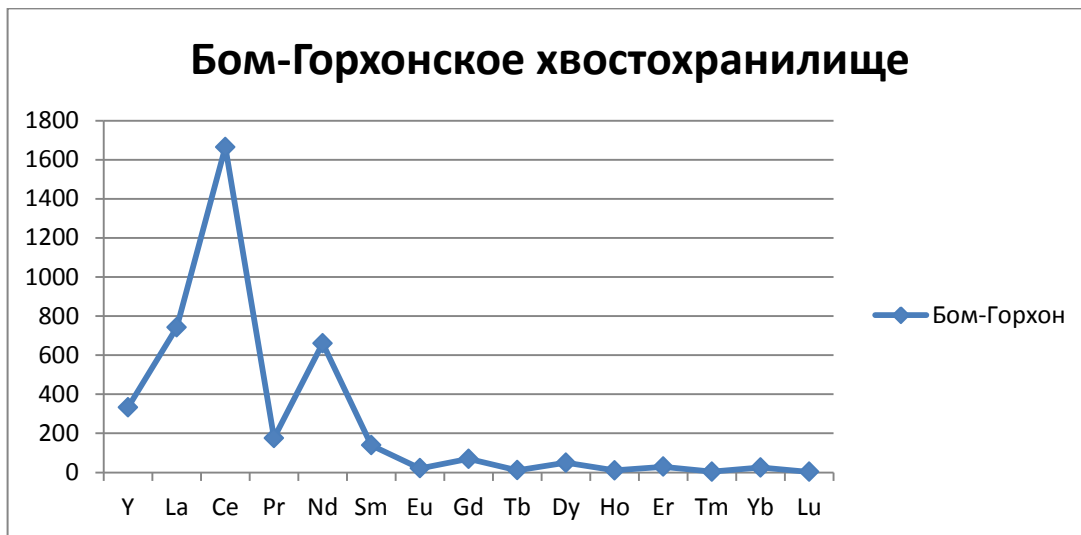


Рис. 4.2. Содержание иттрия и лантаноидов в поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов.

В поровых водах фиксируются очень высокие содержания всех редких земель, но наиболее резкие отличия в концентрации наблюдается для тяжелых элементов (рис.4.3). Джидинское хвостохранилище имеет более длительную историю существования, поэтому под воздействием кислот накопили в растворе больше тяжелых редких земель.

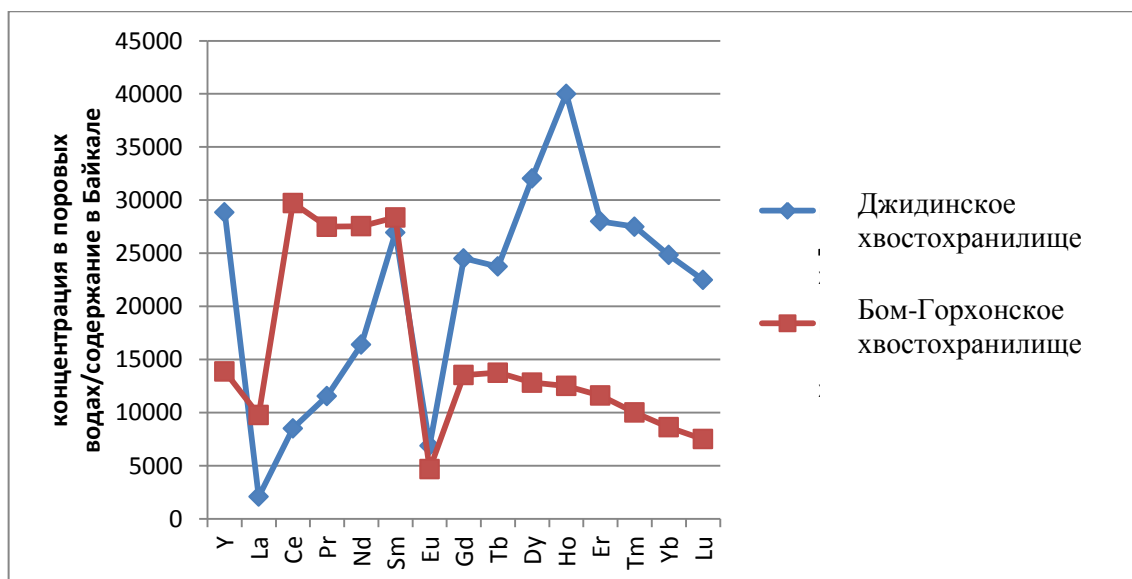


Рис.4.3. Содержание редких земель в поровых водах относительно фоновых значений, за которые принята их концентрация в озере Байкал.

Установившаяся кислая среда благоприятна для поступления в раствор золота, растворимость которого зависит также от форм его нахождения в сульфидах, количества промежуточных форм окисления серы и др. [Плюснин, Гунин, 2001]. Экспериментально установлено, что при промывании водой песков, заключенных в Джидинском хвостохранилище, концентрация золота достигает 50 мкг/л (табл.4.3). Установленная концентрация золота превышает фоновые содержания на 4-5 математических порядков [Плюснин, 1987]. При промывании песков Бом-Горхонского месторождения содержания золота в растворе были меньше предела обнаружения использованной методики анализа.

Таблица 4.3 – Содержание благородных металлов в растворах, фильтрующихся через колонки, заполненные техногенным песком, мкг/мл

Песок	№ пробы	1	2	3	4	НПО
Джидинский	Au	<0,01	0,05	<0,01	0,01	0,01
Бом-Горхонский	Au	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
	Pd	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
	Pt	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002

Экспериментальные исследования показали, что в сложившихся условиях наиболее активно из песков вымываются алюминий, цинк, марганец, медь, свинец. Их концентрация по 11 определениям в среднем соответственно составляет 573; 520; 308; 241; 139 мкг/мл. Содержание элементов, относящихся к первой группе токсичности – кадмия и бериллия по 11 определениям составляет 5,86 и 1,08 мкг/мл, ПДК для вод (по СП 11-102-97) составляет соответственно 0,001 и 0,0002 мкг/мл. Из редких земель наиболее высокие концентрации установлены для иттрия, церия, неодима, лантана, гадолия, диспрозия, самария, празеодима, которые составляют в среднем соответственно 2,22; 1,87; 1,1; 0,86; 0,43; 0,41; 0,34; 0,24 мкг/мл. В

фильтрате установлен характерный для гранитных пород европейский минимум.

4.2. Исследование взаимодействия поровых вод с известняком, внесенным в толщу техногенных песков

Для устранения многих экологических проблем, связанных с хвостохранилищем необходимо удалить вещества из раствора и ограничить расстояние миграции токсичных элементов толщей техногенных песков. Нами экспериментально исследовалась миграционная способность растворенных форм микроэлементов в толще песков. Так как подвижность многих элементов зависит от pH среды, мы исследовали влияние этого фактора (рис.4.4). В качестве реагентов использовали кальцит, доломит, магнезит, цеолит, глину, вулканический шлак и др.

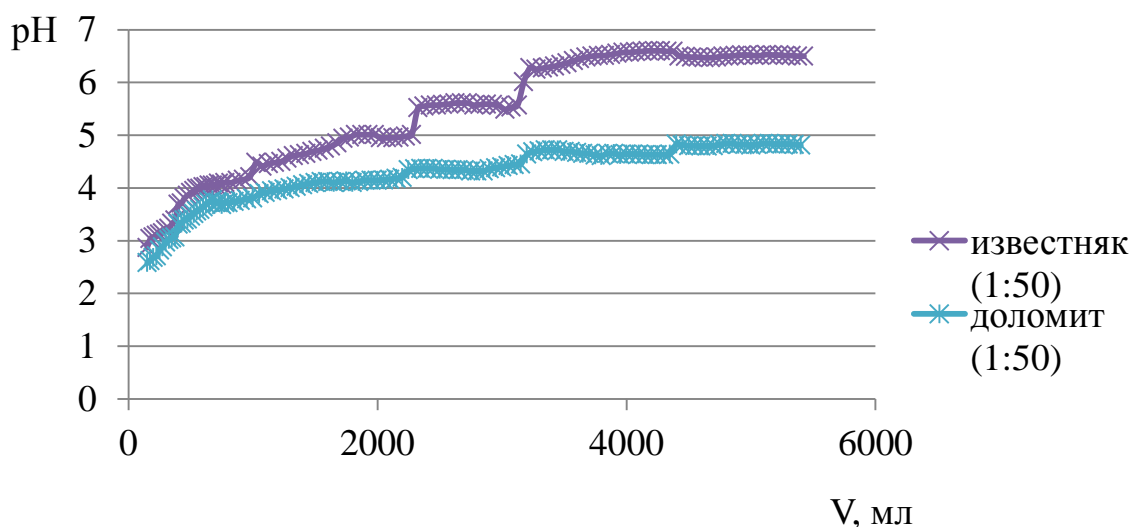


Рис.4.4. Изменение pH растворов фильтрующихся через колонки, заполненные техногенным песком с примесью известняка (1:50) и доломита (1:50) распределенных по всему объему колонок.

Нейтрализующий реагент помещался в растворе двумя способами: в виде слоя внизу колонки и равномерно распределялся по толще песков. Количество реагента составляло 3-5% от массы песков. В результате проведенных экспериментов установлено, что наиболее активно реакция

среды менялась при добавлении известняка в соотношении к песку равным 1:50, рН фильтрующихся растворов при этом менялся от 2,68 до 6,5. При добавлении доломита в пропорции 1:50 рН возрастает с 2,62 до 4,81.

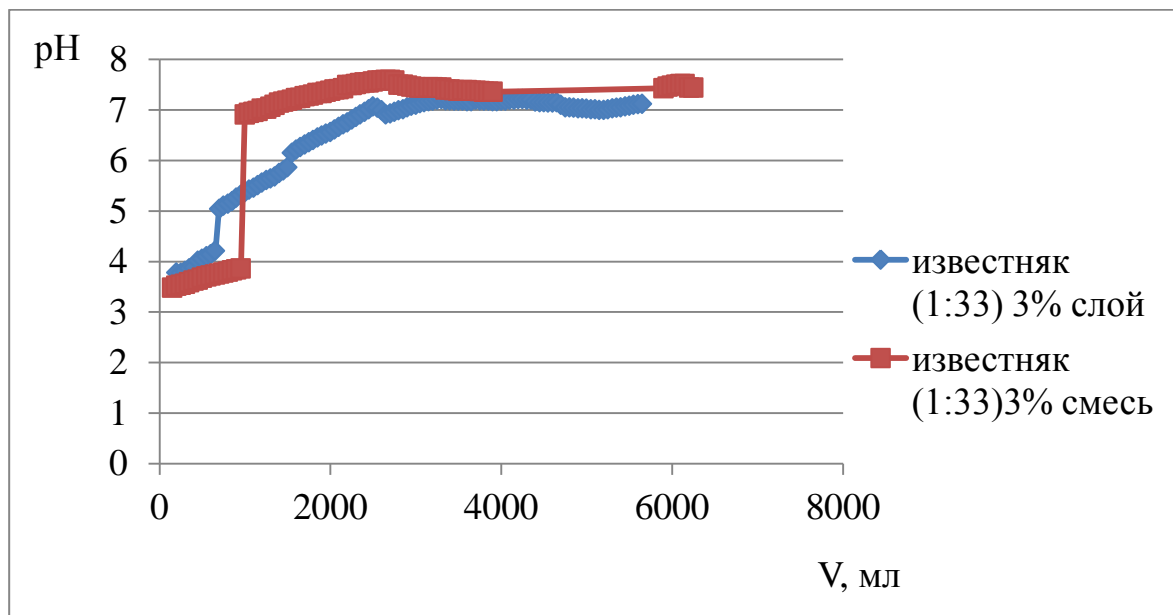


Рис. 4.5. Нейтрализация фильтрующихся через колонки растворов с добавками известняка, находящегося в различных местах колонки.

На рис. 4.5. приведены графики нейтрализации кислоты известняком при его размещении внизу колонки и при распределении по всей толще песков. Из представленных графиков видно, что при смешивании песка с известняком, нейтрализация песка происходит более интенсивно, нежели слоем.

От pH растворов резко зависит миграционная способность многих химических элементов, находящихся в поровых водах. В фильтрах, пропускаемых через колонки, заполненные песком с различными добавками, установлены концентрации химических элементов различающиеся на математические порядки (табл. 4.4).

Таблица 4.4 – Содержания химических элементов в растворах, фильтрующихся через колонки, заполненные техногенным песком из хвостохранилища ДВМК

Измеряемый параметр	Песок 100%	Песок 100%	Песок 100%	Песок 97%, известняк 3%, слой внизу колонки	Песок 97%, известняк 3%, равномерная смесь	Песок 94% +известняк 3% смесь+ слой цеолита3%	Песок 94% +известняк 3%+ слой глины с примесью известняка 3 %
pH	3,05	3,47	3,91	6,60	6,96	7,02	6,42
Cu	6035	575	70,5	14,0	2,8	2,0	8,4
Zn	45600	4440	210	24,6	26	149	2020
Pb	230	122	87,5	34,0	<25,0	<25,0	<25,0
Cd	490	45	3,0	4,0	<1,0	2,8	21,7
Fe	33840	21430	7580	457	93,6	73	62,5
Mn	9330	900	54,4	300	54,3	147	4720
Ni	1045	100	5,7	20	<5,0	7,3	213,0
Co	1715	190	20,1	17,7	<5,0	6,2	72,4
Cr	110	16,8	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Al	34785	4760	2280	39,3	19,3	44,3	3440
Si	91180	12560	6850	12190	23360	11750	20400
Li	1550	34,8	16,5	45,5	6,8	10,7	36,9
Sr	620	590	450	480	350	420	426
Ba	26,7	22,5	21,2	20,7	19	52,5	34,5
Be	130	2,1	0,9	<0,2	<0,2	0,2	2,5

Нейтрализация поровых вод приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще хранилищ отходов горно-обогатительных комбинатов и снижению экологической напряженности на окружающей территории. Добавление к техногенным пескам известняка нейтрализует растворы и резко снижает миграционную способность многих токсичных элементов [Дабаева, Плюснин, 2017].

Известно, что в близ нейтральной среде, уменьшается миграционная способность многих химических элементов, в частности резко падает концентрация в растворе алюминия, свинца, меди, цинка, никеля, кобальта, лития.

Рудные элементы переходят в раствор, их концентрация приведена в таблицах 4.5-4.6. В дальнейшем, часть из них осаждается на щелочном, карбонатном барьерах, образуя экзогенные минералы.

Таблица 4.5 - Содержание рудных элементов в фильтрах, мкг/л

*Шифр пробы	A1	A2	Б1	Б2
pH	5,35	6,50	5,65	6,69
Cu	273	30	11	8
Zn	19640	9880	81	31
Pb	<30	<30	<30	<30
Fe	10090	5310	47	34
Ni	510	320	10	<5
Co	674	458	7.0	<5
Cr	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5

*Примечание A1, A2– в растворах в начале и в конце фильтрации через пески со слоем известняка; Б1,Б2 – в растворах в начале и в конце фильтрации через смесь песка с известняком

Известняк, рассеянный по всей толще песков эффективнее удаляет из раствора все определенные нами химические элементы, включая редкоземельные.

Таблица 4.6 – Содержание редкоземельных элементов, мкг/л

Шифр пробы	A1	A2	Б1	Б2
pH	5,35	6,50	5,65	6,69
La	32	7	<5	<5
Ce	52	<10	<10	<10
Nd	25	<5	<5	<5

Sm	10	<10	<10	<10
Eu	3	<10	<10	<10
Gd	9	<5	<5	<5
Dy	9,8	<5	<5	<5
Ho	<5	<5	<5	<5
Er	<5	<5	<5	<5
Tm	<2	<2	<2	<2
Yb	6	<0,2	<0,2	<0,2
Lu	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Y	75	<10	<10	<10

4.3. Исследование влияния рН среды на миграцию редких земель и других химических элементов в толще хвостов переработки руд

Эксперименты проводились на лабораторной экспериментальной установке, которая представляет собой емкость объемом 12л, в нижней части которой трубка с внутренним диаметром 12 мм. Трубка собирается из отдельных звеньев длиной 20 см. В емкость помещается песок из хвостохранилища. В трубке размещаются нейтрализующий реагент и адсорбенты для концентрирования химических элементов из раствора. Емкость и трубка разделены стекловатой, которая препятствует перемещению твердого материала током воды из емкости в трубку. При проведении экспериментов дистиллированная вода распыляется на поверхность песка, просачивается через всю толщу и растворяет подготовленные к миграции химические элементы и соединения, затем через отверстие попадает в трубку, где растворенные вещества реагируют с реагентом и адсорбентом. Проведена серия экспериментов по вымыванию растворенного вещества из поровых вод и взаимодействию кислых вод с известняком.

Для экспериментов использовался песок из хвостохранилища Джидинского ВМК, дистиллированная вода, известняк месторождения Зун-

Нарын - фракции с размером частиц 1-2 мм и 0,5-1,0 мм. Целью экспериментов было определение концентрации микроэлементов, включая редкоземельные элементы, вымывающихся из песков дистиллированной водой при разных значениях рН растворов, исследование их содержания и форм высачивания на известняке.

При проведении экспериментов для смачивания всей толщи песка в емкости потребовалось 2500 мл воды. Вода на поверхность песка распылялась порциями по 100 мл, после насыщения пор водой, вода стала поступать в реакционную трубку, из которой производился отбор проб для определения рН и концентрации микроэлементов в растворе. Всего было пропущено в каждом эксперименте по 3600 мл воды, отобрано по 11 проб воды.

В экспериментах использовались разные фракции известняка и это оказывало влияние на формирование кислотных условий среды в реакционной колонке при инфильтрации растворов.

4.3.1. Взаимодействие промывных вод с известняком в сильно кислой среде

При формировании дренажного потока через толщу песка и слой известняка фракции 1-2 мм образуются растворы, рН которых находится в интервале от 2,8 -3,9.

По данным атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой фильтрат с таким низким значением рН характеризуется повышенным содержанием ряда элементов (табл.4.7).

Таблица 4.7 – Микроэлементный состав фильтрующихся растворов, мкг/мл

Компонент	рН										
	2,83	2,9	2,9	2,92	3,01	3,10	3,12	3,14	3,17	3,17	3,9
Ni	3,98	4,46	5,31	5,11	4,85	4,28	4,06	3,62	3,34	3,05	2,31
Co	0,98	1,07	1,28	1,22	1,17	1,03	0,95	0,86	0,8	0,71	0,52
Cr	0,21	0,23	0,12	0,1	0,05	0,05	0,02	0,002	0,02	0,01	<0,005
Al	628	644	838	792	718	620	558	470	416	362	257

Si	20,5	20	30	34	35,3	34	38	37,2	38	35,8	38,7
Sr	5,72	5,14	4,26	5,12	5,23	5,08	5,73	5,5	5,77	5,76	5,76
Ba	0,09	0,09	0,11	0,11	0,1	0,09	0,09	0,08	0,08	0,07	0,06
Be	1,03	1,17	1,53	1,42	1,33	1,16	1,08	0,96	0,9	0,75	0,57
Cd	5,76	6,46	7,97	7,71	7,2	6,13	5,86	5,28	4,74	4,36	3
Cu	283	298	373	317	276	233	193	164	136	133	84,1
Zn	594	650	880	769	695	574	440	360	267	312	178
Fe	175	183	176	164	130	126	119	113	107	117	119
Pb	18,9	23,1	24,2	23,8	27,3	28,7	35	46,6	56,7	61,6	1,4
Mn	300	301	311	303	318	308	290	277	289	288	400

При взаимодействии с известняком произошло повышение рН инфильтрующихся растворов с 2,83 до 3,9. В результате взаимодействия с известняком в растворе стало в четыре раза меньше цинка, кадмия в три раза, бериллия в 1,5 раза. Но в целом концентрация этих элементов остается все еще очень высокой. При достигнутых значениях рН совершенно не происходит высаживания из раствора марганца, алюминия и кремния, которые могут в потенции образовать труднорастворимые вещества с очень высокой сорбционной способностью и при формировании осадков вывести из раствора многие токсичные химические элементы.

Редкоземельные элементы ведут себя по-другому. Первоначально в растворе фиксируются их очень высокие концентрации (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Содержание редкоземельных элементов в растворах, мкг/мл

pH	2,83	2,9	2,9	2,92	3,01	3,10	3,12	3,14	3,17	3,17	3,9
La	1,1	1,2	1,43	1,18	1,02	0,84	0,725	0,6	0,52	0,47	0,37
Ce	2,47	2,71	3,18	2,57	2,21	1,81	1,52	1,27	1,08	0,97	0,744
Pr	0,325	0,35	0,39	0,32	0,285	0,23	0,19	0,17	0,14	0,13	0,11
Nd	1,5	1,65	1,93	1,54	1,29	1,05	0,86	0,71	0,6	0,55	0,46
Sm	0,46	0,51	0,59	0,48	0,4	0,33	0,27	0,22	0,19	0,18	0,14
Eu	0,144	0,157	0,18	0,15	0,123	0,103	0,085	0,068	0,061	0,057	0,044
Gd	0,58	0,64	0,74	0,59	0,5	0,4	0,34	0,27	0,24	0,23	0,17
Tb	0,093	0,1	0,12	0,098	0,084	0,068	0,057	0,046	0,04	0,039	0,03
Dy	0,52	0,57	0,7	0,57	0,5	0,39	0,35	0,27	0,25	0,24	0,18

Ho	0,098	0,11	0,13	0,1	0,087	0,071	0,059	0,048	0,043	0,041	0,029
Er	0,27	0,3	0,36	0,29	0,246	0,2	0,17	0,13	0,12	0,12	0,082
Tm	0,035	0,038	0,05	0,04	0,031	0,026	0,021	0,017	0,015	0,015	0,011
Yb	0,246	0,27	0,32	0,26	0,22	0,18	0,15	0,012	0,106	0,1	0,071
Lu	0,025	0,03	0,032	0,027	0,022	0,018	0,015	0,013	0,011	0,011	0,007
Y	2,9	3,21	3,77	3,06	2,6	2,15	1,79	1,45	1,33	1,26	0,87
∑ TR	10,766	11,845	13,922	11,275	9,618	7,866	6,602	5,294	4,746	4,782	3,318

Наиболее высокими содержаниями выделяются Y, Ce, Nd, Dy. Затем с ростом pH содержание редких земель уменьшается, примерно в три раза. Но в растворе находятся все еще очень высокие их содержания. Конфигурация в распределении всех редких земель в зависимости от pH растворов одинаковая (рис. 4.6).

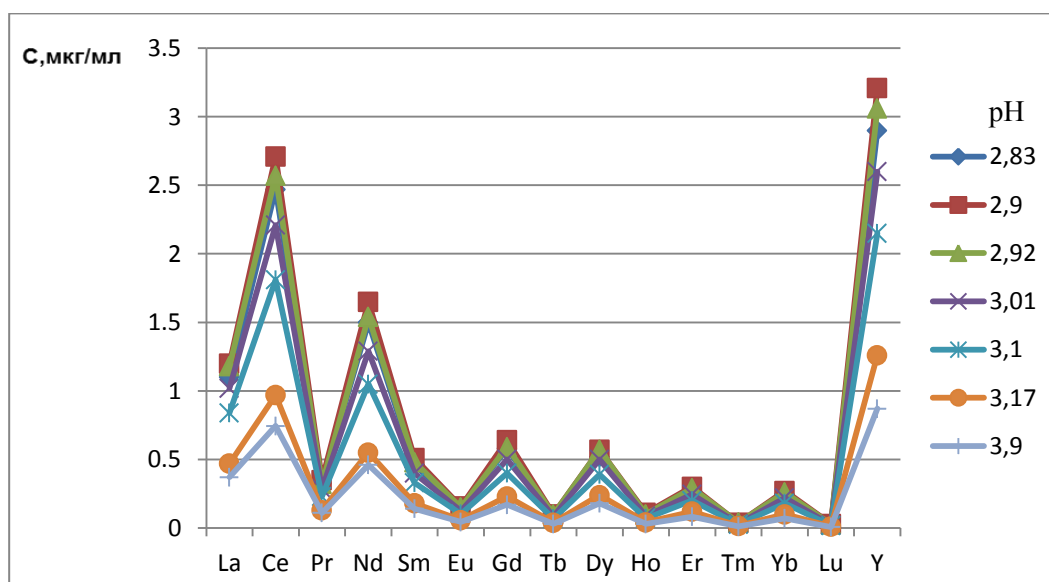


Рис.4.6 – Распределение редкоземельных элементов в фильтрующихся растворах, через известняк фракции 1-2 мм.

4.3.2. Взаимодействие промывных вод с известняком в слабо кислой среде

При формировании дренажного потока через толщу песка и слой известняка фракции 1-0,5 мм образуются растворы, pH которых достигает значений 4,38 - 5,3.

Использование фракции известняка 1-0,5 мм позволяет первоначально быстро достичь нейтрализации кислых поровых растворов. Однако последующие порции фильтрата стали более кислые (табл.4.9-4.10), что вероятно связано с образованием пленки гипса, которая не позволяла в полной мере протекать реакции нейтрализации.

Таблиц 4.9 – Содержание химических элементов вымываемых из песков и взаимодействовавших с известняком фракции 1-0,5 мм, мкг/мл

pH	5,3	4,41	4,38	4,41	4,40	4,53	4,51	4,40	4,41	4,39	4,38
Ni	3,54	3,07	1,79	1,6	2,59	2,55	2,51	2,36	2,72	2,72	2,36
Co	0,74	0,66	0,63	0,67	0,64	0,62	0,62	0,59	0,63	0,6	0,56
Al	688	644	403	409	636	612	607	609	579	614	582
Si	87,9	62,7	42,9	57,7	72,3	55,4	62,3	57,7	50,3	40	40,8
Sr	7,28	6,84	3,6	4,01	6,46	6,09	6,54	7,32	6,94	6,36	7,69
Ba	0,09	0,07	0,16	0,14	0,09	0,07	0,06	0,05	0,07	0,06	0,06
Be	0,76	0,65	0,52	0,54	0,55	0,53	0,5	0,48	0,5	0,54	0,39
Cd	2,56	2,35	1,44	1,36	1,98	1,95	1,88	1,79	2,02	2,02	1,72
Cu	125	121	117	120	123	114	117	117	106	97,3	107
Zn	137	122	108	90,7	94,7	93,5	90,7	91,5	106	102	98,2
Pb	19	13	18	18	15	17	17	14	21	10	9
Fe	86,5	99,4	104	80,5	62	48,7	31,9	25,6	20,3	17,5	3,5
Mn	902	947	1280	1093	1053	865	792	627	579	542	389
Li	1,18	1,05	1	0,84	0,88	0,86	0,86	0,84	1	0,96	0,92

Таблица 4.10 – Содержание редкоземельных элементов в фильтрующихся через известняк фракции 1-0,5 мм растворах, мкг/мл

pH	5,3	4,41	4,38	4,41	4,40	4,53	4,51	4,40	4,41	4,39	4,38
La	0,07	0,12	0,1	0,26	0,27	0,23	0,21	0,21	0,16	0,1	0,09
Ce	0,02	0,15	0,18	0,58	0,62	0,45	0,39	0,44	0,27	0,15	0,19
Pr	0,06	0,07	0,06	0,16	0,16	0,14	0,12	0,11	0,082	0,059	0,039
Nd	0,21	0,058	0,058	0,21	0,21	0,17	0,16	0,17	0,12	0,065	0,06
Sm	0,015	0,026	0,027	0,072	0,073	0,061	0,054	0,056	0,039	0,025	0,027
Eu	0,003	0,006	0,006	0,019	0,019	0,016	0,014	0,014	0,009	0,006	0,005
Gd	0,031	0,06	0,065	0,15	0,15	0,13	0,12	0,12	0,084	0,057	0,068

Tb	0,018	0,022	0,021	0,033	0,034	0,029	0,026	0,025	0,02	0,015	0,016
Dy	0,041	0,044	0,04	0,09	0,093	0,079	0,06	0,066	0,049	0,039	0,024
Ho	0,005	0,01	0,006	0,021	0,021	0,016	0,014	0,015	0,01	0,005	0,005
Er	0,019	0,036	0,028	0,1	0,11	0,094	0,09	0,1	0,06	0,04	0,039
Tm	0,007	0,008	0,006	0,011	0,01	0,009	0,007	0,006	0,005	0,003	0,002
Yb	0,009	0,019	0,014	0,047	0,048	0,04	0,039	0,035	0,022	0,014	0,013
Lu	0,003	0,004	0,005	0,01	0,011	0,009	0,01	0,009	0,007	0,005	0,006
Y	0,053	0,12	0,1	0,42	0,44	0,36	0,3	0,3	0,21	0,12	0,12

Применение известняка 0,5-1 мм путем его добавления к техногенным пескам позволяет достичь повышения рН поровых растворов до 5,3. В этих условиях сохранились высокие концентрации в растворе алюминия и марганца, их концентрация в среднем составила 580 и 824 мкг/л. Содержание других тяжелых металлов немного снизилось - Cu-114; Zn -103; Pb -15 мкг/мл.

Изменение рН в сторону увеличения приводит к изменению миграционных способностей ряда элементов. После взаимодействия растворенных веществ с известняком в растворе резко сократилась концентрация редкоземельных элементов (в 2,4 - 10 раз для разных элементов), хотя рН растворов оставался кислым - 4,3-5,3 (рис.4.7).

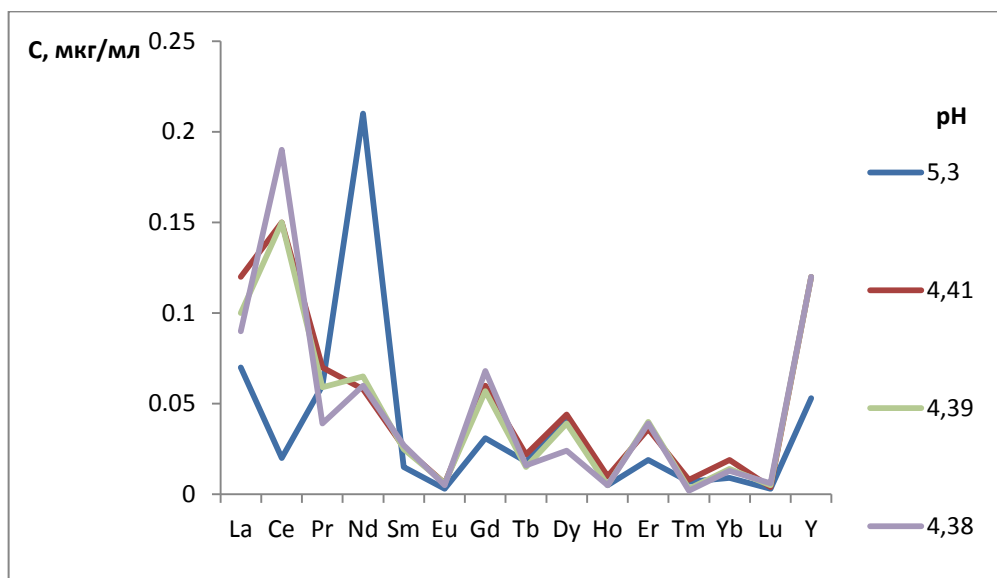


Рис.4.7 – Распределение редкоземельных элементов в фильтрующихся растворах, через известняк фракции 0,5-1 мм.

Снижение содержание редкоземельных элементов в растворах сопряжено с увеличением их концентрации в известняке (табл.4.11).

Таблица 4.11 – Содержание редкоземельных элементов в известняке после эксперимента, г/т

Номер пробы	Известняк исходный	Известняк после эксперимента с Джидинским песком	Известняк после эксперимента с Бом-Горхонским песком
La	<2	3,53	18,8
Ce	<3	6,12	42,2
Pr	<2	<2	4,54
Nd	<2	3,26	17,4
Sm	<1,5	<1,5	3,85
Eu	<0,1	0,39	0,69
Gd	<2	<2	2,02
Tb	<1	<1	<1
Dy	<0,5	1,43	1,37
Ho	<0,5	<0,5	<0,5
Er	<2	0,72	0,54
Tm	<3	<0,3	<0,3
Yb	<2	0,78	0,72
Lu	<0,15	<0,15	<0,15
Y	<1,5	8,09	11,2
∑ TR	11,5	28,0	104,3

Таким образом, известняк является эффективным осадителем редкоземельных элементов из раствора. Различия в содержаниях редких земель в известняке при промывании песков Джидинского и Бом-Горхонского хвостохранилищ связаны с их концентрацией в исходных песках.

Силикатный анализ показал значительную трансформацию химического состава используемого в эксперименте известняка. В частности отмечено значительное увеличение в известняке после эксперимента содержания кремния, алюминия, железа и уменьшение доли кальция (табл.4.12).

Таблица 4.12 – Макроэлементный состав известняка, используемого в экспериментах, %

Компонент	Проба	
	Исходный	Прореагировавший с кислыми водами
SiO ₂	1,00	2,90
TiO ₂	0,08	0,09
Al ₂ O ₃	0,30	0,80
Fe ₂ O ₃	0,11	0,63
FeO	0,04	0,19
MnO	0,01	0,02
MgO	0,60	0,63
CaO	55,90	53,46
Na ₂ O	0,03	0,08
K ₂ O	0,03	0,14
P ₂ O ₅	<10	<10
П.п.п.	42,10	41,04
Сумма	100,20	99,98

Увеличение ряда компонентов в матрице известняка после эксперимента отражает особенности фильтрующихся растворов, через установку, заполненную техногенным песком и реагентом.

4.4. Эксперимент по нейтрализации вод в отстойнике Бом-Горхонского ГОКа

На территории природно-техногенной системы месторождения Бом-Горхон проведен полупромышленный эксперимент по нейтрализации кислых вод. Способ нейтрализации заключался в использовании нейтрализующего карбонат содержащего материала в виде крупных глыб. Они помещались в отстойник, расположенный в долине реки Зун-Тигня на 3 месяца. При контакте с карбонатом кальция кислые воды активно взаимодействуют с веществом на поверхности, частично нейтрализуются. При этом на поверхности карбоната кальция высаживается гипс, который препятствует проникновению воды к кальциту, в силу этого процесс нейтрализации растворов прекратился. Изменениям подвергся слой известняка 2-3 см.

Нами были отобраны образцы карбонатной породы, которая прореагировала с кислыми водами прудов-отстойников. Был произведен ряд анализов измененной и неизменной частей породы. Результаты представлены в таблицах (4.13-4.15) и на графиках (рис.4.8-4.10). Порода, с индексом «Н» - неизменная, в то время, как порода, с индексом «И» - измененная, которая прореагировала с водами прудов-отстойников.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что карбонатная порода (известняк) в кислой среде концентрирует SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , но при этом из породы выносятся MgO , CaO .

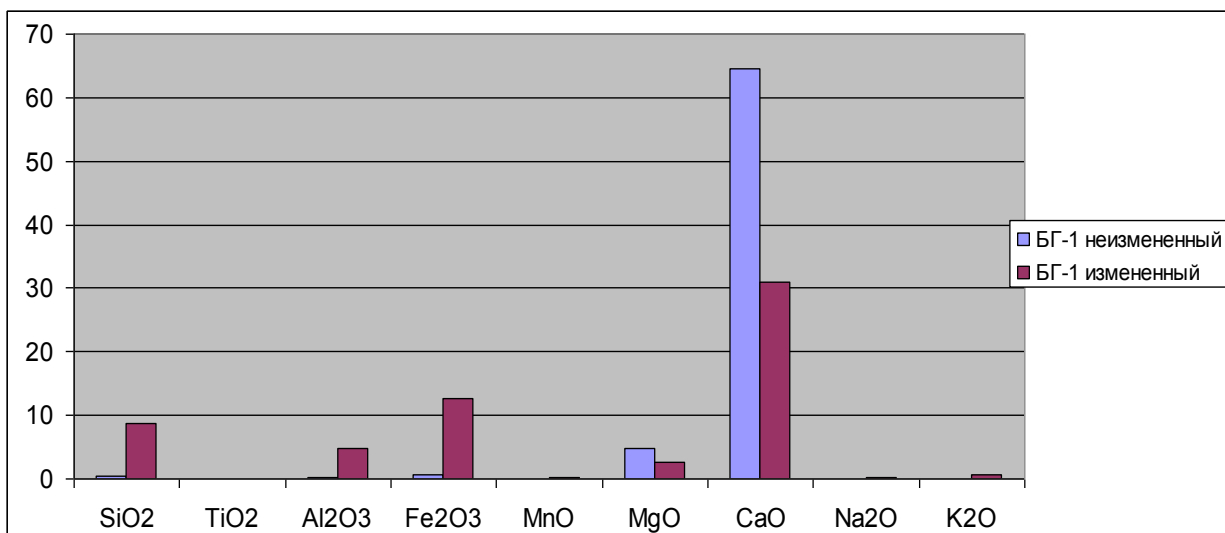


Рис. 4.8. Соотношение в содержаниях макрокомпонентов в измененной и неизменной частях породы, в %

Таблица 4.13 – Результаты макрокомпонентного анализа карбонатной породы, в %

№ п/п	1	2	3	4	5	6
№ пробы	БГ-1Н	БГ-1И	БГ-2Н	БГ-2И	БГ-3Н	БГ-3И
SiO ₂	0,50	8,80	5,10	15,90	27,60	42,10
TiO ₂	0,04	0,10	0,09	0,12	0,35	0,55
Al ₂ O ₃	0,18	4,83	2,67	6,87	5,90	8,60
Fe ₂ O ₃	0,75	12,72	7,91	7,21	3,36	3,74
FeO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,35	0,43
MnO	0,03	0,28	0,13	0,29	0,11	0,13

MgO	4,70	2,71	4,36	3,56	1,97	2,80
CaO	64,60	31,06	40,72	26,80	30,80	17,73
Na ₂ O	<0,01	0,21	0,13	0,73	0,99	1,50
K ₂ O	0,05	0,65	0,30	0,99	1,88	2,61
P ₂ O ₅	0,02	0,09	0,08	0,10	0,11	0,16
п.п.п	29,14	22,52	26,32	19,96	22,46	14,87
Сумма	100,01	83,97	87,81	82,53	95,88	95,22
S	0,32	5,32	4,38	6,08	0,91	0,96
SO ₃	0,81	13,31	10,96	15,19	2,28	2,4
F	0,05	2,06	0,63	1,61	0,23	0,26
Fe ₂ O ₃	0,75	12,72	7,91	7,21	3,75	4,22

Также, измененная часть породы, т.е. та, которая прореагировала с кислой водой отстойника, сконцентрировала в себе редкоземельные элементы, такие как La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y и др.

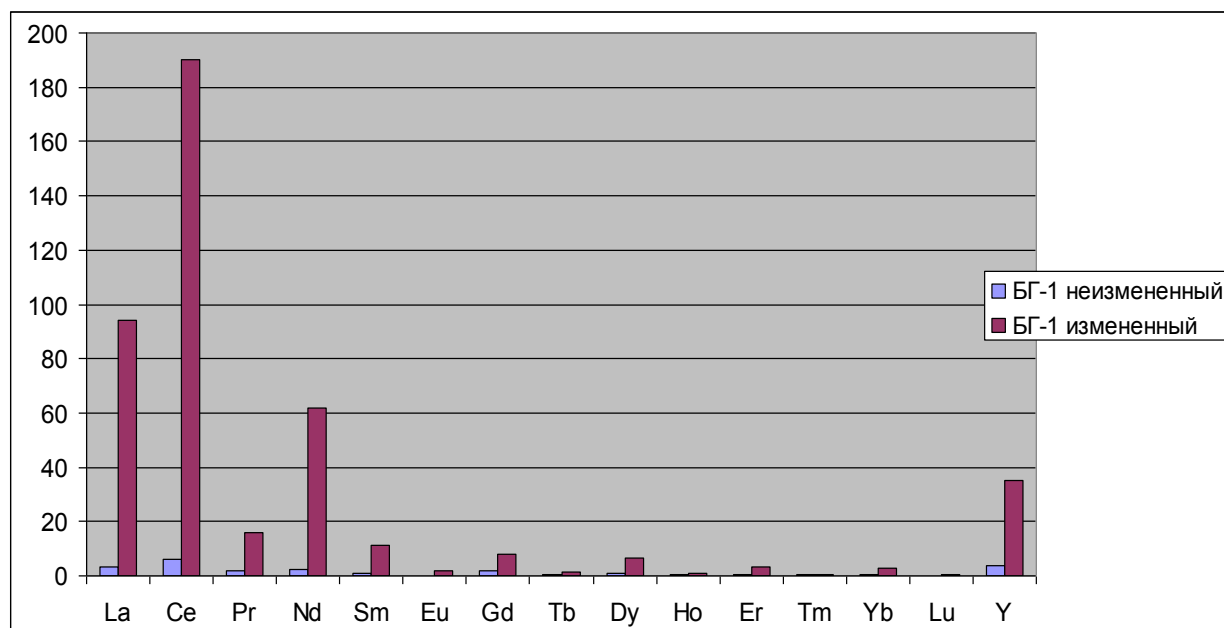


Рис. 4.9. Соотношение содержаний редких земель в измененной и неизменной породе, г/т

Таблица 4.14 – Результаты ICP-AES анализа карбонатной породы, г/т

№ п/п	1	2	3	4	5	6
№ пробы	БГ-1Н	БГ-1И	БГ-2Н	БГ-2И	БГ-3Н	БГ-3И
La	3,3	94	40	94	26,0	34,7
Ce	6,0	190	85	200	48,3	66
Pr	<2	16,0	6,6	15,5	4,2	5,4
Nd	2,4	62,0	27,5	63,0	17,5	25,4
Sm	<1	11,4	5,1	11,5	3,0	4,6
Eu	0,12	1,86	0,87	1,95	0,54	0,79
Gd	<2	7,85	3,7	8,1	2,2	3,3
Tb	<0,5	1,3	0,66	1,4	<0,5	0,65
Dy	<1	6,7	3,0	6,7	1,9	2,8
Ho	<0,5	1,15	0,5	1,1	<0,5	0,50
Er	<0,5	3,1	1,4	3,1	0,84	1,35
Tm	<0,3	0,34	<0,3	0,50	<0,3	<0,3
Yb	0,24	3,0	1,3	2,9	0,95	1,5
Lu	<0,15	0,42	0,18	0,38	<0,15	0,22
Y	3,9	35,9	16	35,0	9,8	14,0

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа показали, что карбонатная порода в условиях кислой среды, концентрирует в себе и ряд металлов, таких как Cr, V, Co, Ni, Cu.

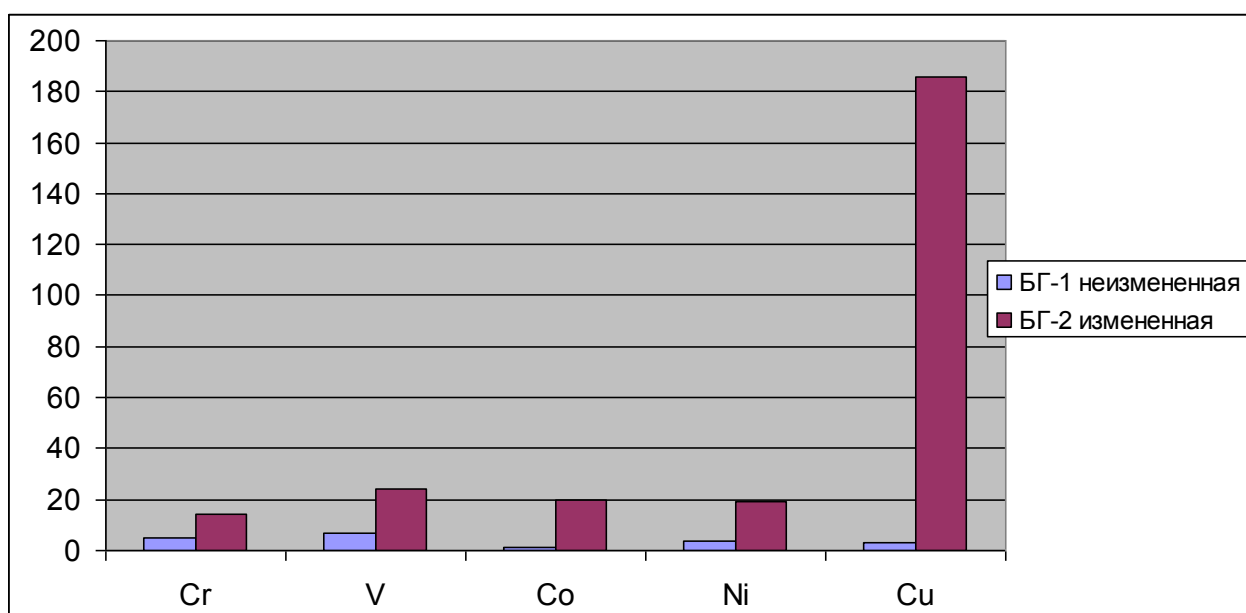


Рис. 4.10. Соотношение средних содержаний тяжелых металлов в измененной и неизмененной частях породы, г/т

В результате проведенного эксперимента установлено, что в кислых водах хорошо мигрирует Cu, Ni, Co, Cr, V, среди редкоземельных элементов легко подвижны лантан, церий, неодим. Измененные кислыми водами части карбонатной породы сосредоточили в себе большее количество SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃; также, они содержат редкие земли, такие как La, Ce, Nd и ряд тяжелых металлов.

Таблица 4.15 – Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа карбонатной породы, г/т

№ п/п	1	2	3	4	5	6
№ пробы	БГ-1Н	БГ-1И	БГ-2Н	БГ-2И	БГ-3Н	БГ-3И
Cr	<5	14	10	36,5	19	21
V	7	24	16	50	42	50
Co	1	20	9	34	4	5
Ni	3,5	19,5	11	20	8	11
Cu	<3	186	67	164	34	39

Приведенные в таблицах результаты анализа показывают, что химические преобразования известняка захватывают значительно большую его массу, чем воспринимаемые на глаз изменения. В пробах 2 и 3 в глубинных слоях обнаруживаются высокие содержания всех определенных нами химических элементов. А химически неизменной части известняка соответствуют анализы, приведенные только для пробы БГ1Н. Все остальные пробы характеризуют преобразованный в разной степени кислыми растворами известняк.

Результаты полупромышленного эксперимента показывают принципиальную возможность использования известняка для извлечения ценных в промышленном отношении компонентов, находящихся в

растворенном состоянии в отстойниках и прудах-накопителях горно-промышленных предприятий осуществляющих разработку вольфрамовых месторождений.

* * *

Таким образом, можно заключить, в кислых условиях хорошо мигрирует широкий спектр элементов, в том числе, редкоземельные элементы, золото.

При достижении рН до 4,4 активно осаждаются железо и связывается в минеральные фазы в следующих соединениях:

- 1) с хромом(10-14%), алюминием(2%), кремнием (1%), диспрозием (4%),
- 2) с алюминием(2%), кремнием (1%), самарием (1,29%)
- 3) с алюминием(2%), кремнием (1%), празеодимом (0,89%)

Повышение рН до 5,3 сопровождается связыванием кальцитом таких элементов как цинк(2-17%), кадмий (0,65-22%) в ассоциации с алюминием(1-12%), кремнием (1%), фтором(1-18%).

Экспериментально установлено, что нейтрализация поровых вод приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще хранилищ отходов горно-обогатительных комбинатов. В качестве нейтрализующего реагента наиболее дешев и достаточно эффективен известняк, который вносится в виде рассеянной по всей толще добавки или в виде хорошо проницаемого для воды слоя с размером частиц 1-0,5 мм.

ГЛАВА 5

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ НОВООБРАЗОВАНИЙ

Экспериментальные исследования взаимодействия кислых вод с известняком проводились на двух экспериментальных установках. Первоначально известняк помещался на дно ванночек, а сверху размещались пески из хвостохранилищ. Сверху пропускалась вода. В этой серии экспериментов в толщу известняка, наряду с образующимися минералами при взаимодействии агрессивных растворов с известняком, попадали минералы, перенесенные движущимся потоком воды из выше лежащих песков. Поэтому при анализе на электронном микроскопе в толще известняка было выявлено ряд эндогенных и образовавшихся гидротермальным путем минералов. Когда нами были выявлены эти недостатки в эксперименте, была создана другая установка, которая позволила исключить попадание первичных минералов в среду новообразований. Тем не менее, мы посчитали возможным включить в представленную работу результаты исследования, полученные на первой установке, так как они составляют довольно значительный блок проведенных нами исследований. Просим отнестись с пониманием к фотографиям, на которых наряду с новообразованиями фиксируются эндогенные и гидротермально образованные минералы.

Как показали исследования на электронном микроскопе, преобладающей формой минералов, образующихся на поверхности прореагировавшего известняка, являются сульфаты. Из раствора при взаимодействии с кальцитом, на его поверхности интенсивно кристаллизуется ангидрит с размером зерен до 70 мкм, который окружен оксидами железа и включениями портландита. Здесь же в микрокристаллической массе среди гидрокислов кальция отмечается пирит с размытой поверхностью (рис.5.1 А). Он вымыт током движущегося раствора из песков.

На поверхности частично преобразованного зерна известняка выделяется образование гипса, представленное прозрачным удлиненным

кристалликом размером 4 мкм. Кальций в этом новообразовании частично замещается железом. Примесными компонентами являются алюминий (Al - 0,91%), калий (K - 0,35%). Среди рыхлой массы на поверхности частично прореагировавшего с раствором известняка выделяется пирит с размером зерна 6 мкм (рис. 5.1 Б).

Новообразования, представленные тонкой взвесью, содержат пластинчатый гипс трещиноватой текстуры, флюорит размером 5 мкм, здесь встречается фенакит в виде тонкослойной пленки, окруженной сернокислым железом с примесями свинца (Pb - 6,45 %) (рис. 5.1 В). Среди рыхлой аморфной массы выделяется кристалл пирита (рис. 5.1 Г), шеелита с примесью рения (Re - 3,26), фтора (F - 5,92).

При взаимодействии с кислой поровой водой на поверхности зерен карбоната формируются сульфаты железа, гидроксид кальция (портландит), что обусловлено процессом кристаллизации их при нейтрализации раствора вблизи поверхности.

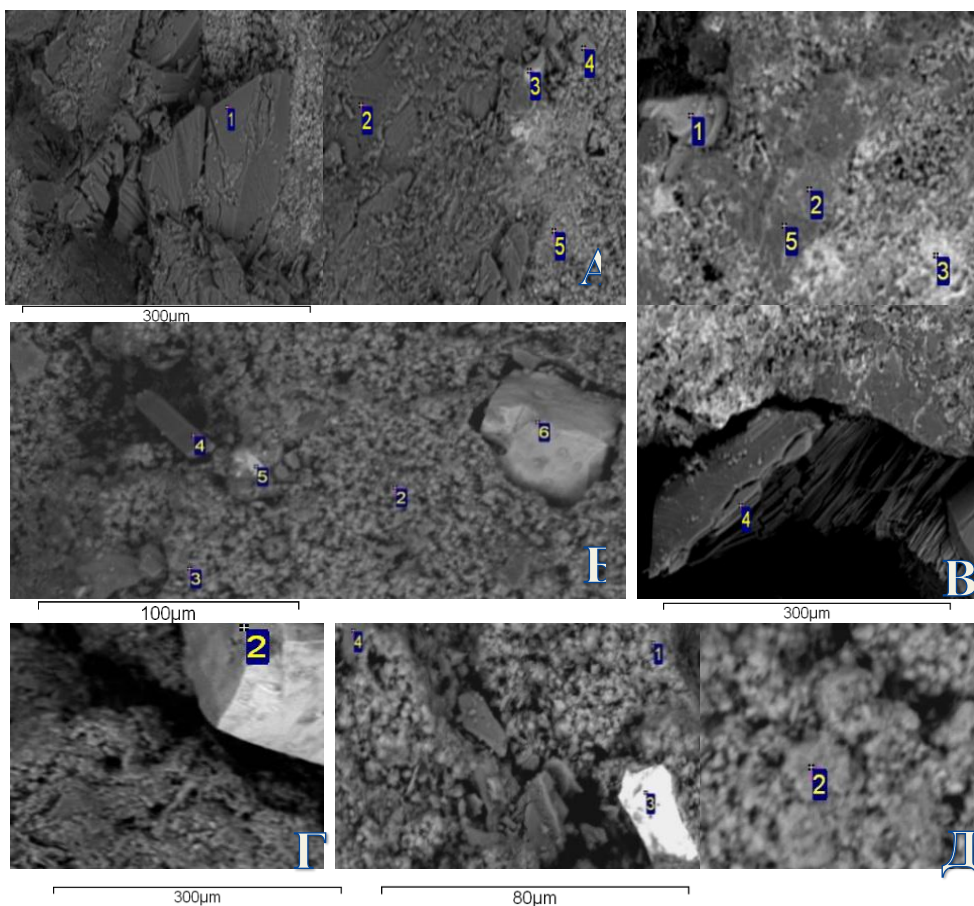


Рис. 5.1 Новообразования в частицах известняка из эксперимента с равномерным распределением их в толще песка. А: 1,2 – ангидрит, 3 – пирит, 4 – портландит, 5 – оксид железа с примесью кремния, алюминия, титана; Б: 2,3 – сернокислое железо с примесью кремния, алюминия, титана, натрия, калия, 4 – гипс, 5 – шеелит, 6 – пирит; В: 1 – флюорит, 2 – оксид железа, 3 – оксид железа с примесью свинца, 4 – гипс, 5 – фенакит; Г: 2 – пирит; Д: 1,2 – фториды железа с примесями натрия и калия, 3 – шеелит, 4 – фторид железа (номера на рисунках соответствуют участкам, где произведен микроанализ)

Таблица 5.1 – Элементный состав основных микровключений, представленных на рис. 5.1, %

Минерал	Si	Ti	Al	Fe	Ca	K	F	W	S	O
Ангидрит	0,55		0,27	1,88	21,96				18,02	61,61
Ангидрит	0,83		0,29	1,55	23,12				20,4	96,99
Пирит				43,37					51,22	
Портландит				4,89	45,98					47,5
Гипс	1,69		0,63	2,44	21,33	0,35			18,59	100,62
Шеелит			0,91	3,77	13,41	0,41		57,92	2,04	31,99
Флюорит	3,51		0,49	1,53	50,04		69,33			

Изменение способа добавления известняка к пескам влечет за собой изменение микровключений на поверхности зерен известняка. В случае применения известняка для нейтрализации кислых поровых вод путем создания отдельного его слоя, на поверхности кальцита формируются минеральные фазы разного состава. Из раствора удаляется фтор, который связывается кальцием, поступающим из разлагающегося известняка. Фтора в растворе относительно много и по мере поступления кальция образуются мелкие кристаллы флюорита, которые и покрывают поверхность известняка.

Также значительную часть поверхности зерна кальцита занимает гидроксид кальция (рис.5.2).

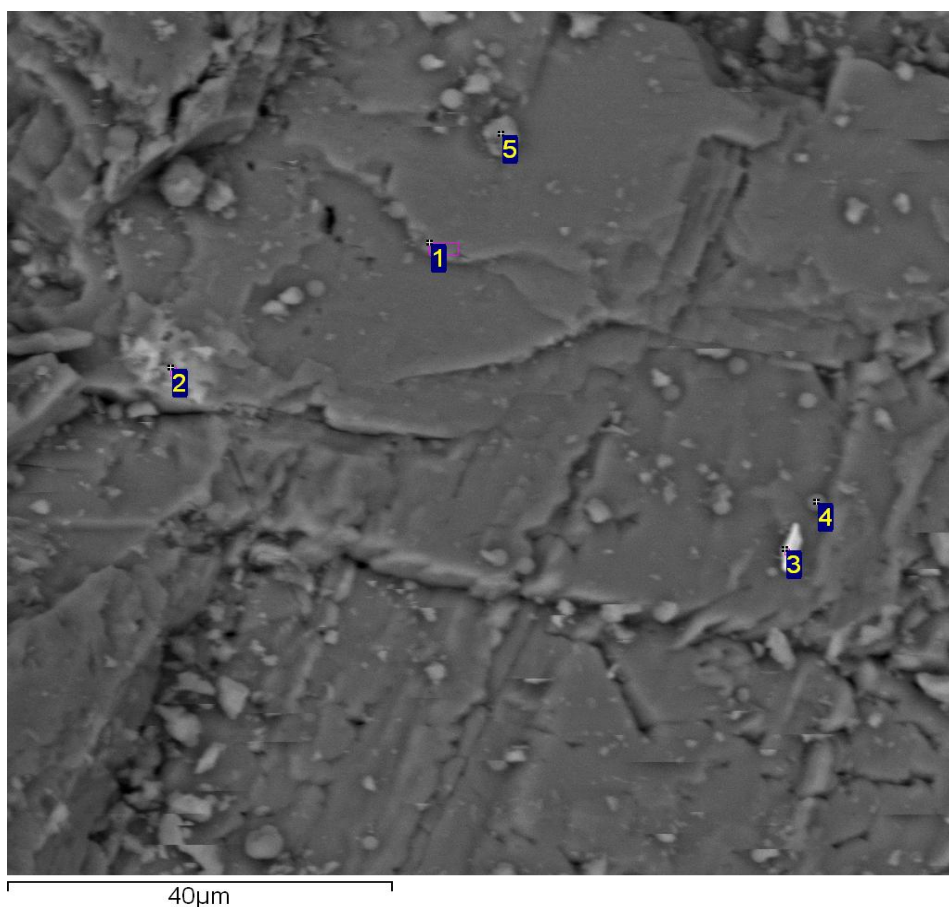


Рис.5.2 – Электронно-микроскопический снимок новообразований: 1,2 – гидроксид кальция; 2,3 – кристаллы содержащие, Fe, Ca; 4,5 – флюорит

Таблица 5.2 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.2), %

Site	Spectrum	Si	Al	Fe	Mg	Ca	F	O
9	1		0,71	0		44,19		55,1
9	2	0,69	1,67	18,77		18,58		60,29
9	3		2,14	60,28		14,59		23
9	4		7,4	0	0,87	18,78	33,17	39,78
9	5		2,78	0		31,33	12,32	53,56

Таким же образом обычно образуются выделения гипса, которые часто фиксируются на поверхности известняка. На поверхности кальцита кристаллизуются гипс в форме чешуйчатых и зернистых масс (рис.5.3).

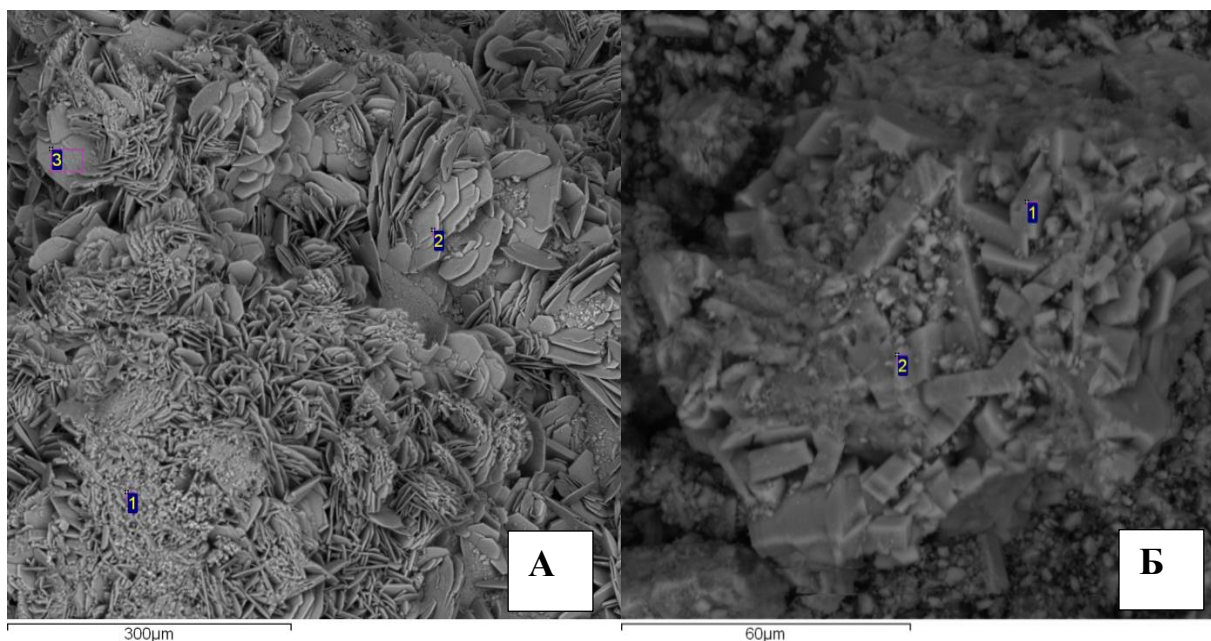


Рис.5.3 Формы выделения гипса: А – чешуйчатые массы, Б – зернистые массы

Таблица 5.3 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.3), %

Site	Spectrum	Al	Ca	S	F	O
А	1	1,13	18,28	22,33	6,67	86,04
А	2	0,29	18,45	21,07	3,43	84,14
А	3	0,51	15,52	22,73	6,21	110,04
Б	1	0,58	23,67	15,81	3,75	73,37
Б	2	0,41	24,36	17,12	3,5	67,08

В кислой среде формируются гидроокислы кальция с примесью алюминия, железа образуют скопления, имеющие объемные размеры. В их составе присутствуют тяжелые металлы такие, как марганец, цинк, кадмий (рис.5.4).



Рис. 5.4 – Электронно-микроскопический снимок новообразований: 1,3 – серосодержащие соединения кальция с примесью цинка, кадмия; 2 – фторид кальция

Таблица 5.4 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис.5.4), %

Spectrum	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Zn	Cd	S	F	O
1	1,2	9,59	0,79	2,75	8,53	13,05	1,17	0,65	10,77	0	69,59
2	0,5	1,36	1,3	0	0	40,3	0	0	0,4	51,97	61,03
3	0,59	3,58	0	0	1,21	24,83	0	0	15,89	0	63,55

Изучение изменений известняка под микроскопом в режиме VP, показало, что при достижении рН значения 5,33 происходит связывание Zn, Cd, S, Cl в оксидной форме алюминия, железа (рис. 5.5). Зафиксированные на снимках структуры в примеси содержит Si, Mn, Mg, Na, выносимые из силикатов.

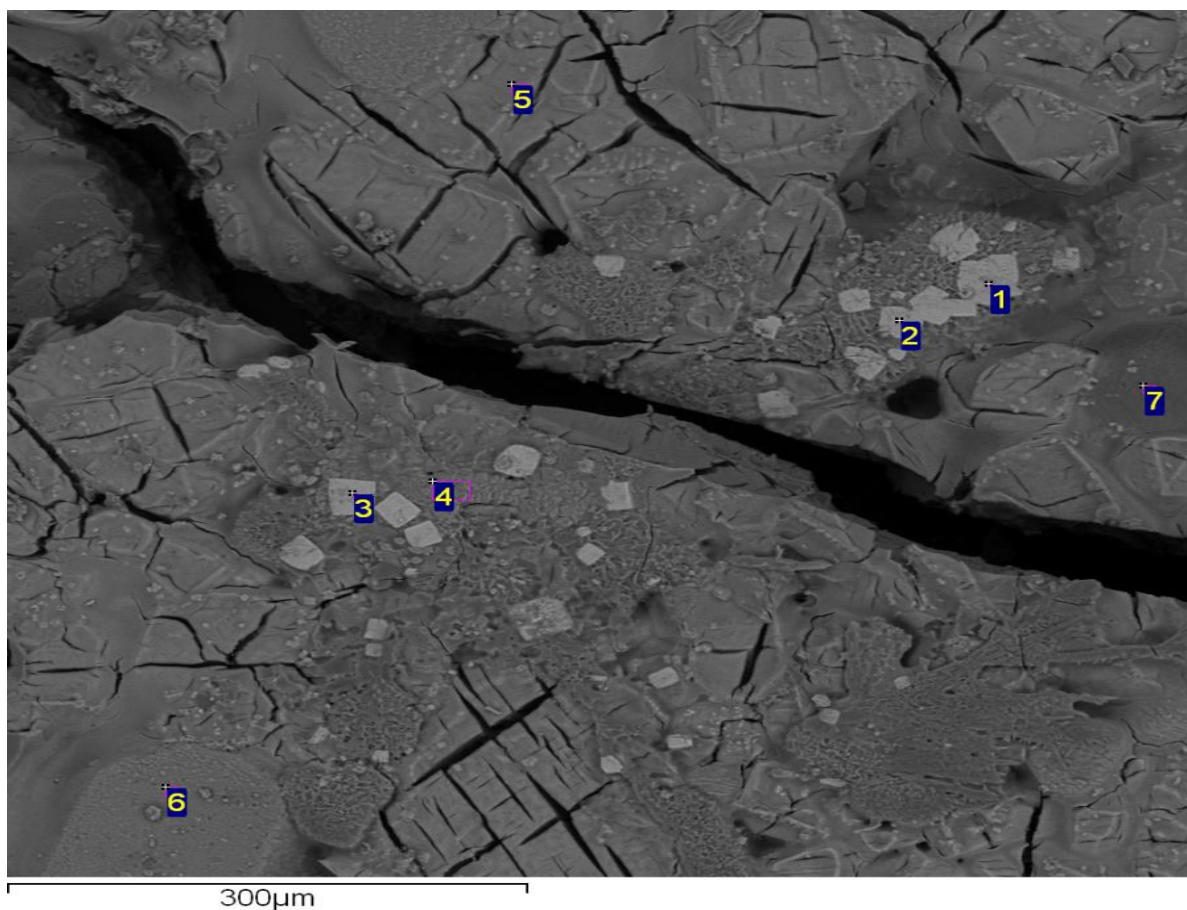


Рис. 5.5 – Электронно-микроскопический снимок новообразований: 1,2,3 – серосодержащие соединения кадмия с примесью цинка; 4,5,6,7 – серосодержащие соединения цинка с примесью магния

Таблица 5.5 – Элементный состав исследуемого участка известняка, представленного на рис. 5.5, %

Место определения	Si	Mn	Mg	Na	K	Zn	Cd	S	Cl	F	O
1	1,26	0	0,64	1,42		2,79	19,14	16,21	14,86		51,43
2	0,41	0,71	0,91	1,73		2,94	22,83	17,62	15,81		50,56
3	0,39	1,22	1,01	1,51		4,31	18,93	17,43	14,84		47,82
4	0,85	5,46	2,48	13,41	0	9,02		18,82	1,86	0	50,01
5	0	1,5	11,32	5,63	0	13,19		21,77	2,01	0	71,22
6	0,34	5,96	2,08	14,97	0	11,38		21,02	1,23	0	49,13
7	0	1,23	1,18	7,53	1,26	2,98		26,4	0,88	2,82	54,03

В окружении зернистой массы гипса формируются выделения сульфата цинка в ассоциации хлоридных соединений, что указывает на выщелачивание

элементов из породообразующих минералов и дальнейшее их накопление на поверхности прореагировавшего известняка (рис.5.6).

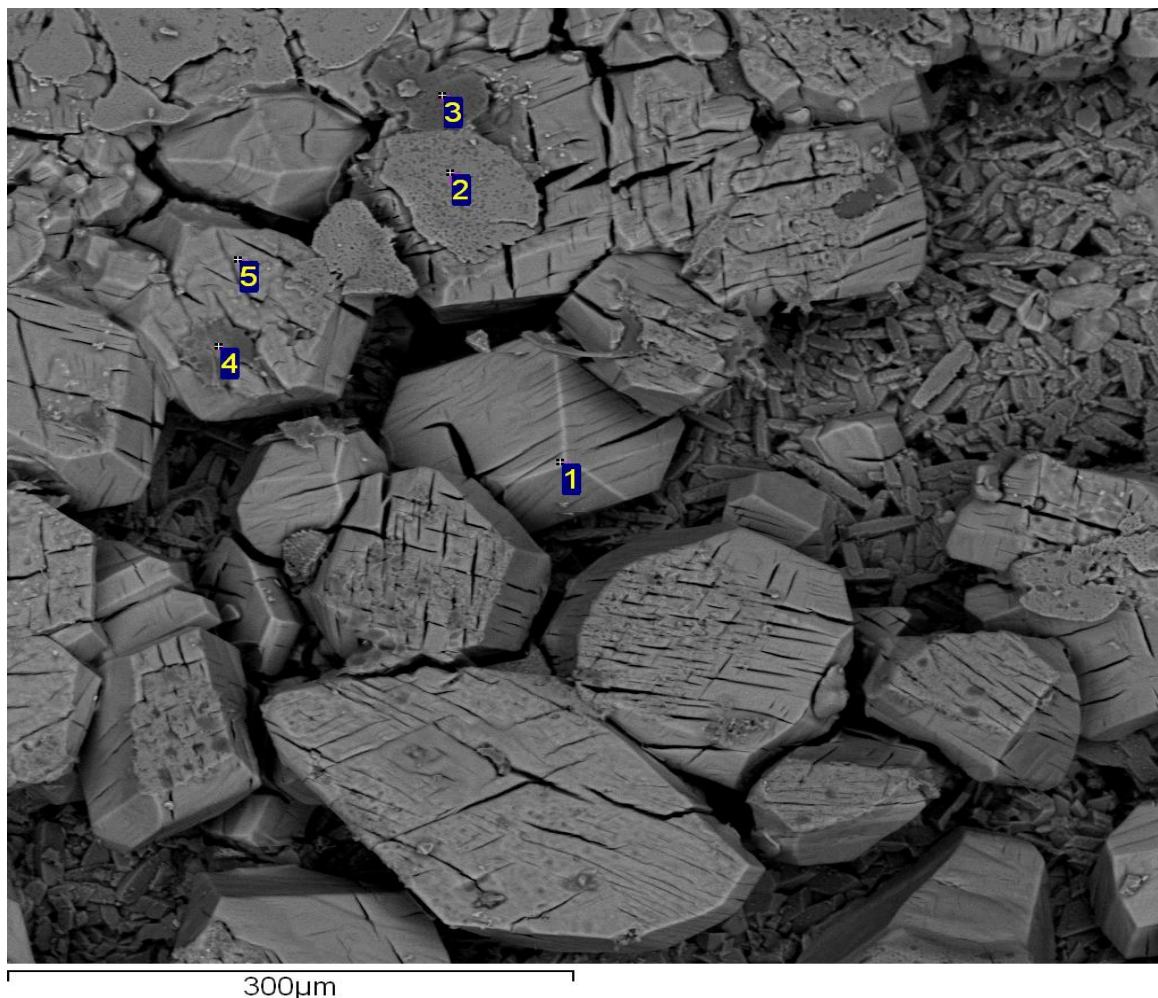


Рис.5.6 – Электронно-микроскопический снимок сульфатных новообразований

Таблица 5.6 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.6), %

Место определения	Si	Mn	Mg	Ca	Na	K	Zn	S	Cl	O
1	0,43	1,28	12,72	0,45	4,89	0	17,12	25,53	0	74,54
2	1,56	5,37	2,33	0,32	17,67	0	12,32	23,32	0	65,5
3	2,11	1,33	2,64	0,39	8,97	1,01	4,73	29,23	0,76	67,96
4	10,05	1,84	7,3	0	4,33	0,34	13,07	20,5	1,37	64,02
5	0,46	1,6	14,53	0	3,68	0	17,5	27,4	0	85,22

Так же одновременно на поверхности кальцита осаждаются гидроокислы цинка, содержащие в своем соединении Cu, S, F, в ассоциации Si, Al, Mn, Mg, Na, образуя корочки (рис. 5.7).

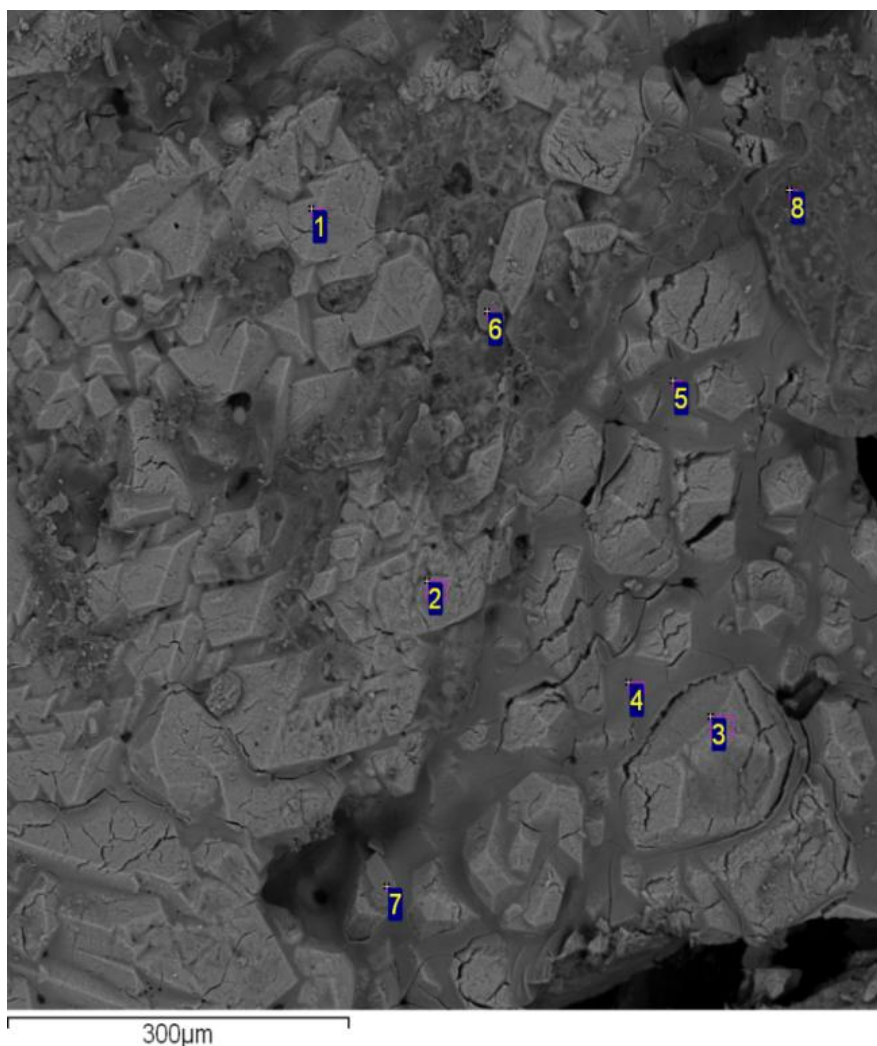


Рис. 5.7 – Электронно-микроскопический снимок цинксодержащих соединений

Таблица 5.7 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.7), %

Место определения	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Na	Cu	Zn	S	F	O
1	0,34	1,58	0,81	1,89	7,32	3	0	16,68	21,2	3,82	54,75
2	0,41	1,6	0,97	2,28	4,57	2,52	1,11	15,66	18,51	3,93	42,58
3	0	1,85	0,88	1,73	7,36	4,59	0	17,3	21,95	6,11	60,08
4	0,22	0,44	0,25	0,33	0,71	0	0	2,66	1,97	0	6,2
5	0,33	0,42	0,35	0,33	0,45	0	0	3,29	1,86	0	5,52

6	0,69	0,78	0	0	0	0	0	2,82	19,69	3,24	59,99
7	0,26	0,38	0,36	0	0,79	0	0	2,14	2,02	1,32	5,62
8	0,73	0,71	0	0,44	0,6	0	0	2,86	1,98	0	6,5

В результате взаимодействия известняка с кислыми поровыми водами происходит образование сульфатных соединений цинка, кадмия, которые регистрируются на рентгенограмме (рис.5.8), кристаллизуется гипс.

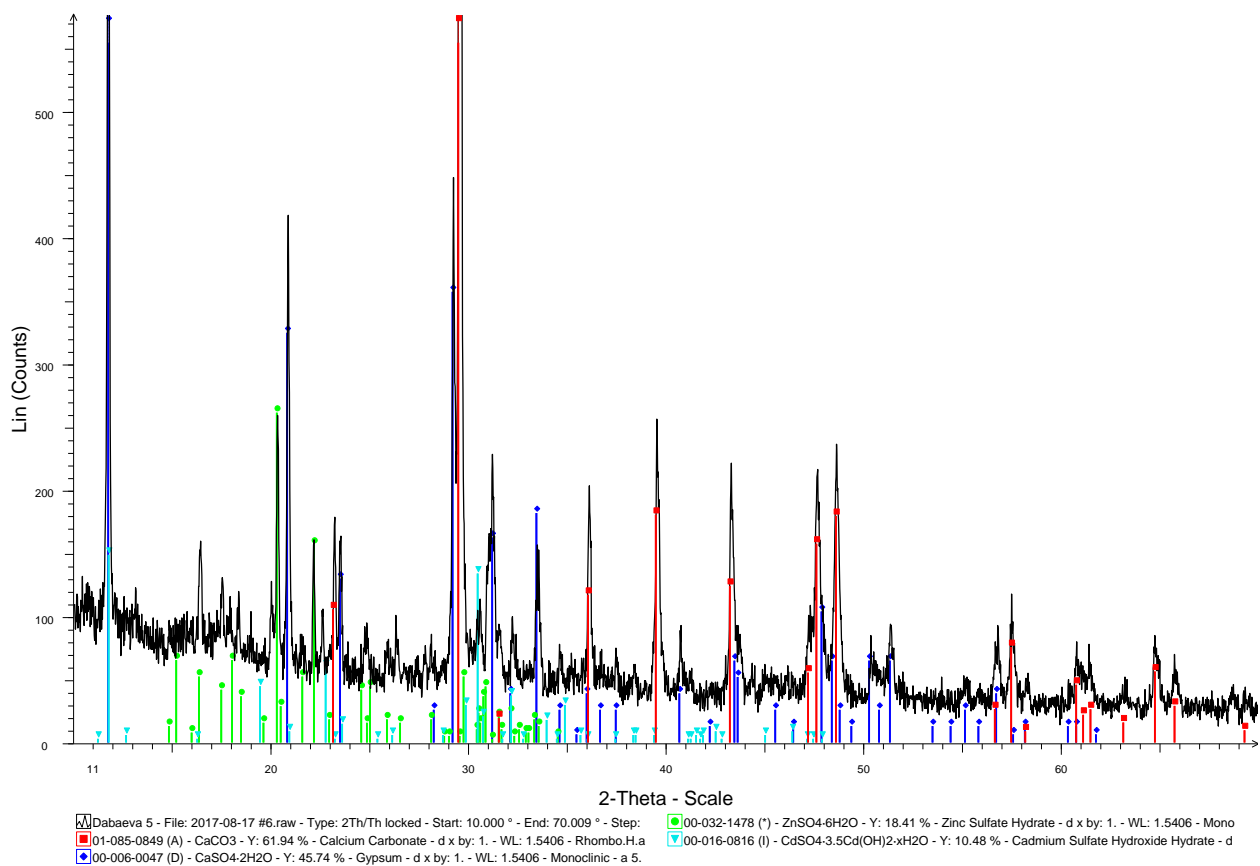


Рис. 5.8 – Фазовый состав новообразований на известняке после эксперимента: CaCO₃ (61,94 %), CaSO₄·2H₂O (45,74%), ZnSO₄·6H₂O(18,41%), CdSO₄·3,5Cd(SO₄)₂·xH₂O(10,48%)

Методом рентгенофазового анализа определено, что в отобранных зернах известняка после эксперимента присутствуют алюмофториды (Al₂Pb₉Sn₉F₄₂), фториды калия: политионит K(AlFeLi)(Si₃Al)O₁₀(OH)F, KMg₃(Si₃AlO₁₀)F₂, сульфит железа, карбонаты ниодима: (FeSO₃), Fe₆(OH)₁₂(CO₃); Nd₂(CO₃)₃·8H₂O; CaNd₂S₄ (рис.5.9,5.10).

Образование соединений, содержащих редкоземельные элементы, в межзерновом пространстве в толще известняка обусловлено поступлением лантаноидов из раствора, такая возможность описана в статье [Борзенко, 2016].

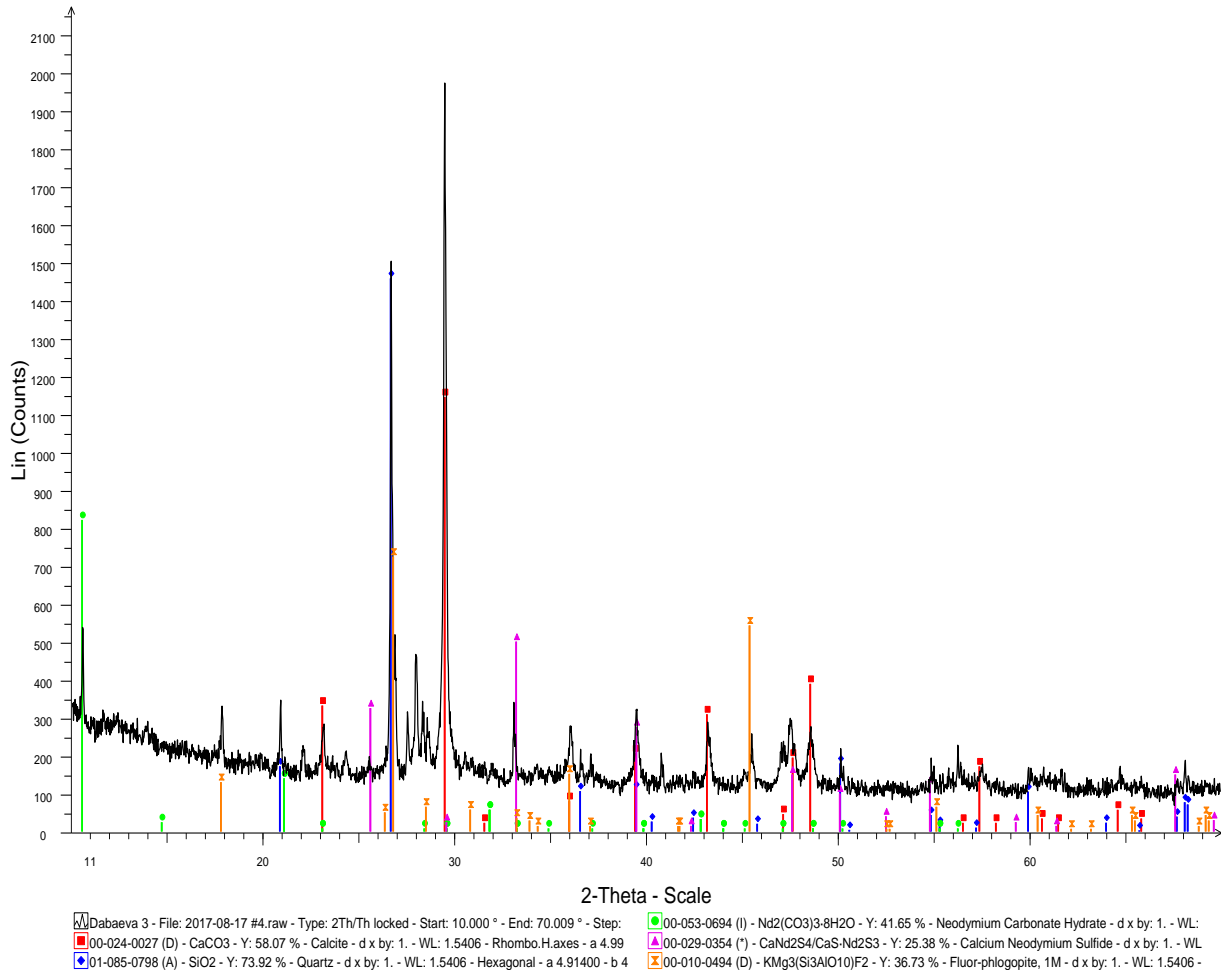


Рис. 5.9 – Фазовый состав новообразований на известняке после эксперимента: CaCO₃ (58,07 %); KMg₃(Si₃AlO₁₀)F₂ (36 %); Nd₂(CO₃)₃·8H₂O (41,65%); CaNd₂S₄ (25,38%).

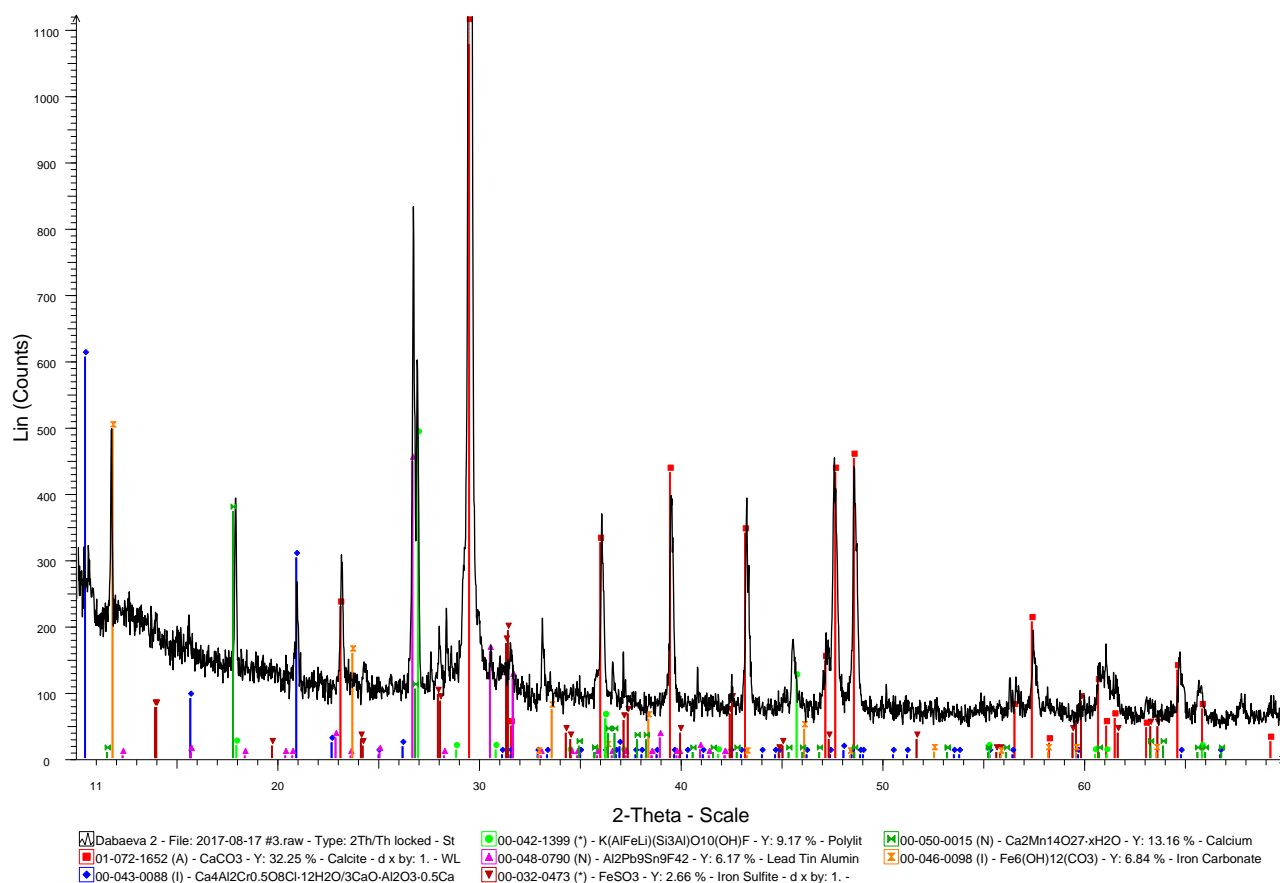
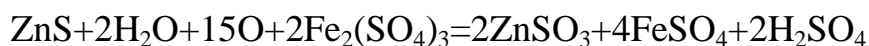


Рис. 5.10 – Фазовый состав новообразований на известняке после эксперимента: $\text{Al}_2\text{Pb}_9\text{Sn}_9\text{F}_{42}$ (6,17%); $\text{K}(\text{AlFeLi})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})\text{F}$ (9,17%); FeSO_3 (2,66%); $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)$ (6,84%); $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cr}_{0,5}\text{O}_8\text{Cl}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Формирование на поверхности микровключений многокомпонентного состава обусловлено растворением, как порообразующих минералов, так и рудных, что оказывает влияние на миграцию микроэлементов в дренажные воды. Окисление сульфидов сопровождается гидролизом с образованием серной кислоты. Одни из возможных реакций является:



Добавление крошки известняка к техногенным пескам приводит к нейтрализации кислых поровых растворов. Изменение pH в сторону увеличения до 5,33 сопровождается образованием взвеси (рис.5.11.), содержащей медь, цинк в соединении с оксидами алюминия, присутствуют сера, фтор, хлор, одновременно – и марганец, магний и натрий (табл. 5.8.).

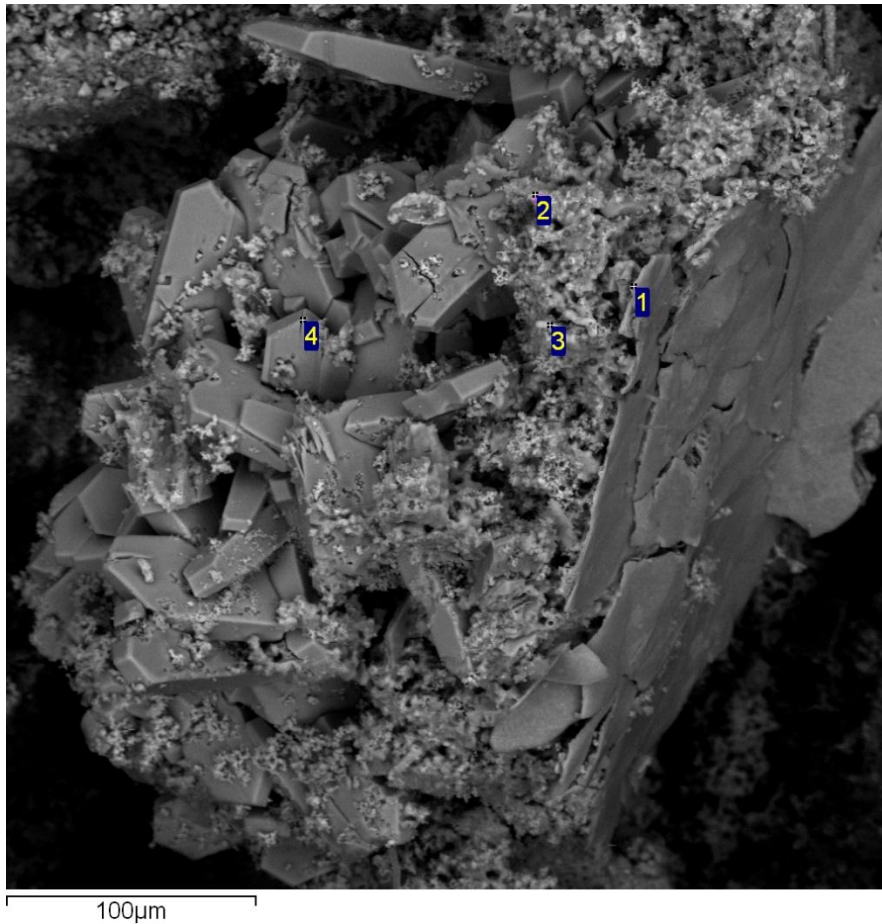


Рис. 5.11 – Новообразования на поверхности известняка

Таблица 5.8 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.11), %

Место определения	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Cu	Zn	S	Cl	F	O
1	1,67	12,24	3,54	2,07	3,59	3,11	0	5,41	2,87	6,72	0	18,52	51,02
2	0,57	5,4	6,16	5,3	7,56	2,54	1,47	2,92	4,64	16,63	0	12,27	65,97
3	1,23	9,87	1,23	5,81	5,06	2	0	13,45	6,88	12,77	0,49	13,94	68,75
4		2,31	1,39		1,09	24,59				22,53		12,86	110,05

С помощью электронного микроскопа нами исследован измененный кислыми водами известняк в аншлифах. На снимках зафиксированы апатит с повышенным содержанием фтора, и каолинит (рис.5.12), что обусловлено протеканием реакции гидролиза силикатов в кислой среде и последующем осаждении продуктов на кальците.

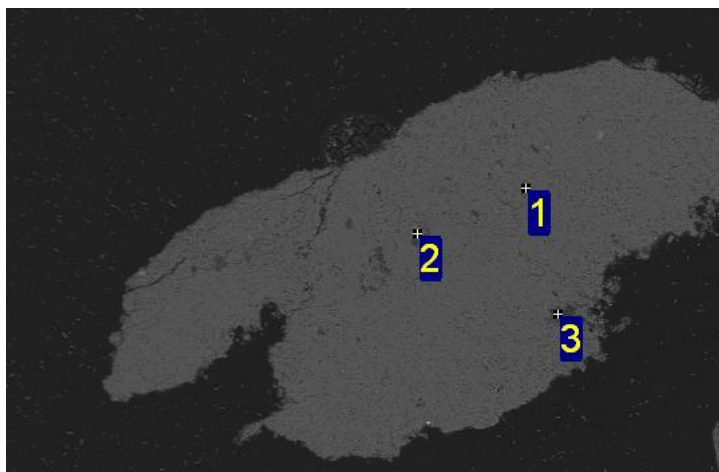


Рис.5.12 – Прореагировавший известняк

Таблица 5.9 – Состав исследуемого участка известняка (рис. 5.12), %

Место определения	Минерал	Сумма	Si	Al	Fe	Mg	Ca	P	F	O
1	Calcite	82,43			0	0,27	39,39			42,77
2	Apatite	100,39					40,2	18,09	4,12	37,98
3	Kaolinite	79,83	19,9	17,66	0,85		0,66			40,77
5	Calcite	77,67			0	0	38,35			39,32

Также на электронном микроскопе обнаружены гидрокислы железа, содержащие в своем составе хром, алюминий и диспрозий (рис.5.13).



Рис.5.13 – Гидрокислы железа на поверхности кальцита

Таблица 5.10 – Состав исследуемого участка известняка (рис. 5.13), %

Место определения	Si	Al	Cr	Fe	Ca	Dy	S	O
1	0,85	1,45	14,1	90,31	6,99	4,86	0,84	6,99
2	1,26	5,07	0	9,57	27,8	0	3,28	63,55
3	2,52	9,05	0	13,88	27,64	0	2,91	101,29

Вместе с гидроокислами железа на поверхности известняка осаждается медь. Из раствора удаляется фтор, который связывается кальцием, поступающим из разлагающегося известняка. Фтора в растворе относительно много и по мере поступления кальция образуются мелкие кристаллы флюорита, которые и покрывают поверхность известняка. Таким же образом обычно образуются выделения гипса, которые часто фиксируются на поверхности известняка. Эти два минерала образуют большие колонии выделений на поверхности известняка (рис.5.14). Также значительную часть поверхности зерна кальцита занимает гидроксид кальция.



Рис. 5.14 – Электронно-микроскопический снимок новообразований на поверхности известняка

Таблица 5.11 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.14), %

Место определения	Si	Al	Cr	Fe	Ca	Cu	Dy	S	F	O
1	4,38	1,59	11,63	84,03	8,83	1,04	0	0	0	12,87
2	51,21	3,24	0	4,61	11,13	1,12	0	0,63	0	118,79
3	1,23	1,91	0	1,57	41,07	0	4,93	0	0	90,44
4	3,67	5,09	0	5,56	38,49	0	0	0,46	45,23	90,44

С выпадениями гидроксида железа выделяются многие токсичные и ценные в промышленном отношении элементы. В их составе установлены хром, алюминий, кремний и диспрозий. Железо, алюминий и хром образуют устойчивую ассоциацию в этих новообразованиях (рис. 5.15).

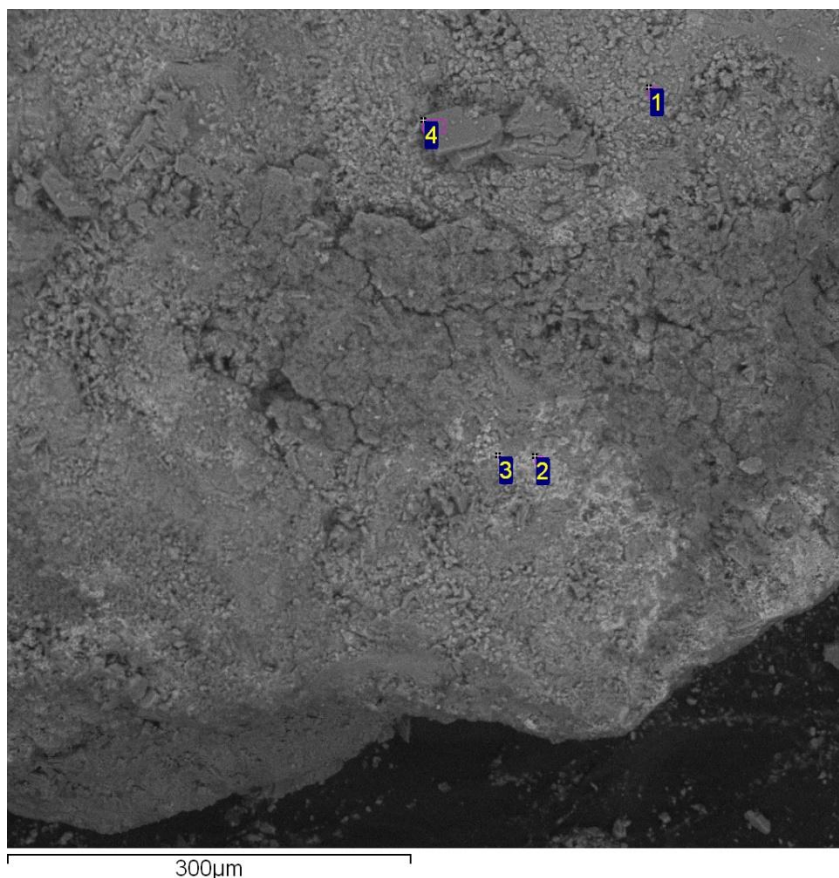


Рис. 5.15 – Микровключения на поверхности известняка

Таблица 5.12 – Микроэлементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.15), %

Место определения	Si	Al	Fe	Ca	Sm	Cd	S	F	O
1	1,87	8,02	9,3	25,2	0	0	1,45	41,54	65,84

2	1,78	4,14	48,96	3,73	0	0	0,94	0	29,8
3	2,86	4,78	49,53	3,98	0	0,72	1,2	0	55,44
4	0	1,02	2,15	24,9	1,29	0	19,14	0	80,99

На снимках зафиксированы множество кристаллов гидроксидов железа, кальция, алюминия, образующие площадные совместные выделения в определенных местах зерен кальцита. На поверхности кальцита в образованиях сложных соединениями алюминия, кремния, железа и серы обнаружены выделения, содержащие празеодим (рис 5.16).



Рис. 5.16 – Поверхность известняка в режиме VP электронного микроскопа

Таблица 5.13 – Элементный состав исследуемого участка известняка (рис. 5.16), %

Место определения	Минерал	Si	Al	Fe	Ca	Pr	S	O
1	Calcite	0,34	1,52	0,62	29,81	0,89	0,46	44,15
2	Pyrite		1,71	39,95	1,47	0	46,21	

Ассоциация элементов, с которыми встречаются редкие земли, указывает на источник поступления их в раствор – они, вероятно, поступают из алюмосиликатов, которые разлагаются в кислой среде, сформировавшейся под воздействием окисления сульфидной минерализации.

Повышение рН растворов сопряжено с уменьшением концентраций редкоземельных элементов. Поэтому при достижении рН 5,33 не зафиксированы в межзерновом пространстве минеральные фазы с их содержанием. Вероятно, они высаживаются раньше в более кислой среде.

Высаживание из раствора происходит при образовании гидроксидов алюминия и железа, возможно и при образовании глин. Эти вещества обладают активной поверхностью и высаживают редкие земли из раствора путем сорбции.

При взаимодействии с известняком, мигрирующее в кислых растворах золото, также высаживается из раствора. Нами в известняке, подвергшемся обработке кислыми растворами, установлена его концентрация 0,36 г/т. До обработки кислыми водами известняк содержал золото в количестве 0,013 г/т. В песке, хранящемся в хвостохранилище, средняя концентрация золота составляет 0,04 г/т. Золото, находящееся в хвостах переработки, связано с сульфидными минералами. В пробах сульфидов, отобранных нами в полевых условиях, содержание золота варьируется 0,2-0,4 г/т, серебра – 8,5-98 г/т. Золото, часто, не входит в структуру сульфидного минерала, а образует микрообразования в дефектах кристаллической решетки, на поверхностях раздела минеральных образований и пр. подобных местах. Под воздействием кислых вод эти образования интенсивно разрушаются, и золото переходит в раствор. Нами определено, что в фильтрате объемом 500 мл, имеющем кислую реакцию среды (рН=4,0), концентрация золота составляет 50 мкг/л.

Интенсивно в хвостохранилище мигрирует и серебро. Вероятно, оно интенсивно выносится в растворе, но в определенных условиях формируются его новообразования.

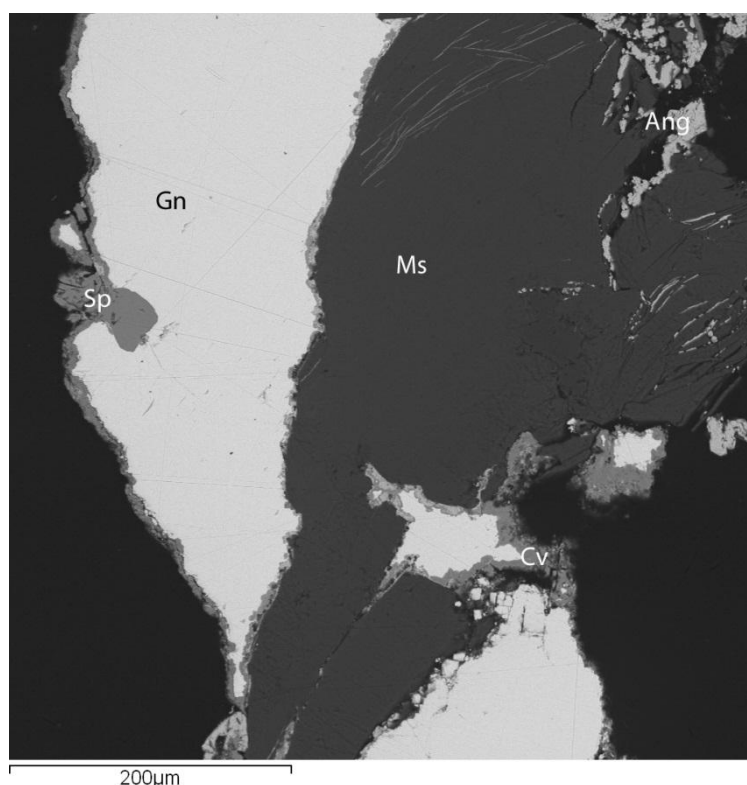


Рис.5.17 Замещение галенита (Gn) англезитом.

Таблица 5.14 – Состав исследуемого участка известняка (рис. 5.17), %

Место определения	Минерал	Si	Al	Fe	Mg	K	Zn	Ag	Cd	Pb	S	O
1	Galena									87,32	12,68	
2	Sphalerite						66,06		1,01		32,93	
3	Muscovite	24,85	15,31	0,96	2,4	10,77						45,72
4	Quartz	50,24										49,76
5	Oxide									73,96	10,63	15,41
6	Covellite							6,04		9,2	28,75	2,61
7	Oxide									72,63	9,99	17,39

На рис. 5.17 показано замещение зерна галенита англезитом. А также появление ковеллита с примесью серебра. На снимке наблюдаются вроски сфалерита, с образованием оторочки вокруг зерна.

В известняке после взаимодействия с кислыми поровыми водами содержание Ag достигает 54-60 г/т. Полученные результаты показывают

возможность использования известняка не только в качестве нейтрализатора, но и концентратора редкоземельных элементов, золота, серебра.

* * *

Минеральные формы образований представлены двумя видами: а) покрывающие поверхность зерна в виде пленки, б) выделяющиеся в виде объемных скоплений с четкой поверхностью раздела с материнским минералом. К первому типу относятся образования, имеющие большое химическое сродство с материнским минералом. К примеру, так из раствора удаляется фтор, который связывается кальцием, поступающим из разлагающегося известняка. Фтора в растворе относительно много и по мере поступления кальция образуются мелкие кристаллы флюорита, которые и покрывают поверхность известняка. Таким же образом обычно образуются выделения гипса, которые часто фиксируются на поверхности известняка. Эти два минерала образуют большие колонии выделений на поверхности известняка. Также значительную часть поверхности зерна кальцита занимает гидроксид кальция.

Ко второму типу относятся сложные новообразования, включающие, вероятно гидроксиды алюминия, железа. Они образуют скопления, имеющие объемные размеры. В их составе присутствует значительное количество таких тяжелых металлов, как марганец, цинк, кадмий. На поверхности кальцита фиксируются и отдельные зерна гидроокислов железа, которые почти не содержат примесей других металлов. Но в целом с выделениями гидроксида железа связываются многие токсичные и ценные для промышленности элементы. Нами установлены в их составе хром, алюминий, кремний и диспрозий. Железо, алюминий и хром образуют устойчивую ассоциацию в этих новообразованиях, они фиксируются на множестве снимках сделанных на электронном микроскопе. На снимках зафиксированы множество кристаллов гидроксидов железа, кальция, алюминия, образующие площадные совместные выделения в определенных местах зерен кальцита.

На поверхности кальцита в образованиях сложных соединениями алюминия, кремния, железа и серы обнаружены выделения, содержащие празеодим. Ассоциация элементов, с которыми встречаются редкие земли, указывает на источник поступления их в раствор – они, вероятно, поступают из алюмосиликатов, которые разлагаются в кислой среде, сформировавшейся под воздействием окисления сульфидной минерализации. Высаживание из раствора происходит при образовании гидроксидов алюминия и железа, возможно и при образовании глин. Эти вещества обладают активной поверхностью и высаживают редкие земли из раствора путем сорбции. При повышении рН раствора до 5,33 осаждение редкоземельных элементов резко ограничивается.

При взаимодействии с известняком, мигрирующее в кислых растворах золото, высаживается из раствора. Показано, что с окислением сульфидной минерализации связано и осаждение серебра на искусственном щелочном барьере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природно-техногенные системы горнопромышленного производства оказывают воздействие на формирование химического состава поверхностных и подземных вод на обширной территории. В местах разгрузки рудничных вод, размещения отходов добычи и переработки руд возрастает общая минерализация, изменяется химический тип поверхностных и подземных вод. Наблюдаются изменения в количественном составе токсичных ингредиентов в природных водах, в том числе в повышенных содержаниях сульфата, фтора, цинка, марганца, железа, стронция, кремния.

В пределах отходов добычи химический состав поверхностных и подземных вод определяется в основном разложением сульфидной минерализации. На территории их размещения в водах устанавливается кислая среда, в растворе обнаруживаются высокие содержания тяжелых металлов. В отходах переработки руд к процессам окисления сульфидов добавляется взаимодействие кислых вод с песками хранящихся в хвостохранилище, что способствует интенсивной миграции и накоплению в них редкоземельных и благородных металлов.

Экспериментально установлено, что нейтрализация поровых вод приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще хранилищ отходов горно-обогатительных комбинатов. В качестве нейтрализующего реагента наиболее эффективен известняк, который может вноситься в виде рассеянной по всей толще добавки или в виде хорошо проницаемого для воды слоя.

Минеральные формы образований представлены двумя видами: а) покрывающие поверхность зерна в виде пленки, б) выделяющиеся в виде объемных скоплений с четкой поверхностью раздела с материнским минералом. К первому типу относятся образования, имеющие большое химическое сродство с материнским минералом. Так из раствора удаляется фтор, который связывается кальцием, поступающим из разлагающегося

известняка. Фтора в растворе относительно много и по мере поступления кальция образуются мелкие кристаллы флюорита, которые и покрывают поверхность известняка. Таким же образом обычно образуются выделения гипса, которые часто фиксируются на поверхности известняка. Эти два минерала образуют большие колонии выделений на поверхности известняка. Ко второму типу относятся сложные новообразования, включающие, гидроксиды алюминия, железа. Они образуют скопления, имеющие объемные размеры. В их составе присутствует значительное количество марганца, цинка, кадмия. С выделениями гидроксида железа связываются многие токсичные и ценные в промышленном отношении элементы. Исследованиями на электронном микроскопе в их составе установлены хром, алюминий, кремний и диспрозий. На поверхности кальцита в образованиях сложенных соединениями алюминия, кремния, железа и серы обнаружены выделения празеодима. Высаживание редких земель из раствора происходит при образовании гидроксидов алюминия и железа, возможно и при образовании глин. Эти вещества обладают активной поверхностью и высаживают редкие земли из раствора путем сорбции. При взаимодействии с известняком, мигрирующее в кислых растворах золото, высаживается из раствора. Так в известняке, подвергнутому обработке кислыми растворами, его концентрация возросла в 27 раз. Изначально золото, находящееся в хвостах переработки, связано с сульфидными минералами. Интенсивный выщелачивание золота из сульфидов связано с тем, что оно часто не входит в структуру сульфидного минерала, а образует микрообразования в дефектах кристаллической решетки, на поверхностях раздела минеральных образований и пр. подобных местах. Под воздействием кислых вод эти образования интенсивно разрушаются, и золото переходит в раствор.

Полученные экспериментальные данные поведения редкоземельных элементов и золота при промывании песков водой показывают, что их можно сконцентрировать в определенных местах хвостохранилища на сорбционных барьерах и затем извлекать экономически рентабельными способами.

Для практической реализации разрабатываемой схемы обезвреживания хвостов переработки руд, предложено в хвостохранилище сформировать дренажную систему. Для этого в толще песков установить дренажные колонны, по которым поровая вода может перемещаться в слой известняка, где раствор будет нейтрализоваться, обезвреживаться от токсичных элементов и выводиться за пределы хвостохранилища. На пути движения раствора установить ловушки для высаживания благородных металлов, редких земель и др. компонентов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. Геохимия микроэлементов в рудничных и подотвальных водах Южного Урала // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. № 2. С. 38-47.
2. Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. Особенности геохимии редких элементов в природных и техногенных образованиях Южного Урала // Геологический сборник. 2015. № 12. С. 215-222.
3. Абдрахманов Р.Ф., Носарева С.П. Подземные воды как показатель экологической ситуации горнорудных районов Южного Урала // Вода: химия и экология. 2012. № 2. С. 3-10.
4. Алампиева Е. В., Панова Е. Г. Поведение токсикантов в хвостах горно-обогатительного производства на медноколчеданном месторождении // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2012. № 147. С. 144-151.
5. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1961. – 491 с. Агрехимические методы исследования почв. – М., 1975. – 654 с.
6. Баева А.А., Зырянова Л.А., Пшеничкин А.Я. //Томское отделение Российского минералогического общества, Томский государственный университет. Томск, 2013. С. 90-103.
7. Бактыбаева З.Б., Ямалов С.М., Кулагин А.А. Анализ миграционных потоков тяжелых металлов в речных экосистемах Башкирского Зауралья // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. Т. 17. № 6-1. С. 45-50.
8. Бачурин Б.А. Оценка техногенно-минеральных образований горного производства как источников эмиссии тяжелых металлов // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: труды II Всероссийского симпозиума с международным участием VIII-х Всероссийских чтений

- памяти академика А.Е. Ферсман. Чита: Изд-во ИПРЭК СО РАН, 2008. С. 8-9.
9. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А., Первова Е.С. Физико-химические аспекты формирования состава отходов горно-обогатительного производства // Горный журнал. 2013. № 6. С. 86–89.
 10. Болтыров В.Б., Селезнев С.Г., Стороженко Л.А. Экологические проблемы освоения техногенных объектов Кольского полуострова// Технологическая платформа «Твердые полезные ископаемые»: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений. Доклады научно-практической конференции. Екатеринбург: ИГД УрО РАН, 2013. С. 77-78.
 11. Борзенко, С.В., Замана Л.В., Зарубина О.В. Распределение редкоземельных элементов в водах и донных осадках минеральных озер Восточного Забайкалья (Россия) // Литология и полезные ископаемые. 2017, №4, с.306-321.
 12. Борисков Ф.Ф., Аленичев В.М. Разработка ресурсосберегающих геотехнологий на основе использования адекватной информации о природных сульфидных месторождениях и техногенных образованиях // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № 10. С. 256-262.
 13. Борисков Ф.Ф., Кантемиров В.Д. Экологически безопасные методы рудоподготовки минерального сырья при освоении месторождений приполярного Урала Проблемы недропользования. 2014. № 3. С. 190-196.
 14. Бортникова. С.Б., О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2006. – 169 с.
 15. Бортникова С.Б., Бортникова С.П., Шевко Е.П., Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В. Газовый перенос элементов из сульфидных хвостохранилищ. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы второй всероссийской конференции с

- международным участием, г. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015, с.450-453.
16. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. О роли железа и его соединений в процессах обогащения сульфидных руд цветных и благородных металлов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2007. № 5. С. 4-12.
 17. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Изменение ионно-молекулярного состава сульфидных пульп в зависимости от развития окислительно-восстановительных процессов // Горный журнал. 2008. № 6. С. 75-79.
 18. Вах Е.А., Харитонов Н.А., Вах А.С. Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2013. № 2 (168). С. 90-97.
 19. Вах Е.А., Вах А.С., Харитонов Н.А. Изучение поведения редкоземельных элементов на Березитовом месторождении, Амурская область. // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней. Материалы Всероссийского форума с международным участием, посвященного 150-летию академика Обручева В.А., 130-летию академика Усова М.А. и 120-летию профессора Урванцева Н.Н. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2013. С. 139-143.
 20. Вах Е.А., Вах А.С., Харитонов Н.А. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 1. С. 105-115.
 21. Вигдорович В.И. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания переработки и утилизации отходов / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, И.В. Зарапина // Технологические аспекты охраны окружающей среды. 2010. № 3. С. 115.

22. Глотова Л. П. Геоэкологические следствия эксплуатации месторождений подземных вод на Северо-Востоке России // Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXI Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием), г. Якутск, 22 – 28 июня 2015 г. / Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, Институт земной коры СО РАН, Государственный комитет по инновационной политике и науке РС(Я) и др.; [отв. ред.: д.г.-м.н. С. В. Алексеев, д.г.-м.н., проф. В. В. Шепелёв]. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, 2015. С. 204-208.
23. Грехнев Н.И., Рассказов И.Ю. Геохимическая трансформация отходов обогащения руд в горнопромышленных районах юга Дальнего Востока // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 2. С. 107-113.
24. Грязнов О.Н., Елохина С.Н. Геоэкологические проблемы горнопромышленного техногенеза на Урале // Известия Уральского государственного горного университета. 2017. № 2 (46). С. 28-33.
25. Дабаева В.В. Экспериментальное исследование миграции микроэлементов в толще хвостов переработки Джидинского ГОКа и осаждения их на карбонатном барьере // Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике: Материалы III всероссийской молодежной научной конференции. – Улан-Удэ: 2015. С. 149-152.
26. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Складирование кислых отходов обогащения сульфидсодержащих руд // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы: Материалы четвертой научно-практической конференции. – Воронеж: «Издательство Научная книга», 2015. – 367 с С. 244-246.
27. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование миграции и высаживания цветных и редкоземельных элементов в толще

- хвостов переработки Джидинского ГОКа // Научно-исследовательские публикации / сборник статей по материалам международной научно-практической конференции «Природа, экология и народное хозяйство». – Воронеж, 2015, Т.1. №2(22). - 112 с. С. 47-52.
28. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование взаимодействия кислых поровых вод Джидинского хвостохранилища с известняком // Вестник ВГУ, 2017, №4, с.65-75.
29. Дабаева В.В., Плюснин А.М., Жамбалова Д.И. Изучение процессов, происходящих при нейтрализации кислых техногенных песков. В сборнике: Современные технологии в агрономии, лесном хозяйстве и приемы регулирования плодородия почв. Материалы международной научно-практической конференции, приуроченной к 65-летию агрономического факультета Бурятской ГСХА имени В.Р. Филиппова. ФГБОУ ВО «Бурятская государственная сельскохозяйственная академия имени В.Р. Филиппова». 2017. С. 56-58.
30. Дутова Е.М., Букаты М.Б., Неволько А.И., Покровский Д.С., Шварцев С.Л. Гидрогенное концентрирование золота в аллювиальных россыпях Егорьевского района (Салаир) // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 3. С. 364-376.
31. Еремин О.В. О Гидрофильности сульфатных минералов двухвалентных металлов // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование. Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием и X Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана. 2012. С. 100-103.
32. Загузин В.П. Возможности прямого гидрогеохимического метода поисков вольфрама и молибдена в условиях Забайкалья // Джидинский рудный район (проблемы развития и освоения минеральных ресурсов). – Новосибирск: Наука, 1984. С137-151.

33. Замана Л.В., Чечель Л.П. Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье)// Химия в интересах устойчивого развития. 2014, т.22, №3, с. 267-273.
34. Зубков А.А., Мелентьев Г.Б., Шуленина З.М. Природные цеолиты как молекулярные сита в системах технологических инноваций, повышения экологической безопасности и интенсификации сельскохозяйственного производства // Материалы международной научно-практической конференции «Рациональное природопользование: ресурсо- и энергосберегающие технологии и их метрологическое обеспечение». М.: 2004. С. 323-329.
35. Зырянова Л.А., Пеков И.В., Толочко К.В., Литвинов Н.Д., Ерзаков И.А. Состав и строение зоны окисления Рубцовского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Азии. Томск: Издательство «Томский ЦНТИ», 2012. С. 88-101.
36. Иванова И. С., Лепокурова О. Е. Микроэлементный состав пресных подземных вод территории Бакчарского железорудного месторождения (Томская область) // Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXI Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием), г. Якутск, 22 – 28 июня 2015 г. / Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, Институт земной коры СО РАН, Государственный комитет по инновационной политике и науке РС(Я) и др.; [отв. ред.: д.г.-м.н. С. В. Алексеев, д.г.-м.н., проф. В. В. Шепелёв]. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, 2015. С. 275-279.
37. Канакин С.В. Редкоземельные минералы мезозойских карбонатитов Западного Забайкалья. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2013. 22 с.

38. Корельский Д.С. Изоляция высокотоксичных техногенных массивов предприятий минерально-сырьевого комплекса // Недропользование. 2011. № 10. С.259.
39. Котельникова А.Л., Рябинин В.Ф., Кориневская Г.Г. Проблемы экологически безопасного использования и утилизации отходов медеплавильного производства // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. №1. С. 111-112.
40. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). – М.: Недра, 1973, 296 с.
41. Крамчанинов Н.Н., Петин А.Н., Погорельцев И.А. Анализ состояния подземных вод горнопромышленного района КМА на территории Белгородской области // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2011. Т. 15. № 9. С. 166-172.
42. Куликова М.А. Обоснование необходимости формирования защитного экрана для отсыпки отвалов при разработке месторождений // Записки Горного института. Т.203. 2013. С. 185-189.
43. Купеева Р.Д. Состояние и перспективы переработки свинцово-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. Т. 15. №. 12. С. 456-460.
44. Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В. Динамика эколого-геохимических изменений природных вод и почв на разных этапах освоения Шанучского медно-никелевого месторождения (Камчатка) // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2015. № 3 (27). С. 80-91.
45. Ли Т. И., Колосницина О. А. Вторичное минералообразование на объектах рекультивации месторождений меди// Международная научно-практическая конференция «Уральская горная школа – регионам», г. Екатеринбург, 8-9 апреля 2013 г. (Уральская горнопромышленная декада, г. Екатеринбург, 1-10 апреля 2013 г.): сборник докладов /

- Оргкомитет: Н. Г. Валиев (отв. за выпуск) и др.; Уральский государственный горный университет. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2013. – 758 с. С.154.
46. Макаров В.Н. Геохимия окружающей среды Верхнеиндигирского золотоносного района // Наука и образование, №4. - 2008. – С. 46-49.
47. Максимович Н. Г., Хайрулина Е. А. Техногенные геохимические барьеры как основа природоохранных технологий // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды Всероссийского симпозиума с международным участием и VIII Всероссийских Чтения памяти А. Е. Ферсмана, 24-27 ноября 2008 г. Чита, Россия. – Чита, 2008 – С. 16-20.
48. Максимович Н. Г., Хайрулина Е. А. Геохимические барьеры и охрана окружающей среды: учебное пособие. Пермь, 2011. – 248 с.
49. Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Чупрова Л.В. // О влиянии техногенеза на химический состав гидротехногенных образований на территории гоков медноколчеданных месторождений. Успехи современного естествознания. 2016. №1-0. С. 137-141.
50. Мелентьев Г. Б., Малинина Е. Н., Овчарова Е. С. Перспективы организации комплексного извлечения цветных, рассеянных редких и благородных металлов из нетрадиционного природного и техногенного сульфидного сырья Урала // Экология промышленного производства. 2007. С41-51.
51. Мельников Н.В. Минерально-сырьевые ресурсы и комплексное их освоение / Н.В. Мельников // Избранные труды. – М.: Наука, 1987. 300 с.
52. Михайленко В.Н. Исследование характера загрязнения территории Забайкалья техногенными отходами горного производства // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2008. № 3. С. 151-154.
53. Мишурина О.А. Влияние природных и техногенных факторов на формирование гидротехногенных образований на территории ГОКов //

Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований №12. – 2016. С. 82-85.

54. Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Рузахунова Г.С. Определение возможности извлечения РЗЭ из отвального кека переработки вольфрамитового концентрата // Международное совещание «Плаксинские чтения 2013» 16-19 сентября 2013, г. Томск Россия. С.413-415.
55. Никонов В.Н. Белан Л.Н., Ярулина И.Н. Промышленные стоки горно-обогатительных комбинатов Башкирского Зауралья как экологическая проблема и гидроминеральное сырье цветных металлов // Ресурсопроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы XIII Международной конференции (Москва (Россия) – Грузия (Тбилиси) 15-21 сентября 2014 г.) / под ред. А.Е. Воробьева, Т.В. Чекушиной. – Москва: РУДН, 2014. –С. 35-37.
56. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г. Геохимия техногенеза в районе разработки сибайского медно-колчеданного месторождения // Записки Горного института. 2013. Т. 203. С. 196-204.
57. Осипов В.И. Техногенез и современные задачи наук о земле. Экология и промышленность России. 2016. №3, с. 4-12.
58. Паньч А.А., Шарапов Н.М., Соколов А.В. Применение геохимических барьеров для очистки подотвальных вод // Водные ресурсы и водопользование сборник трудов, под ред. В. Н. Заслоновского, Н. Зима. 2015. С. 66-86.
59. Перельман А.И. Геохимия. М., Высшая школа, 1989. 528 с.
60. Плюснин А.М. Формирование водных потоков рассеяния золоторудных месторождений в гольцовых ландшафтах. Геохимия, 1987, №8, с.1153-1158.
61. Плюснин А.М., Гунин 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.
62. Плюснин А.М., Жамбалова Д.И., Дабаева В.В. Миграция токсичных элементов в толще намывного хвостохранилища Джидинского ГОКа // V Всероссийский симпозиум «Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий» и XII Всероссийские чтения памяти академика А.Е. Ферсмана по проблемам: «Рациональное природопользование» и «Современное минералообразование», 2014, Чита, ИПРЭК СО РАН, с. 54-60.
63. Плюснин А.М., Ташлыков В.С., Дабаева В.В. Метаморфизация химического состава воды в отстойниках при длительном хранении на месторождении Бом-Горхон // Сергеевские чтения. Выпуск 19. Геозоологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых». Москва, издательство РУДН, 2017, 592 с. С. 405- 410.
64. Радомская В. И., Радомский С.М. Анализ влияний предприятий золотодобычи на состояние водных ресурсов // Известия Самарского центра Российской академии наук, том 16, № 1(3), 2014. С 920-923.
65. Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. Шахтные воды затопленных медноколчеданных рудников Урала: техногенные месторождения или жидкие отходы? Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. Материалы XIII Международной конференции. М.: РУДН, 2014. С. 33-35.
66. Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. Особенности формирования гидрогеологических систем в горнопромышленных районах Среднего Урала // Экологическая и техносферная безопасность горнопромышленных регионов труды V Международной научно-практической конференции. 2017. С. 188-196.
67. Селезнев С.Г., Болтыров В.Б. Экология техногенного объекта «отвалы Аллареченского месторождения» Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2013. № 7. С. 57-64.

68. Селезнев С.Г., Степанов Н.А. Отвалы Аллареченского сульфидного медно-никелевого месторождения как новый геолого-промышленный тип техногенных месторождений. //Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2011. №5. С. 32-40.
69. Семячков А.И. Металлогения Среднего Урала - как источник металлоносных потоков в окружающей среде Уральский геологический журнал. 2002. № 1. С. 135-159.
70. Складорова О.А., Складоров Е.В., Меньцагин Ю.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Ингодинской впадины (Читинская область) // Подземная гидросфера: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012. – С 241.
71. Слободянюк Д.И., Баюрова Ю.Л. Геохимические барьеры для очистки сточных и природных вод // Сборник: Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. Материалы X Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов. Под редакцией А.И. Николаева, Д.П. Домонова. 2016. С. 113-115.
72. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 181с.
73. Смирнова О.К. Минералогические исследования отходов обогащения сульфидсодержащих вольфрамовых руд Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России. Материалы годового собрания РМО. Москва, 2007. – С. 125- 127.
74. Смирнова О.К., Сарапулова А.Е. Формы нахождения свинца, цинка, меди и молибдена в почвогрунтах и отходах обогащения руд джидинских месторождений // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: труды II Всероссийского симпозиума с международным участием VIII-х

- Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсман. Чита: Изд-во ИПРЭК СО РАН, 2008. С. 118-119.
75. Смирнова О. К., Сарапулова А. Е., Цыренкова А. А. Особенности нахождения тяжелых металлов в геотехногенных ландшафтах Джидинского вольфрамо-молибденового комбината // Геоэкология: Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. № 4. 2010. С. 54.
76. Стрельцова А.А., Соколова А.Д. Технологические особенности доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения // Сборник: Химия и химическая технология в XXI веке материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); Институт природных ресурсов (ИПР); Институт физики высоких технологий (ИФВТ); Физико-технический институт (ФТИ); Сибур-Холдинг. 2016. С. 123-124.
77. Соколова А. Д., Стрельцова А. А. Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26-29 мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - Т. 1 - С. 93-95.
78. Табаксблат Л.С. Особенности формирования микроэлементного состава шахтных вод при разработке рудных месторождений // Водные ресурсы. 2002. Т. 29. № 3. С. 364–376.
79. Табаксблат Л.С. Состав дренажных вод рудных месторождений // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2004. № 4. С. 43-48.
80. Табаксблат Л.С. Особенности миграции серебра и ванадия в водах дренажного водоотлива рудников и шахт // Проблемы минералогии,

- петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. 2008. № 11. С. 318-322.
81. Табаксблат Л.С. Распространение и миграционные возможности редкоземельных элементов в глубокотрансформированных шахтных водах Кизеловского угольного бассейна // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. 2010. № 13. С. 300-306.
82. Табаксблат Л.С., Бизяев Н.А. Гидрогеохимическая трансформация Липовского месторождения силикатного никеля (Средний Урал) в условиях регрессивной стадии его техногенеза // Литосфера, 2008, № 6, с. 73–81.
83. Трухачев В.В. Влияние гипергенных процессов на преобразование рудного вещества участка Кавказ (Бодайбинский район, Иркутская область) // Вестник ВГУ, Серия: Геология, 2011, № 1, С. 249-254.
84. Харитоновна Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 2. С. 68-82.
85. Харитоновна Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 2. С. 68-82.
86. Чечель Л.П. Зональные и региональные факторы формирования техногенных вод вольфрамовых месторождений восточного Забайкалья // Сборник: Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез», VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горно-рудных территорий» и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана «Рациональное природопользование»,

- «Современное минералообразование», посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН 2016. С. 129-132.
87. Чечель Л.П., Замана Л.В. Минеральные равновесия дренажных вод вольфрамового месторождения Букука // Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий. Современное минералообразование: Тр. I Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана. Чита, 2006. С. 105–108.
88. Чечель Л.П. Вторичное минералообразование в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье). Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Тр. II Всероссийских чтений памяти академика Чита, 2008. С. 44–47.
89. Чечель Л.П., Замана Л.В. Основные геохимические типы дренажных вод вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья // Вестник Томского государственного университета. 2009. № 329. С. 271-274.
90. Чечель Л.П., Замана Л.В. Распределение редкоземельных элементов в техногенных водах вольфрамовых месторождений Забайкалья // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез», VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана «Рациональное природопользование», «Современное минералообразование», посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН. 2016. С. 222-225.
91. Чечель Л.П., Замана Л.В. Распределение редкоземельных элементов в техногенных водах вольфрамовых месторождений Забайкалья // Сборник: Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование. Труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием и XIII Всероссийских чтений памяти

- академика А.Е. Ферсмана. Ответственный редактор Г.А. Юргенсон. 2016. С. 122-129.
92. Чечель Л.П. Особенности распределения и фракционирования РЗЭ в техногенных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований №12, 2016 С.983-988.
93. Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А., Блохин М.Г., Александров И.А. Распределение редкоземельных элементов в реках восточного и южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий // Сборник: Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии. Материалы Всероссийской конференции с международным участием с элементами научной школы. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2015. С. 231-235.
94. Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А., Блохин М.Г., Александров И.А. Фракционирование редкоземельных элементов в реках восточного и южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34. № 6. С. 34-44.
95. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 5. С. 523-549.
96. Шафигуллина Г.Т. Геохимия фоновых водотоков и влияние техногенных вод на природные речные системы учалинского района // Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов Академия наук Республики Башкортостан. 2011. № 16. С. 104-108.
97. Шафигуллина Г.Т., Носарева С.П. // Негативное влияние предприятий горной отрасли на гидросферу Южного Урала // Вода: химия и экология. 2011. № 11. С. 16-21.

98. Шварцев С.Л. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе вода-горная порода и ее внутренняя геологическая эволюция // Литосфера. 2008. № 6. С. 3-24.
99. Шемет С.Ф. Кологривко А.А. Прогнозирование и предотвращение геоэкологических последствий подземной разработки калийных месторождений // Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики. Материалы 8-й международной конференции по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики: Изд-во тульского ун-та, 2012. Т1. С 105-106.
100. Шерстюк Н.П. Активизация гипергенных процессов в районах добычи полезных ископаемых (на примере криворожско-кременчугской железорудной зоны) // Технологическая платформа «Твердые полезные ископаемые»: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений. Доклады научно-практической конференции. Екатеринбург: ИГД УрО РАН, 2013. С. 160-162.
101. Щербакова И.Н., Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 5. С. 621-633.
102. Щербаков Ю.Г. «Золото и редкие элементы в геохимических процессах»: сборник статей – изд-во «Наука» сибирское отделение, Новосибирск, 1976, 314 с.
103. Широносова Г.П.1, Борзенко С.В.1,2, Гаськова О.Л.1,3, Колонин Г.Р. Определение форм нахождения рзэ в растворах и карбонатных осадках содовых озер (термодинамическое моделирование). Труды ВЕСЭМПГ-2016, с. 166-167.
104. Юргенсон Г.А. Геотехногенез как процесс геолого-минералогического преобразования техногенных массивов //

- Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: труды II Всероссийского симпозиума с международным участием VIII-х Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсман. Чита: Изд-во ИПРЭК СО РАН, 2008. С. 230-231.
105. Янин Е.П. Источники и особенности загрязнения речных систем в горнорудных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2005, № 1, с. 2-33.
106. Янин Е.П., Ахтямова Г.Г. Техногенные частицы и их роль в формировании вещественного состава современных речных отложений // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 1, с. 30-43.
107. Янин Е.П. Возможные подходы к оценке техногенного загрязнения при интерпретации геохимических аномалий в горнорудных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 4, с. 58-87.
108. Afriyie-Debrah C., Obiri-Dans K., Ephriam J. H. Effect of Acid Mine Drainage on Creeks or Streams in a Mining Community in Ghana and Treatment Options // International Journal of Environmental Science and Development, Vol.1, №.5, 2010. P.402-403.
109. Blowes D.W. The Environmental Effects of Mine Wastes Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration” edited by A.G. Gubins, 1997, p. 887–892.
110. Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Mazukhina S., Nesterov D., Men’shikov Yu. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste. Journal of Environmental Science and Health, Part A, v. 46, № 13, P. 1579-1587, 2011.
111. Dold B. Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic Mine Tailings //Minerals. № 4. 2014 P. 621-641.

112. Douglas B. Sims, Peter S. Hooda & Gavin K. Gillmore. Mining Activities and Associated Environmental Impacts in Arid Climates: A Literature Review // Environment and Pollution. 2013. Vol. 2. №. 4. P. 50-51
113. Johnson D.B, Hallberg K.B. Acid mine drainage remediation options: a review // Science of the Total Environment 338, 2005. P.3–14.
114. Kołodyńska D., Hubick Z. Polymeric hybrid sorbents in removal of anionic species from water and wastewater // Proceedings of the 1st international conference on methods and materials for separation processes « separation science – theory and practice» kłodzka zdroj, Poland.2011. P.43-44.
115. Lottermoser, B. G. Mine wastes: characterization, treatment, and environmental impacts // Compendium of mining and processing waste management technologies. Vol.3. №2. P.10 Germany, Berlin: Springer, 2007. – 304 p.
116. Nordstrom, D. K. Baseline and premining geochemical characterization of mined sites / D.K. Nordstrom// Applied Geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 17 – 34.
117. Sangita G. Studies on environmental impact of acid mine drainage generation and its treatments // Environmental protection. Vol.30, № 11.2010. P.953-968.
118. Shiguo XU, Changwu YU, Yoshinari Hiroshiro. Migration Behavior of Fe, Cu, Zn, and Mo in Alkaline Tailings from Lanjiagou Porphyry Molybdenum Deposits, Northeast China // Soil Sci. 2010. Vol.70. № 6. P. 122-121.
119. Yurgenson G.A., Bychkov A.Yu, Kononov O.V., Popova J.A. REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia). Goldschmidt-2017. Abstract. Paris, 2017.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2633051

**ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ОТХОДОВ
ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Патентообладатели: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук (ГИН СО РАН) (RU), Плюснин Алексей Максимович (RU)*

Авторы: *Плюснин Алексей Максимович (RU), Перязева Елена Георгиевна (RU), Дабаева Виктория Валерьевна (RU), Жамбалова Дашима Ивановна (RU)*

Заявка № 2016112741

Приоритет изобретения 04 апреля 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 октября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 04 апреля 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев

