

*На правах рукописи*

**ДАБАЕВА Виктория Валерьевна**

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

Специальность 25.00.07 – гидрогеология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Улан-Удэ – 2018

**Работа выполнена** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Геологическом институте Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:**

**Плюснин Алексей Максимович**

доктор геолого-минералогических наук,  
заместитель директора Геологического  
института СО РАН

**Официальные оппоненты:**

**Дутова Екатерина Матвеевна**

доктор геолого-минералогический наук,  
ФГАОУ ВО Национальный  
исследовательский Томский  
политехнический университет,  
профессор (г. Томск)

**Тугарина Марина Александровна**

кандидат геолого-минералогических  
наук, Иркутский национальный  
исследовательский технический  
университет, доцент (г. Иркутск)

**Ведущая организация**

ФГБУН Институт природных ресурсов,  
экологии и криологии СО РАН (г. Чита)

Защита состоится **22 марта 2019 г. в 10<sup>00</sup> часов** на заседании диссертационного совета Д 003.022.01 при ФГБУН Институте земной коры СО РАН по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института земной коры СО РАН и на сайте [http://www.crust.irk.ru/newsfull\\_175.html](http://www.crust.irk.ru/newsfull_175.html)

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направить по указанному адресу ученому секретарю совета к. г.-м.н. В.В. Акуловой  
Тел: (3952) 426133, e-mail: [akulova@crust.irk.ru](mailto:akulova@crust.irk.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» января 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 003.022.01  
кандидат геолого-минералогических наук



В.В. Акулова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** На территории разработки рудных месторождений активизируются процессы выветривания горных пород, что связано с их дроблением при добыче и переработке. 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 уровень 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, которые 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 W. 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, B, 2010, Douglas B., 2013, Dold B., 2014]. Большой интерес для изучения представляют отходы разработки вольфрамовых месторождений, которые длительное время разрабатывались в Забайкалье. В составе отходов добычи и переработки руд находятся значительное количество различных сульфидных минералов, которые при хранении активно окисляются с образованием хорошо растворимых соединений. При разработке месторождений 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 рассмотрение 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. В полевых условиях были изучены потоки и ореолы рассеяния от хранилищ отходов добычи и переработки руд. Исследован минеральный состав техногенных песков, определен химический состав и pH фильтрующихся через пески растворов. Экспериментально изучено поведение редкоземельных и благородных металлов при нейтрализации растворов известняком. Методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой проанализировано 148 водных проб по 30 элементам. С помощью сканирующей электронной микроскопии проведены исследования сульфидных минералов, новообразований в известняке (330 определений) и частиц известняка после проработки его кислыми растворами (272 определения на стеклянной подложке). Проведен рентгенофазовый анализ пяти образцов известняка после обработки его кислыми растворами. Отбор и подготовка проб к анализам проводились в соответствии с утвержденными методиками. Обработка геохимических данных проводилась с помощью современных компьютерных технологий.

**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 стадии преобразования состава поровых вод: в первую стадию происходит окислительное разложение сульфидной минерализации, во вторую – взаимодействие кислых вод с рудовмещающими породами. Выделенные стадии взаимодействия характеризуются особенностями химического состава вод и минеральным составом формирующихся осадков. Установлено, что в пределах природно-техногенных систем горнодобывающих 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 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, никель, редкие земли, благородные металлы. Растворы, заключенные в хвостохранилищах, рассматриваются как жидкая руда, 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 принимала 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 на конференциях и конкурсах: 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 всероссийская 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), Международная научно-практическая конференция «Современные технологии в агрономии, лесном хозяйстве и приемы регулирования плодородия почв» (Улан-Удэ, 2017), Сергеевские чтения «Геоэкологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых» (Москва, 2017), XXII Совещание «Подземные воды Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2018), Всероссийская научная конференция «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Чита, 2018), V Всероссийская научно-практическая конференция «Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии» (Улан-Удэ, 2018).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 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 5 глав, введения, заключения и списка литературы, изложенных на 173 страницах печатного текста, содержащих 47 таблиц и 38 рисунков. Список литературы насчитывает 129 источников.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный воздействию рудной минерализации на состояние подземных и поверхностных вод. Вторая глава посвящена методике исследования, которая включала в себя сбор, обработку и анализ опубликованных и фондовых материалов по заявленной теме; полевые исследования и лабораторные экспериментальные исследования. В третьей главе приведено описание двух природно-техногенных систем: Джидинской и Бом-Горхонской, в четвертой – результаты экспериментальных исследований взаимодействия в системе «порода-вода» в хранилищах хвостов переработки руд, в пятой – минеральные формы новообразований.

**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.

## ПЕРВОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

На территории размещения горнопромышленного производства на формирование химического состава поверхностных и подземных вод оказывают влияние отходы добычи руд, рудничные воды, изливающиеся из горных выработок и хвосты переработки руд. В местах складирования отходов добычи и изливания рудничных вод происходит загрязнение в основном продуктами окислительного разложения сульфидной минерализации; на территории обогатительного производства с местами хранения отходов переработки руд на формирование состава вод кроме окисления сульфидов оказывает влияние взаимодействие кислых вод с рудовмещающими породами.

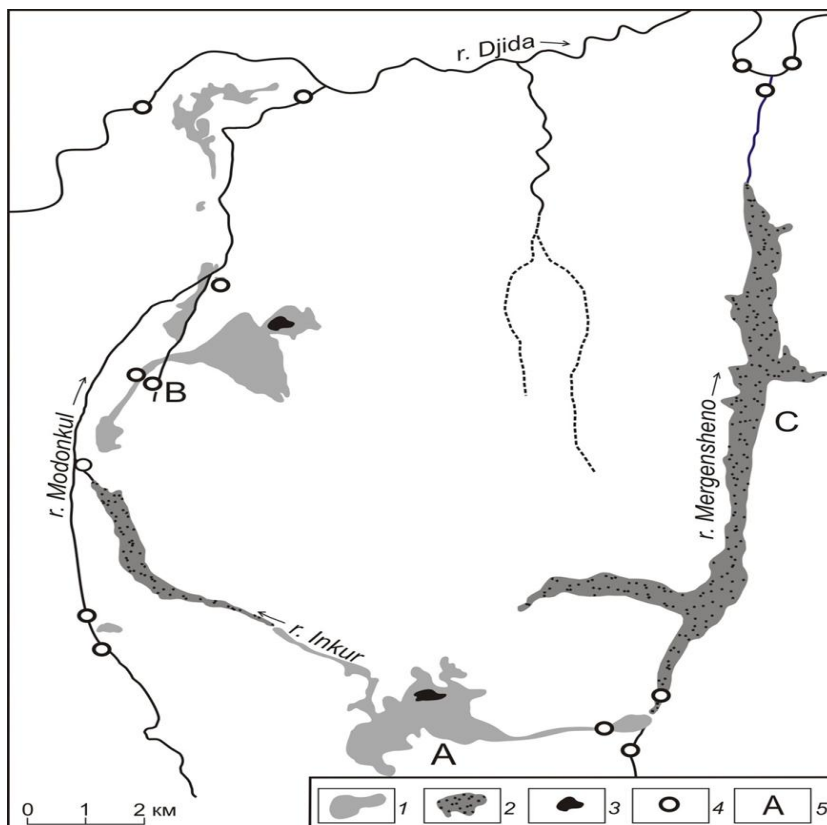


Рис. 1. Схема размещения Джидинской природно-техногенной системы. Условные обозначения: 1 – отходы Джидинского ГОКа; 2 – отходы добычи россыпей вольфрамита и золота; 3 – техногенные водоемы; 4 – места отбора проб воды; 5 – места расположения отходов добычи (A), переработки (B), промывки россыпей (C).

Обследованные поверхностные водотоки подвержены воздействию техногенных процессов, протекающих на поверхности и в недрах. Это проявляется в трансформации их химического состава в сторону сульфатного анионного типа, возрастании общей минерализации воды. 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 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 загрязняется рудничными водами, изливающимися из штольни «Западная», рч. Инкур – рудничными водами из разведочных штолен и карьерными водами. Ручей Гуджирка и река Мыргеншено загрязняются конденсационными водами, формирующимися в глыбовых отходах добычи (табл.1).

Таблица 1 – Макросостав поверхностных вод Джидинской природно-техногенной системы, мг/дм<sup>3</sup>

№ пробы	Местонахождение водопункта	Fe (III)	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	F	pH	Общая минерал., мг/дм <sup>3</sup>
III-1	штольня «Западная»	7,6	9,40	1413,4	63,57	4,42	1984,36
3-2	р. Модонкуль	1,57	5,68	230,5	65,2	6,47	590,55
3-4	устье р. Инкур	0,61	5,98	810,85	69,79	7,46	1489,48
3-11	ручей Гуджирка	1,45	56,80	1213,4	50,74	4,88	1808,25
3-13	р. Мыргеншено	2,94	2,09	167,11	55,8	7,02	619,71
3-9	р. Джиды, выше устья р. Модонкуль	0,45	2,87	69,9	6,01	7,59	337,67
3-18	р. Джиды, ниже устья р. Мыргеншено	2,5	2,72	61,7	4,96	7,08	339,61
	ПДК рыбохозяйствен. назначения	0,1	9,1	100	0,05	7,5-8,2	1000,0

Большой вклад в загрязнение дают воды, дренирующие отвалы вскрышных пород карьера Первомайского месторождения, поэтому в подруловых водах рч. Гуджирка установлены очень высокие содержания марганца, цинка, меди, кадмия, никеля, кобальта (табл.2).

Таблица 2 – Микроэлементный состав подземных вод, изливающихся из штольни и в скважинах, пробуренных в долине р. Модонкуль и рч. Гуджирка, мкг/ дм<sup>3</sup>

Водопункт	Cu	Zn	Cd	Fe	Mn	Ni	Co
Рудничные воды шт. Западная	7680	27410	470	324	41065	347	720
Скв. III-1, долина р. Модонкуль	21,6	1067	21,3	947	7460	54,4	44,7
Скв. III-2, долина р. Модонкуль	14	239	2	3980	6990	20,2	17,4
Скв. III-3, долина р. Модонкуль	10,1	1950	22,9	1020	6080	65,2	37,2
Скв. III-4, долина р. Модонкуль	11,6	402	13,7	17,7	10910		58
Скв. М-2, долина рч. Гуджирка.	7,6	829	20,0	13235	20980	212	243
Скв. М-4, долина рч. Гуджирка	8,5	514	16,5	6990	7676	162	66,2

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 легко растворимого в окислительных условиях галенита церусситом и англезитом. В водах, заключенных в песках наливного Барун-Нарынского хвостохранилища, установилась кислая среда. Исследования, проведенные методом вытяжки дистиллированной водой, показали, что pH растворов по всему разрезу менее 4 (рис.2), т.е. вся толща песков хвостохранилища насыщена кислыми агрессивными водами с высоким содержанием тяжелых металлов.

В растворах присутствуют в очень высоких концентрациях многие химические элементы, которые поступили в раствор при протекании различных процессов (табл.3). Высокие содержания железа, цинка, кадмия связаны с окислительным разрушением сульфидных минералов. Алюминий, редкие земли поступают в раствор при взаимодействии кислых вод с вмещающими оруденение породами.

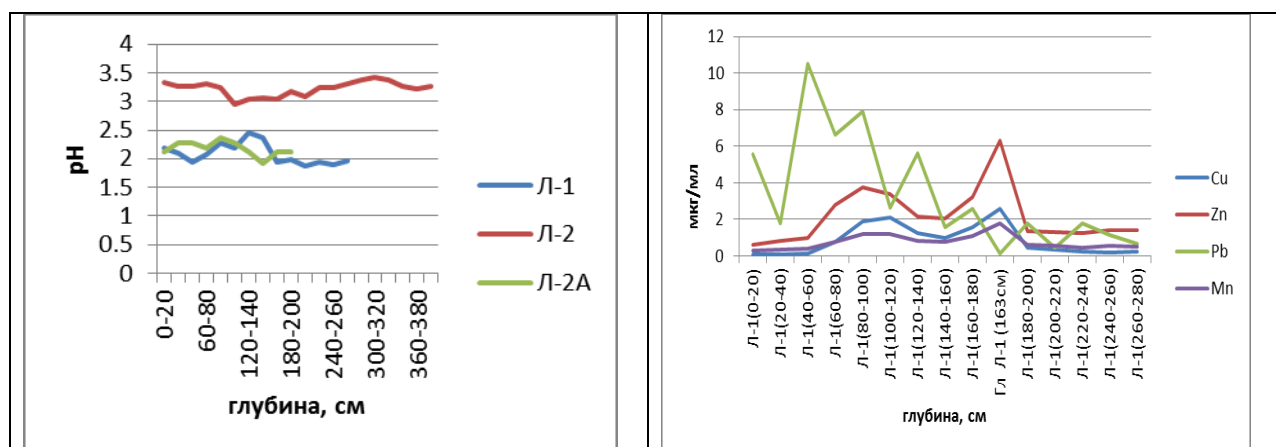


Рис. 2. pH и содержание тяжелых металлов в водных вытяжках из песков Барун-Нарынского намывного хвостохранилища.

Таблица 3 – Содержание химических элементов в водах, находящихся в толще песков Джидинского хвостохранилища (мкг/дм<sup>3</sup>)

Химический элемент	Точка наблюдения				
	Л-2	Л-4	Л-4	Л-7	Л-7
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

Химический состав рудничных вод формируется, в основном, 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, стенками и дном штолен, карьеров. Другое дело – отстойники промывных вод. В них хранятся воды, которые взаимодействуют с тонко издробленными в технологическом процессе песками. Пески издроблены до размерности 0,5-2,0 мм и обладают большой поверхностью взаимодействия с водой. В отстойниках степень взаимодействия вод с породами выше, чем у рудничных вод. Это проявляется в увеличении общей минерализации, которая достигает 1163-3852 мг/дм<sup>3</sup> по сравнению 407-913 мг/дм<sup>3</sup> 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 выше, чем в рудничных водах. В кислой среде интенсивно разлагается флюорит, содержание которого достигает 6,42-11,74 мг/дм<sup>3</sup>. Исследования отстойников Бом-Горхонского ГОКа (табл.4) показали, что при длительном хранении воды значительно возрастает содержание многих высокотоксичных химических элементов. При вторичной переработке отходов установлено, что промывные воды закисляются очень быстро, это происходит за счет растворения накопленной при окислении пирита серной кислоты и в результате реакции гидролиза сульфатов железа, алюминия.

Таблица 4 – Состав поверхностных и подземных вод на территории Бом-Горхонской природно-техногенной системы, мкг/ дм<sup>3</sup>

Гидрохимический параметр, химический элемент	Рудничные воды	Отстойники в долине рч. Бом-Горхон, (заполняются в настоящее время)	Отстойники в долине р. Зун-Тигня, (заполнялись 20-30 лет назад)	Местный фон
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 <sub>4</sub> , 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
Mn	<u>639,21-5711,67</u> 2956,49	<u>5657,22-10609,12</u> 7829,89	<u>14649,7-53609,75</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
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>1166,9-6371,9</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
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

## ВТОРОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

**В хранилищах отходов переработки вольфрамовых руд интенсифицируются процессы взаимодействия воды с горными породами, формируются кислые воды, 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 растворов, заключенных в межзерновом пространстве песков, тяжелыми редкоземельными элементами.**

Атмосферные осадки, проникающие в толщу песков, перемещаются по напластованиям хорошо проницаемых слоев в горизонтальном направлении. Только в местах выклинивания водоупорных слоев фильтрующиеся воды перемещаются в нижние горизонты. Поэтому вся толща песков находится во влажном состоянии.

При длительном хранении хвостов переработки происходит окисление остаточной сульфидной минерализации. В условиях конкуренции за растворенный в воде кислород, первоначально окисляются сфалерит, галенит. Затем начинает разрушаться пирит и формируется кислая среда. Агрессивность вод по отношению к породам возрастает. Растет минерализация вод, заключенных в межзерновом пространстве. На этом этапе в растворенном состоянии, среди других химических элементов, обнаруживаются редкие земли и золото. Сумма редких земель в исследованных водах достигает миллиграммовых значений, золота – десятков микрограмм в  $\text{дм}^3$  (табл. 5).

Таблица 5 – Содержание редкоземельных элементов и золота в кислых поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов,  $\text{мкг/дм}^3$

Песок	Джидинский	Бом-Горхонский
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
$\sum \text{TR}$	2280	3938
$\frac{\text{Ce}}{\text{Y}}$	0,7	5
$\frac{\sum \text{La+Ce}}{\sum \text{Y+Yb}}$	0,8	6,7
Au	50	–

В поровых водах хвостов переработки Джидинского ГОКа наблюдается увеличение доли иттрия и тяжелых редких земель, особенно, диспрозия, эрбия и иттербия. В поровых водах хвостохранилища Бом-Горхонского ГОКа наблюдается увеличение доли легких редких земель – церия, празеодима, неодима и самария. Основополагающую роль на степень концентрирования редких земель в растворе играет их изначальная концентрация в горных породах. Известно, что миграция легких и тяжелых редких земель зависит от pH гидротермальных растворов, под воздействием которых формировалось вольфрамовое оруденение. В щелочных гидротермах лучше переносятся легкие редкие земли, в кислых – тяжелые (Матвеева и др., 2002). На вольфрамовых месторождениях в кварцевых жилах преобладают легкие РЗЭ, а в грейзенизированных породах – тяжелые. На Бом-Горхонском

месторождении разрабатывается, в основном, оруденение кварцевых жил, а в Джидинском рудном районе разрабатывались и жилы и метасоматически измененные породы. В силу этого наблюдается неоднородный спектр распределения редких земель, накопившихся в растворенном состоянии в водах, заключенных в межзерновом пространстве хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов (рис.3).

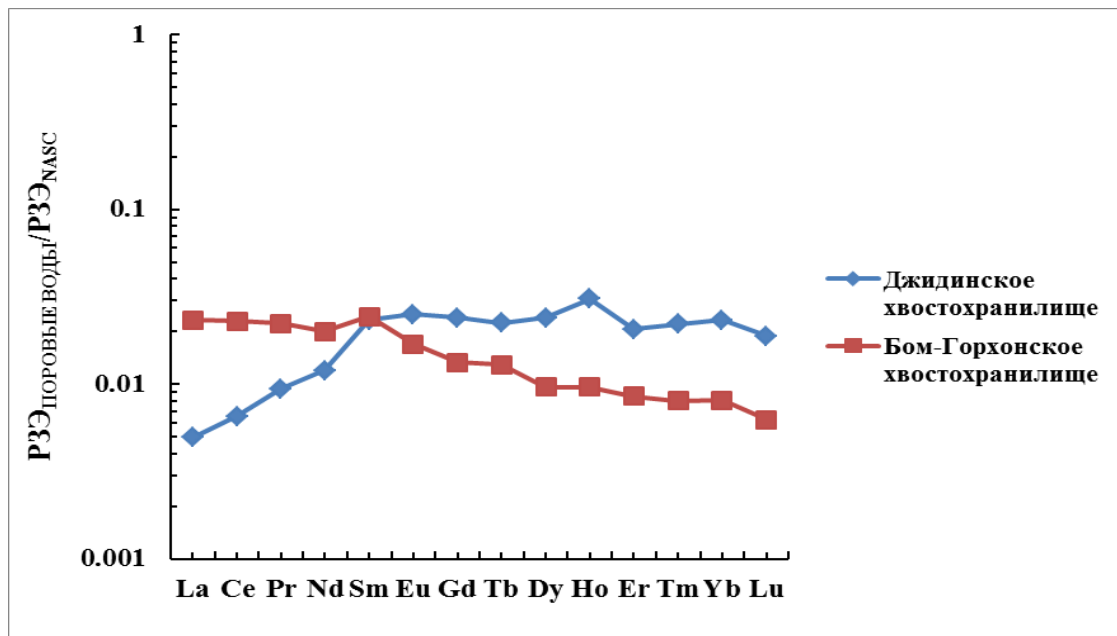


Рис.3. Содержания редких земель в поровых водах хвостохранилищ, нормированные относительно их концентрации в северо-американском сланце (NASC).

Джидинское хвостохранилище имеет длительную историю существования, в нем заключены хвосты переработки и кварцевых жил, и рудных штокверков, и грейзенизированных пород. При их кислотном разложении в растворе в значительной степени накопились тяжелые редкоземельные элементы.

На примере природно-техногенной системе Бом-Горхонского вольфрамового месторождения показано, что содержание лантаноидов в растворе растет по мере роста степени взаимодействия воды с горной породой. В рудничных водах их суммарное содержание составляет только 24 мкг/л, в отстойниках, расположенных в бассейне р. Бом-Горхон, уже достигает 77 мкг/л, а в долине р. Зун-Тигня их содержится 467 мкг/л. Таким образом, наиболее высокие концентрации редких земель выявлены в техногенных водоемах, которые длительное время использовались для вторичной переработки песков. На графиках (рис. 4) представлено распределение лантаноидов в рудничных водах и в отстойниках, расположенных в бассейне реки Зун-Тигня, нормированных по отношению к содержанию редких земель в сланце.

Из представленных графиков видно, что наблюдаются не только различия в концентрации, но также и в соотношении легких и тяжелых лантаноидов. Это связано с тем, что в рудничные воды лантаноиды поступают, преимущественно, при окислительном разложении сульфидной минерализации. А в воды, заключенные в хвостохранилищах, лантаноиды поступают не только из сульфидной минерализации, но и в результате взаимодействия кислых вод с пороодообразующими минералами, где больше содержится тяжелых редких земель.

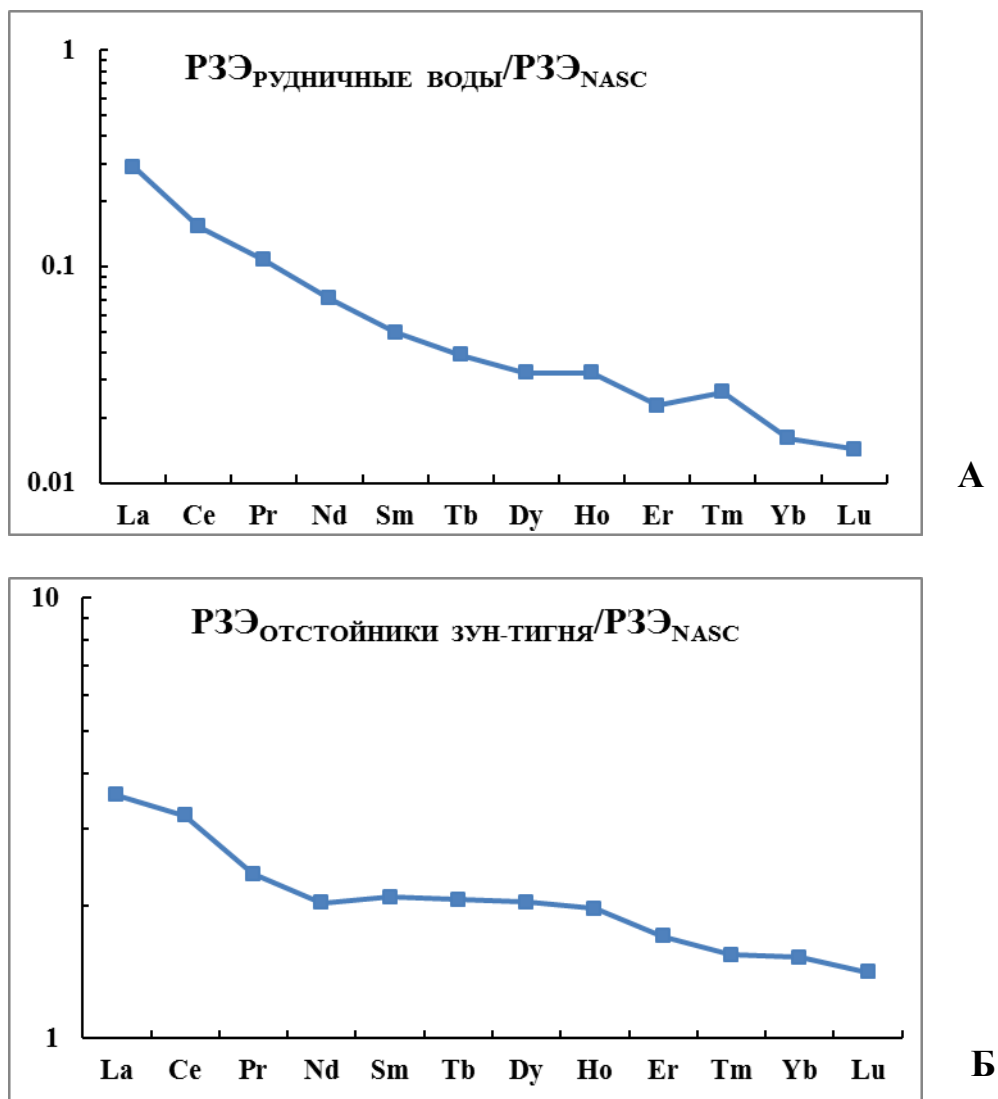


Рис. 4. Распределение относительной концентрации лантаноидов в рудничных водах (А) и в отстойниках, вода которых использовалась для вторичной переработки песков (Б)

### ТРЕТЬЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Миграционная способность токсичных и ценных в промышленном отношении компонентов в подземных водах в районах разработки вольфрамовых месторождений может быть ограничена путем нейтрализации кислых вод известняком и др. минералами, содержащими щелочные и щелочноземельные элементы. Под воздействием кислых вод на поверхности известняка и в межзерновом пространстве, формируются минеральные и аморфные новообразования. Образующиеся из раствора твердые фазы представлены двумя видами: а) покрывающие поверхность зерна кальцита в виде пленки, б) выделяющиеся в виде объемных скоплений. Пленки образуются при взаимодействии сульфата и фторида с кальцитом. Ко второму типу относятся новообразования гидроксидов железа и алюминия.

Для очистки вод от загрязнений использовались кальцит, доломит, магнезит, цеолит, глина, вулканический шлак и др. Наибольший эффект был получен при использовании в качестве нейтрализующего реагента кальцит. Нейтрализующий реагент помещался двумя

способами: в виде слоя внизу колонки и в виде равномерного распределения по толще песков. Количество реагента составляло 3-5% от массы песков.

Из представленных графиков видно, что при смешивании песка с известняком, нейтрализация песка происходит более интенсивно, нежели слоем (рис.5). Нейтрализация поровых вод приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще хранилищ отходов горно-обогатительных комбинатов.

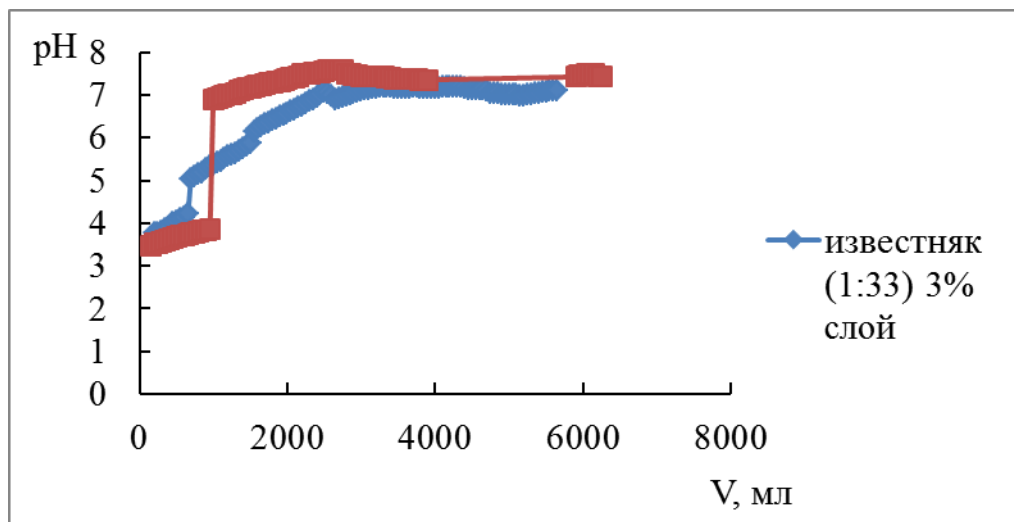
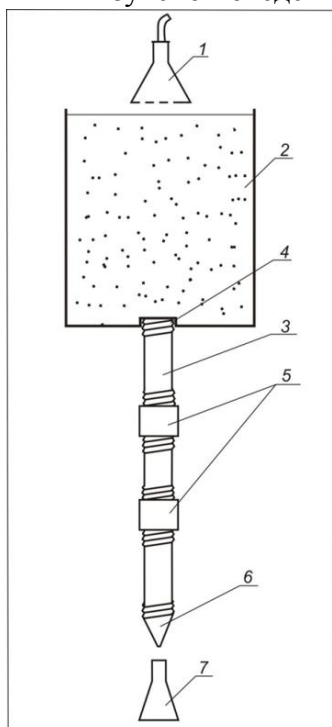


Рис. 5. Нейтрализация фильтрующихся через колонки растворов с добавками известняка, находящегося в различных местах колонки.

Изучено поведение растворенных компонентов при нейтрализации вод известняком.



Эксперименты проводились на специально созданной установке (рис. 6.). Сверху на песок распылялась дистиллированная вода, которая инфильтровалась через толщу песка. Вода вытесняла из порового пространства песка растворенные вещества, которые через отверстие в днище емкости проникали в реакционную трубку, заполненную известняком. В трубке происходила нейтрализация раствора и высаживались продукты его реакции с известняком. Прошедший через трубку раствор собирался для определения pH и содержания микроэлементов. Выпавшие из раствора твердые фазы собирались для проведения химического и минералогического анализа.

Рис. 6. 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.

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 фторид-ион, который связывается кальцием, поступающим из разлагающегося

известняка. Фторида 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 очень часто фиксируются на поверхности известняка (рис.7). Эти два минерала образуют большие колонии выделений на поверхности известняка. Также значительную часть поверхности зерна кальцита занимает гидроксид кальция.

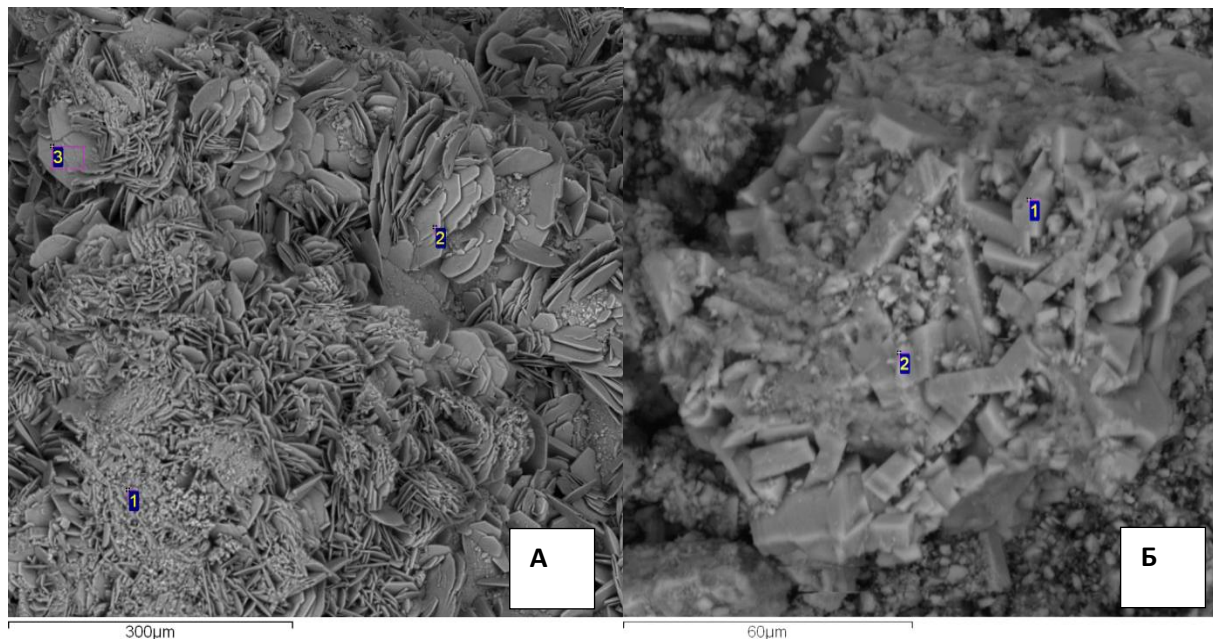


Рис.7. Формы выделения гипса: А – чешуйчатые массы, Б – зернистые массы

Таблица 6 – Элементный состав исследуемого участка известняка, %

Шифр	Место определения	Al	Ca	S	F	O
A	1	1,13	18,28	22,33	6,67	86,04
A	2	0,29	18,45	21,07	3,43	84,14
A	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 окружении зернистой массы гипса формируются выделения сульфатов магния, марганца, цинка. Они также накапливаются на поверхности прореагировавшего с кислотой известняка (рис.8).

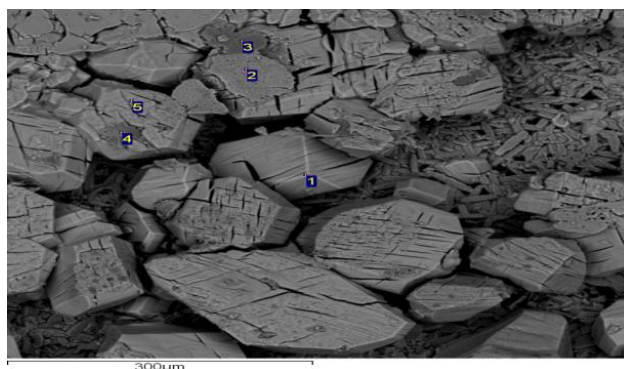


Рис.8 – Электронно-микроскопический снимок сульфатных новообразований

Таблица 7 – Элементный состав исследуемого участка известняка, %

Место определения	Si	Mn	Mg	Ca	Na	K	Zn	S	Cl	O
1	0,43	1,28	8,05	0,45	4,89	0	4,03	12,25	0	71,64
2	1,56	5,37	1,59	0,32	17,67	0	3,12	12,05	0	67,83
3	2,11	1,33	1,85	0,39	8,97	1,01	1,23	15,49	0,76	72,16
4	10,05	1,84	5,21	0	4,33	0,34	3,47	11,09	1,37	69,37
5	0,46	1,6	8,24	0	3,68	0	3,69	11,78	0	73,45

Высаживающийся на поверхности кальцита сульфат цинка содержит в своем составе Cu, F, Al, Mn, Mg, и др. (табл. 8).

Таблица 8 – Элементный состав участка известняка, %

Место определения	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Cu	Zn	S	F	O
1	0,34	1,58	0,81	1,89	7,32		3	0	14,97	19,03	3,82	49,15
2	0,41	1,6	0,97	2,28	4,57		2,52	1,11	16,63	19,66	3,93	45,23
3	0	1,85	0,88	1,73	7,36		4,59	0	14,2	18,01	6,11	49,31
4	0,22	0,44	0,25	0,33	0,71		0	0	20,81	15,41	0	48,51
5	0,33	0,42	0,35	0,33	0,45		0	0	26,22	14,82	0	43,98
6	0,69	0,78	0	0	0	20,68	0	0	2,61	18,25	3,24	55,6
7	0,26	0,38	0,36	0	0,79		0	0	16,6	15,67	1,32	43,6
8	0,73	0,71	0	0,44	0,6		0	0	20,69	14,33	0	47,03

В результате взаимодействия известняка с кислыми поровыми водами (pH=5,3) происходит образование сульфатных соединений цинка, кадмия, которые регистрируются на рентгенограмме.

Изменение pH в сторону увеличения (pH=5,8) сопровождается образованием твердых фаз, содержащих медь, цинк в соединении с окислами алюминия. Присутствуют сера, фтор, хлор, одновременно – и марганец, магний и натрий (табл. 9).



Рис. 9 – Новообразования на поверхности известняка при pH-5,8

Таблица 9 – Элементный состав исследуемого участка известняка, %

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

Ко второму типу относятся сложные новообразования, включающие гидроксиды алюминия, железа. Они образуют скопления в межзерновом пространстве, имеющие объемные размеры. В их составе присутствует значительное количество таких тяжелых металлов, как марганец, цинк, кадмий. 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 на зернах кальцита. На поверхности кальцита в образованиях, сложенных соединениями алюминия, кремния, железа и серы обнаружены выделения празеодима.

Ассоциация элементов, с которыми встречаются редкие земли, указывает на возможный 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. Методом рентгенофазового анализа определено, что в отобранных зернах известняка после эксперимента присутствуют минералы неодима:  $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ ;  $CaNd_2S_4$ .

В отстойник, расположенный в долине р. Зун-Тигня, на 3 месяца помещался известняк в виде крупных глыб. Затем глыбы извлекались из раствора и анализировались на содержание редких земель из внешней (измененной) и внутренней (неизмененной) частей этих глыб. Результаты анализа представлены на рисунке 10.

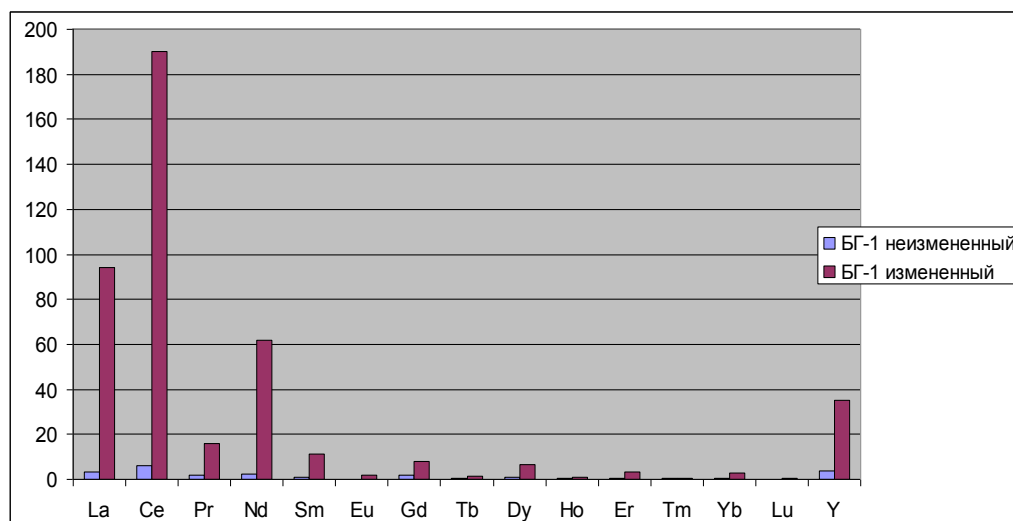


Рис. 10. Соотношение содержаний редких земель в измененной и неизменной породе, г/т

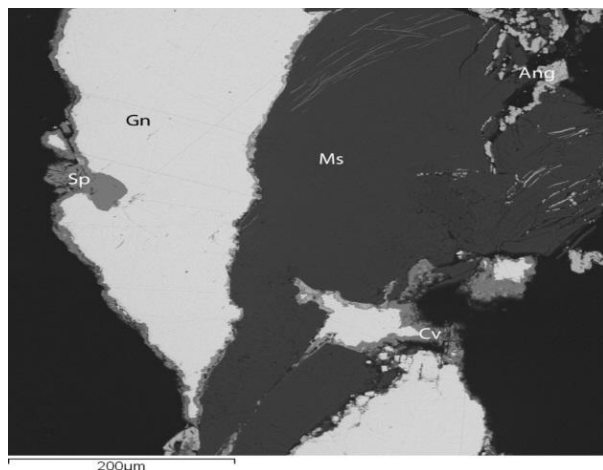
В измененной части породы сконцентрировались такие редкоземельные элементы: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y.

При взаимодействии с известняком, мигрирующее в кислых растворах золото, также высаживается из раствора. Нами в известняке, подвергнутому 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 варьруется 0,2-0,4 г/т, серебра –



8,5-98 г/т. Известно, что золото, часто, не входит в структуру сульфидного минерала, а образует микрообразования в дефектах кристаллической решетки, на поверхностях раздела минеральных образований и др. подобных местах (Коробушкин, 1970; Миронов, Гелетий, 1979). Под воздействием кислых вод эти образования интенсивно разрушаются, и золото переходит в раствор. Нами определено, что в фильтрате, имеющем кислую реакцию среды (pH=4,0), концентрация золота составляет 50 мкг/дм<sup>3</sup>.

В хвостохранилище мигрирует и серебро, вероятно, оно интенсивно выносится в раствор при разрушении сульфидов, но в силу своих химических свойств далеко не мигрирует, а связывается в новообразованиях. На рисунке 11 приведено зерно галенита, в котором присутствует серебро. В результате его окисления формируется англезит. А также появляется ковеллит с примесью серебра.



На снимке наблюдаются вросстки 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 в качестве концентратора редкоземельных элементов, золота, серебра.

Рис.11 .Замещение галенита (Gn) англезитом

Таблица 10 – Состав исследуемого участка известняка, %

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природно-техногенные системы горнопромышленного производства оказывают воздействие на формирование химического состава поверхностных и подземных вод на обширной территории. В местах 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, подвергшимся обработке кислыми растворами, его концентрация возросла в 27 раз. Изначально золото, находящееся в хвостах переработки, связано с сульфидными минералами. Интенсивное 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 др. 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.

Предложен способ хранения токсичных отходов горнодобывающего производства, позволяющий складировать хвосты переработки мокрым способом, а хранить их в сухом состоянии, что значительно снизит их негативное воздействие на окружающую среду.

#### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Плюснин А.М., Перязева Е.Г., Дабаева В.В., Жамбалова Д.И. Патент на изобретение №2633051. «Хвостохранилище для хранения отходов горнодобывающих предприятий». Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений РФ 11 октября 2017 г.
2. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование взаимодействия кислых поровых вод Джидинского хвостохранилища с известняком. Вестник ВГУ, 2017. – №4. – С.65-75.

3. Плюснин А.М., Жамбалова Д.И., Дабаева В.В. Миграция токсичных элементов в толще намывного хвостохранилища Джидинского ГОКа // 5-й Всероссийский симпозиум «Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий» и 12-е Всероссийские чтения памяти академика А.Е. Ферсмана по проблемам: «Рациональное природопользование» и «Современное минералообразование». – Чита, 2014. – С. 54-60.
4. 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.
5. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Складирование кислых отходов обогащения сульфидсодержащих руд // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы: Материалы четвертой научн.-практ. конф. – Воронеж, 2015. – С. 244-246.
6. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование миграции и высаживания цветных и редкоземельных элементов в толще хвостов переработки Джидинского ГОКа // Материалы междунар. научн.-практ. конф. «Природа, экология и народное хозяйство». – Воронеж, 2015. – Т.1. №2(22). – С. 47-52.
7. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование процессов протекающих в толще песков хвостохранилища Джидинского ГОКа // Технологическая платформа «Твердые полезные ископаемые»: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений: II междунар. научн.-практ. конф. 2-4 декабря 2015 г.: сб. докл. [электронный ресурс]. – Екатеринбург: ИГД УрО РАН, 2015.
8. 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. Геоэкологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых. М.: РУДН, 2017. – С. 405-410.
9. Дабаева В.В., Плюснин А.М., Жамбалова Д.И. Изучение процессов, происходящих при нейтрализации кислых техногенных песков // Современные технологии в агрономии, лесном хозяйстве и приемы регулирования плодородия почв. Материалы междунар. научн.-практ. конф., приуроченной к 65-летию агрономического факультета Бурятской ГСХА имени В.Р. Филиппова, 2017. – С. 56-58.
10. Дабаева В.В. Изучение техногенного воздействия отходов Джидинского вольфрамомолибденового комбината на состояние подземных вод // Устойчивое развитие в Восточной Азии: актуальные эколого-географические и социально-экономические проблемы: материалы междунар. научн.-практ. конф. – Улан-Удэ, 2018. – С. 272-275.
11. Плюснин А.М., Дабаева В.В. Редкоземельные в рудничных и поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. – Новосибирск, 2018. – С. 384-388.
12. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Содержание редкоземельных элементов и золота в поровых растворах хвостохранилища Джидинского ГОКа // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы третьей Всерос. конф. с междунар. участием. – Чита [Электронный ресурс], 2018. – С. 346-349.
13. Дабаева В.В., Плюснин А.М., Будаева А.Д. Изучение процессов, протекающих в толще хвостов Джидинского ГОКа, с использованием окисленного и модифицированного бурого угля // Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии: материалы Всероссийской научн.-практ. конф. – Улан-Удэ, 2018. – С.138-140.
14. Плюснин А.М., Дабаева В.В., Жамбалова Д.И., Перязева Е.Г., Ташлыков В.С. Геохимия редкоземельных элементов в хвостах добычи и переработки вольфрамовых руд // Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии: материалы Всероссийской научн.-практ. конф. – Улан-Удэ, 2018. – С.297-300.