

**Государственное предприятие Красноярского края  
«Красноярский научно – исследовательский институт геологии и  
минерального сырья»  
(ГПКК «КНИИГиМС»)**

**На правах рукописи**



**Целюк Денис Игоревич**

**Научное обоснование развития техногенеза природно-технических систем намывных  
хранилищ горнопромышленных отходов Енисейской Сибири,  
геоэкологические последствия**

**Специальность: 1.6.21 – Геоэкология**

**Д и с с е р т а ц и я  
на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук**

**Красноярск 2023**

## Содержание

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение.....                                                                                                        | 5   |
| Глава 1. Состояние проблемы, методологическое обеспечение постановки работ.....                                      | 15  |
| 1.1. Основные проблемы в изученности функционирования природно-технических систем горнопромышленных комплексов. .... | 15  |
| 1.2 Особенности строения природно-технических систем горнопромышленных отходов                                       | 25  |
| 1.3. Методология проводимых исследований .....                                                                       | 28  |
| 1.3.1. Полевые исследования.....                                                                                     | 28  |
| 1.3.2 Лабораторные исследования .....                                                                                | 31  |
| Глава 2. Особенности вещественного состава техногенных осадков в намывных накопителях промышленных отходов.....      | 39  |
| 2.1. Вещественный состав золowych осадков из золоотвалов объектов промтеплоэнергетики.....                           | 39  |
| 2.1.1. Литологический состав .....                                                                                   | 39  |
| 2.1.2. Химический состав.....                                                                                        | 44  |
| 2.1.3. Минеральный состав .....                                                                                      | 57  |
| 2.2. Вещественный состав лежалых хвостов из хвостохранилищ золотоизвлекающих фабрик.....                             | 73  |
| 2.2.1. Литологический состав .....                                                                                   | 73  |
| 2.2.2. Химический состав.....                                                                                        | 77  |
| 2.2.3. Минеральный состав .....                                                                                      | 93  |
| 2.3. Вещественный состав лежалых хвостов из хвостохранилищ железорудных горно-обогатительных комбинатов .....        | 110 |
| 2.3.1. Литологический состав .....                                                                                   | 110 |
| 2.3.2. Химический состав.....                                                                                        | 115 |
| 2.3.3. Минеральный состав .....                                                                                      | 124 |
| 2.4. Выводы .....                                                                                                    | 141 |
| Глава 3. Химический состав техногенных вод в намывных накопителях промышленных отходов .....                         | 144 |
| 3.1. Химический состав техногенных вод золоотвалов.....                                                              | 144 |
| 3.2. Химический состав техногенных вод хвостохранилищ золотоизвлекающих фабрик                                       | 156 |
| 3.3. Химический состав техногенных вод хвостохранилищ железорудных горно-обогатительных комбинатов .....             | 162 |
| 3.4. Выводы .....                                                                                                    | 171 |

|                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава 4. Воздействие намывных накопителей промышленных отходов на природные водотоки .....                                                                                   | 176 |
| 4.1. Оценочные параметры экологической опасности намывных накопителей .....                                                                                                  | 176 |
| 4.2. Формирование фильтрата техногенных вод из золоотвалов и воздействие его на природные водотоки .....                                                                     | 181 |
| 4.2.1. Состав и формирование фильтрата.....                                                                                                                                  | 181 |
| 4.2.2. Воздействие фильтрата на природные водотоки .....                                                                                                                     | 192 |
| 4.3. Формирование фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ золотоизвлекающих фабрик и воздействие его на природные водотоки.....                                          | 204 |
| 4.3.1. Состав и формирование фильтрата.....                                                                                                                                  | 204 |
| 4.3.2. Воздействие фильтрата на природные водотоки. ....                                                                                                                     | 224 |
| 4.4. Формирование фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ железорудных горно-обогатительных комбинатов и воздействие его на природные водотоки.....                      | 237 |
| 4.4.1 Состав и формирование фильтрата.....                                                                                                                                   | 237 |
| 4.4.2 Воздействие фильтрата на природные водотоки .....                                                                                                                      | 249 |
| 4.4. Выводы .....                                                                                                                                                            | 258 |
| Глава 5. Региональные особенности изменения окружающей среды обусловленные функционированием горнопромышленных природно-технических систем Енисейской Сибири.....            | 263 |
| 5.1 Региональные особенности развития горнорудного производства, как источника формирования ртутного загрязнения окружающей среды.....                                       | 263 |
| 5.2 Характеристика основных накопителей отходов горнопромышленного комплекса ...                                                                                             | 279 |
| 5.3 Кризис ртутного загрязнения Енисейской Сибири обусловленного функционированием природно-технических систем горнопромышленного комплекса. ....                            | 286 |
| 5.3.1 Специфика ртутного загрязнения речных долин, обусловленная воздействием намывных законсервированных техногенных объектов малопроизводительных фабрик. ....             | 288 |
| 5.3.2 Специфика ртутного загрязнения речных долин обусловленная воздействием намывных реорганизованных техногенных объектов крупных ЗИФ. ....                                | 291 |
| 5.3.3 Специфика ртутного загрязнения речных долин, обусловленная воздействием намывных новейших (современных) техногенных систем крупных горнообогатительных комбинатов..... | 297 |

|                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4 Социально-экологические проблемы обусловленные функционированием природно-технических систем горнопромышленных комплексов в селетбный зонах Енисейской Сибири..... | 305 |
| 5.5 Рекомендации и мероприятия по осуществлению рационального природопользования и реабилитации загрязненных территорий .....                                          | 318 |
| 5.6 Влияние техногенеза на состояние отходов в намывных накопителях промышленных отходов, научное обоснование критериев оценки их экологической опасности. ....        | 324 |
| Заключение .....                                                                                                                                                       | 335 |
| Список литературы.....                                                                                                                                                 | 338 |



## Введение

**Актуальность.** На протяжении всей истории рост экономики Енисейской Сибири определялся освоением ее минерально-сырьевой базы. Основу экономического развития региона составили металлургический, золоторудный, железорудный и теплоэнергетический промышленные комплексы. Многолетняя эксплуатация горнопромышленных предприятий сопровождается масштабным образованием жидких промышленных отходов, размещение которых происходит в намывных накопителях. Хвостохранилища и золоотвалы расположены преимущественно в пределах речных долин и ручьев. Встроенные в природную сеть поверхностных водотоков и взаимодействующие с ними на протяжении десятков лет намывные накопители образуют с природными водными объектами единые природно-технические системы, упорядочено функционирующие в пространственном и временном отношении. Экологическая опасность эксплуатации намывных накопителей проявляется в загрязнении природных вод химическими токсикантами. Степень опасности накопителей для природных водотоков зависит от развития техногенных процессов, протекающих во всех природно-технических системах независимо от их промышленной принадлежности, поскольку в процессе вторичного преобразования вещественного состава отходов происходит выщелачивание токсикантов и обогащение ими техногенных вод, циркулирующих внутри накопителей. Существенную роль играют количественные показатели дренажных утечек токсичного фильтрата за пределы промнакопителей и миграционная активность водорастворимых химических элементов. Большое значение имеют физико-химические параметры техногенных вод и дренажных утечек, а также кислотно-щелочной баланс водной среды на рубеже встречи токсичного фильтрата и природных вод, поскольку геохимические барьеры способны оказать определяющее воздействие на подвижность и потенциальную опасность токсикантов в отношении природных водотоков.

Исследования взаимовлияния природных и техногенных намывных систем, базирующихся на физико-химических изменениях источников поступления технофильных элементов в природную среду, являются основой для раскрытия закономерностей опасных техноприродных процессов, происходящих в системе «намывные техногенные объекты – природные воды». Научно обоснованные факторы и критерии раскрытия процессов техногенеза позволяют оценить экологическую опасность, оказываемую техногенными объектами на природную среду обосновать и разработать мероприятия по предупреждению негативных последствий. Актуальность решения данной проблем полностью вписывается в современные экологические вызовы, ставшие

перед нашей страной в XXI веке. Необходимость поиска решений преодоления экологических вызовов, связанных с ресурсосбережением и рациональным использованием минеральных ресурсов, соответствует положениям, утвержденным Правительством РФ в «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» и в «Прогнозе научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года».

**Цель работы** исследование развития процессов техногенеза, определяющих особенности функционирования ведущих природно-технических систем «намывные техногенные объекты – природные воды» для комплексной оценки их воздействия на природные водотоки Енисейской Сибири, научного обоснования критериев оценки их экологической опасности и разработки мероприятий по предотвращению экологических кризисов.

**Задачи исследования.** Изучение особенностей вещественного состава техногенных осадков в намывных накопителях горнопромышленных отходов и влияния процессов техногенеза на их преобразование.

Исследование химического состава техногенных вод в намывных накопителях горнопромышленных отходов и их типизация по качественному составу.

Исследование техногенных процессов, формирующих качественный состав дренажного фильтрата, поступающего из намывных накопителей горнопромышленных отходов в природную среду.

Изучение воздействия техногенных вод на природные водотоки, исследование особенностей миграционных свойств технофильных элементов при взаимодействии фильтрата с природными водами.

Исследование геоэкологических последствий эмиссии технофильных элементов в окружающую среду в процессе промышленного использования природно-технических систем Енисейской Сибири на примере ртутного загрязнения. Научное обоснование критериев оценки экологической опасности их функционирования.

**Объекты исследования.** Объектами исследований послужили природные водные объекты и техногенные намывные хранилища горнопромышленных отходов, включающие хвостохранилища золоторудных ЗИФ, полиметаллических и железорудных ГОКов, золоотвалы КАТЭК. Сбор фактических данных осуществлен автором при обследовании промышленных объектов и компонентов природной среды, попадающих в зону антропогенного воздействия:

- Красноярский край: золоотвал Минусинской ТЭЦ, золоотвал Канской ТЭЦ, золоотвал Назаровской ГРЭС, золоотвал Березовской ГРЭС, золоотвал Красноярской ТЭЦ-1, золоотвал Красноярской ТЭЦ-2, золоотвал Красноярской ТЭЦ-3, золоотвал ОАО «Крастяжмашэнерго», золоотвал ОАО «КрамзЭнерго», золоотвал ОАО «Красмаш», хвостохранилище ООО «Соврудник», хвостохранилище, ОАО «Артемовская золоторудная компания», хвостохранилище Краснокаменского ГОКа, хвостохранилище Ирбинского рудника, хвостохранилище ОАО «Новоангарский обогатительный комбинат», сливное поле Богунаевской ЗИФ.
- Республика Хакасия: золоотвал Абаканской ТЭЦ, хвостохранилище Саралинской ЗИФ.
- Республика Тыва: хвостохранилище комбината «Тувакобальт».

**Предмет исследования.** Горнопромышленные отходы, объекты промышленной и природной водной среды, процессы техногенеза, природные системы. Изучение процессов трансформации вещественного состава промышленных отходов, преобразования состава техногенных и природных вод в природно-технических системах **«намывной накопитель отходов – природные воды»**, исследование механизмов миграции и аккумуляции технофильных элементов при их транзите в природные водотоки. Исследования выполнены в соответствии с разделами «4. Глобальные и региональные экологические кризисы – комплексные изменения окружающей среды, приводящие к резкому ухудшению условий жизни и хозяйственной деятельности. Геоэкологические последствия природных и техногенных катастроф», «7. Геоэкологические аспекты функционирования природно-технических систем. Оптимизация взаимодействия (коэволюция) природной и техногенной подсистем», «14. Научные основы организации геоэкологического мониторинга природно-технических систем и обеспечение их экологической безопасности, разработка средств контроля состояния окружающей среды.», «16. Моделирование геоэкологических процессов и последствий хозяйственной деятельности для природных комплексов и их отдельных компонентов. Современные методы геоэкологического картирования, ГИС-технологии и информационные системы в геоэкологии».

**Научная новизна.** Впервые раскрыты особенности процессов, определяющие развитие техногенеза, как внутри намывных накопителей горнопромышленных отходов, так и в зонах их влияния на природную среду. Проведенные исследования показали, что деструкция минерального состава, процессы растворения, разложения, окисления минеральных форм, а также ионного обмена и переноса вещества водными растворами, происходящие внутри накопителей, определяют физико-химическую зональность техногенных массивов, обуславливают различия геохимической специфики технических и техногенных вод накопителей, а также техногенного фильтрата.

Установлено, что процессы вторичного минералообразования в техногенных массивах оказывают существенное влияние на качественный состав техногенного фильтрата и миграционную активность водорастворимых ингредиентов. Техногенные процессы, протекающие внутри намывных накопителей, оказывают воздействие на состояние природной среды, определяют экологическую опасность промышленных объектов и являются основой формирования и функционирования природно-технических систем. Определена ведущая роль окислительного воздействия атмосферного кислорода на миграционные свойства технофильных элементов в зоне разгрузки техногенного фильтрата из намывных накопителей промышленных отходов. Оценено влияние сорбционного барьера на миграционную активность ионных форм элементов в природной водной среде.

Обоснована методика научных исследований комплексного изучения взаимного влияния природных, технических и техногенных факторов, формирующих развитие экологических опасных процессов, происходящих в природно-технических системах «намывные техногенные объекты – природные воды». На основе изучения особенностей технической эмиссии ртути в регионе оценены масштабы негативных последствий воздействия технофильных элементов на природную среду экологически опасных природно-технических систем Енисейской Сибири.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Массивы отложений в намывных накопителях промышленных отходов гетерогенны по вещественному составу. Техногенные отложения верхнего горизонта сложены первичным и слабоизменённым минеральным комплексом сбрасываемых отходов. Обводненные техногенные осадки нижнего горизонта характеризуется замещением первичного минерального состава на вторичные формы, появлением новообразованных веществ коллоидного и аморфно-глинистого состава, способных накапливать химические вещества опасного и умеренно опасного классов.

2. Водоносная система в намывных накопителях сформирована из поверхностных технических вод (пульпа и осветленные воды прудов отстойников) и вод техногенного водоносного горизонта, обогащённых токсичными веществами в результате деструкции минеральной фазы нижнего горизонта.

3. Техногенный водоносный горизонт является источником загрязнителей, которые в составе фильтрата поступают в природные водотоки. Масштаб распространения ионов токсичных веществ из техногенного фильтрата зависит от интенсивности действия геохимических барьеров: окислительного (атмосферного), где происходит их выпадение в составе новообразованных кристаллических минеральных фаз и сорбционного (природный водоток), где поллютанты аккумулируются новообразованными аморфными минеральными фазами в илистых фракциях речных осадков.

4. Процессы техногенеза, происходящие в природно-технических системах, приводят к повышению экологической опасности намывных хранилищ отходов горнопромышленных комплексов и кризисному изменению природной среды Енисейской Сибири, что подтверждается на примере ртутного загрязнения региона. Установленные факторы и критерии техногенных процессов следует учитывать в существующей системе обращения и управления отходами.

**Достоверность защищаемых положений** определяется значительным объемом фактического материала, собранного на большом количестве объектов и проанализированного современными лабораторно-аналитическими методами в авторитетных аккредитованных лабораториях. Анализы выполнены в аккредитованных лабораториях ГПКК «Красноярский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья» (ГПКК «КНИИГИМС»), Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), проектно-изыскательского института «Красноярскгидропроект» филиал ОАО «СибЭНТЦ», Центральная лаборатория ОАО «Красноярскгеология» (ЦЛ ОАО «Красноярскгеология»), ФГБУ "Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского" (ФГБУ «ВИМС»), ОАО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов» (ОАО «Иргиредмет»), Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН). В основу расчетов положены апробированные методики, представленные в работах П.А. Удодова, А.И. Перельмана, С.Л. Шварцева. Статистическая обработка информации проведена с помощью программных комплексов Statistika и Statsoft с учетом фактической дисперсии концентрации данных на техногенных и природных объектах. Математическая обработка осуществлялась комплексом Matlab,

графические построения выполнены с помощью AutoCad, CorelDraw, Surfer. Построенные физико-химические модели природно-технических систем «намывной накопитель отходов – природные воды» отражают основные закономерности техногенных процессов и согласуются с данными гидрохимических наблюдений в районе антропогенного изменения речных систем.

**Теоретическое и практическое значение работы.** Теоретическая значимость работы заключается в развитии научных представлений о техногенных процессах, происходящих при деструктивном воздействии на отхообразующие минералы и минеральные комплексы технических вод. Исследование техногенных процессов, приводящих к формированию техногенного водоносного горизонта, позволили создать модель развития техногенеза внутри намывных накопителей горнопромышленных отходов, обусловленную взаимодействием осадочных толщ и водных растворов. Установлено, что процессы техногенеза формируют насыщенность техногенного фильтрата загрязняющими ингредиентами. Обоснована теоретическая миграционная модель поведения загрязняющих веществ при поступлении их из промнакопителей в природный водоток. Обосновано влияние геохимических барьеров на миграционные свойства технофильных элементов, поскольку они формируют уровень загрязнения и определяют степень экологической опасности промнакопителей, как источников загрязнения природной среды.

Разработанные теоретические модели развития техногенеза в природно-технических системах послужили основой для оценки экологической опасности эксплуатируемых намывных накопителей горнопромышленных отходов. Установлено, что основой негативного воздействия на окружающую среду является повышение класса опасности отходов, связанного с деструкцией минерального состава техногенных осадков, перераспределением химических компонентов и миграцией сконцентрированных в техногенном фильтрате загрязняющих ингредиентов в природные водотоки. Установленные критерии экологической опасности функционирования систем позволили сформировать предложения по совершенствованию системы экологического мониторинга. Созданы пионерные способы вовлечения лежалых намывных хвостов в повторную отработку, что подтверждено экспертизой ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности» и защищено двумя патентами. Результаты работ неоднократно докладывались в Министерстве природных ресурсов Красноярского края, на заседаниях Экспертной комиссии КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки науки и научно-технической деятельности», внедрены на горнодобывающих

предприятиях ООО «Соврудник», ЗАО «Артемовская золоторудная компания», ОАО «Краснокаменский рудник».

**Апробация результатов работы и публикации.** Результаты исследований опубликованы в 50 научных работах, в том числе в одной монографии, 19 статьях в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, получены 2 патента. Основные научные положения работы обсуждались на 25 международных, всероссийских и региональных конференциях, в том числе на Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 75-летию Сибирского государственного технологического университета. «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2005); Всероссийской научной конференции, посвященной 75-летию образования Красноярского края «География, история и геоэкология Сибири» (Красноярск, 2009); Второй научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Геология, поиски и комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 2009); Научно-практической конференции «Создание новых горнорудных районов в Сибири и на Дальнем Востоке: проблемы и пути решения» (Москва, 2011); IV Международной научной конференции «Проблемы комплексного освоения георесурсов» (Хабаровск, 2011); X Международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Москва – Махачкала, 2011); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2011); III научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 2011); Baikal international conference “Geology of mineral deposits”. (Ulan-Ude, 2012); IV научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 2012); III Всероссийской научно-практической конференции «Минерагения Северо-Восточной Азии» (Улан-Удэ, 2012); VII Российском семинаре «Прогнозная оценка технологических свойств полезных методами прикладной минералогии» (Москва, 2012); Всероссийской научно-практической конференции «Геолого-геохимические проблемы экологии» (Москва, 2012); IX Конгрессе обогатителей стран СНГ (Москва, 2013); IV международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования». (Москва, 2013); XLI Международной конференции «Информационные технологии в науке, образовании, телекоммуникации и бизнесе» (Гурзуф (Украина), 2013); XII Международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Москва - Иран, 2013); XVI Международной конференции

«Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». (Москва - Донецк, 2017 г.); XI Международном горно-геологическом форуме МИНГЕО СИБИРЬ 2018 (Красноярск, 2018); Енисейском экологическом форуме (Красноярск, 2019), VIII Всероссийском симпозиуме с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» (Чита, 2021).

**Фактический материал.** Работа выполнена в рамках государственного контракта «Осуществление мониторинга подземных вод в зоне влияния промышленных отвалов предприятий Красноярского края» (2008 г.), а также при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» в процессе выполнения НИР «Оценка ресурсного потенциала хвостов горнорудного производства с целью расширения минерально-сырьевой базы золота Красноярского края и разработки рекомендаций для выбора оптимальной технологической схемы их комплексного использования» (2010 г.); «Оценка ресурсного потенциала хвостов железорудного производства Красноярского края, научное обоснование технологических решений их комплексного использования» (2011 г.); «Оценка условий применения метода кучного выщелачивания золота при разработке лежалых хвостов золото-кварцевых руд (на примере месторождений ООО «Соврудник»)» (2011 г.); «Разработка рациональной технологии переработки лежалых хвостов из хвостохранилища ОАО «Краснокаменское рудоуправление» с получением товарного железорудного концентрата» (2012 г.); «Проведение исследований по повышению эффективности применения метода кучного выщелачивания золота при вовлечении в промышленное производство лежалых хвостов золото-сульфидных руд» (2013 г.). Дополнительный материал собран при проведении договорных работ на предприятиях теплоэнергетики и горнодобывающих комплексах Енисейской Сибири в период с 2005 по 2019 г.

В процессе исследований изучено более 2000 проб золошлаковых отложений из золоотвалов ТЭС и лежалых хвостов горнорудных комплексов, 500 проб подземных вод из сети наблюдательных скважин золоотвалов; 200 проб поверхностных вод и 300 проб донных отложений из водотоков в зоне влияния намывных накопителей промышленных отходов Енисейской Сибири. Общее количество выполненных анализов, включая результаты водных, кислотных вытяжек и экспериментальных исследований, составило более 10000 элементо-определений.

В работе использованы результаты исследований физических свойств золотых отложений и лежалых хвостов горно-промышленного производства (лаборатория физико-механических исследований проектно-изыскательского института «Красноярскгидропроект» филиал ОАО «СибЭНТЦ»); химических и спектральных



полуколичественных и количественных анализов (аналитический отдел «Аккредитованный испытательный центр ОАО «Краснояскгеология» по полезным ископаемым, металлам и сплавам»); количественного химического, спектрального атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа, масс-спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой (ISP-MS) грунтов и донных отложений, химического анализа техногенных вод и фильтрационных растворов, гидрохимического анализа природных вод (аккредитованная аналитическая лаборатория ГПКК «КНИИГиМС»); рентгенофазовых, термогравиметрических, локальных рентгеноспектральных анализов, растровой электронной микроскопии (Институт химии и химической технологии СО РАН, ФГБУ "Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского", Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН).

**Личный вклад автора.** Автором осуществлена постановка цели и задач геоэкологических исследований, проработан комплексный методических подход в системе изучения техногенных отложений из намывных накопителей промышленных отходов, технических и техногенных вод, фильтрационных растворов, природных поверхностных вод, донных отложений. Проведен отбор проб, выполнен анализ полученного фактического материала и аналитическое обобщение полученных результатов, разработана и подготовлена техногенная модель функционирования природно-технической системы «намывной накопитель отходов – природный водоток». На основе полученного фактического материала изучены процессы формирования техногенного фильтрата, поступающего в природные водотоки. Раскрыты причины и оценены масштабы загрязнения речных водотоков ртутью, обусловленные последствиями функционирования природно-технических систем Енисейской Сибири. Разработана система комплексного экологического мониторинга исследуемых природно-технических систем. На основе полученных результатов обоснованы и рекомендованы для реализации предложения по совершенствованию системы нормирования и управления в области обращения с намывными накопителями промышленных отходов.

**Структура и объем.** Диссертация состоит из 5 глав, содержит 357 страниц, в том числе рисунки – 203, таблиц – 72, список литературы включает 237 наименований.

**Благодарности.** За ценные консультации при подготовке работы автор выражает глубокую благодарность ведущим сотрудникам Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН к.г. - м.н. Г.П. Королевой, д.г. - м.н. Е.В. Безруковой, д.г. - м.н. В.И. Гребенщиковой. За помощь и оказанную поддержку в создании работы автор выражает искреннюю благодарность директору «ФГБУ "Всероссийский научно-исследовательский

институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского" д.г. - м.н. Г.А. Машковцеву, а также д.г. - м.н. Е.Г. Ожогойной, д.г.-м.н. В.И. Кузькину, д.г.-м.н. Л.З. Быховскому, д.г.-м.н. Б.И. Пирогову (ФГБУ «ВИМС»), д.ф.-м.н В.М. Журавлеву (Политехнический институт Сибирского федерального университета), к.г.-м.н. А.П. Романову, к.т.н В.И. Герману (ГПКК «КНИИГиМС»), руководителю Центра трансфера и технологий Красноярского научного центра СО РАН к.т.н. А.Н. Кокорину. Автор весьма признателен администрации КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» д.ф.-м.н. В.Н. Моргуну, к.т.н. А.А. Иптешеву, к.т.н. Д.В. Кокорину. Особую благодарность за помощь в проведении минералогических и аналитических исследованиях автор выражает сотрудникам Института химии и химической технологии СО РАН к.х.н. А.М. Жижаеву, Г.Н. Бондаренко, сотрудникам отделов минералогических и технологических исследований ФГБУ «ВИМС» С.И. Ануфриевой, Е.С. Бронцкой, В.Е. Жуковой, О.А. Якушиной, а также сотрудникам аналитической лаборатории ГПКК «КНИИГиМС» А.П. Соловьевой, С.Н. Шведовой, Л.И. Вороновой. Искреннюю признательность, за помощь в проведении полевых работ, автор выражает директору буровой компании ООО «Енисейводстрой» Ю.А. Меркулову, а также А.Н. Брацуну.

## **Глава 1. Состояние проблемы, методологическое обеспечение постановки работ**

### **1.1. Основные проблемы в изученности функционирования природно-технических систем горнопромышленных комплексов.**

В настоящее время серьезные негативные экологические последствия связаны с функционированием крупных горнопромышленных узлов. Среди них можно выделить Нижегородский, Иркутско-Черемховский, Хабаровский и др. При этом особую озабоченность вызывают отходы обогатительного и металлургического переделов, поскольку их хранение требует специальных инженерных сооружений, а сами отходы содержат элементы и соединения, вредные для природы и здоровья человека. Складированные на прилегающих территориях в виде отвалов, они являются источником токсичных элементов, поступающих в окружающую среду и загрязняющие все ее компоненты. Экологическая ситуация, обусловленная добычей минерального сырья и размещением отходов на территориях Уральского экономического района, Южном Приморье, Ханты-Мансийском АО, Тюменской области, Красноярском крае и других районов интенсивной добычи и переработки полезных ископаемых оценивается как кризисная. [5, 165].

Енисейская Сибирь, включающая территории Красноярского края, Республики Хакасия и Республики Тыва, расположенная в центральной части России, является уникальной территорией в нашей стране. Обладая богатым природным потенциалом, Енисейская Сибирь является одним из ведущих регионов нашей страны по разнообразию и наличию в нем минеральных ресурсов, обеспечивающих в весомой мере национальную безопасность России и ее развитие в современном мире. Использование минерально-сырьевого потенциала Енисейской Сибири, а в прошлом Енисейской губернии, обеспечило заложение и последующее развитие современного горнопромышленного производственного кластера. Наиболее мощный этап в его становлении пришелся на середину XX века и продолжается в настоящее время. Однако, производственно-технические изменения, произошедшие в этот период, привели к весьма серьезным негативным последствиям, обусловленным ростом техногенного воздействия производственных мощностей на природную среду.

Существенные изменения природной среды, вызываемые воздействием горнопромышленной деятельности, были отмечены еще в начале двадцатого века великим мыслителем в области естествознания В.И. Вернадским. «Человечество, взятое в целом, становится мощной геологической силой. И перед ним, ..., становится вопрос о перестройке биосферы.... Это новое состояние биосферы, к которому мы, не замечая

этого, приближаемся, и есть "ноосфера" [28]. «Человек... меняет характер биосферы, изменяет лик планеты, создает бесчисленное множество новых в истории биосферы физико-химических процессов, пока действует более или менее бессознательно. В ноосфере урегулирование этой функции человека должно явиться одной из основных черт ее будущей структуры»[24]

Заложенные основы о техногенном изменении природной среды в учениях В.И. Вернадского о ноосфере получили развитие в значимых работах его последователя А.Е. Ферсмана. В результате научного осознания всей сложности проблемы преобразования биосферы под воздействие человеческой деятельности впервые было определено понятие техногенез. Под техногенезом А. Е. Ферсман понимал геохимический процесс концентрации и рассеяния элементов вследствие промышленной деятельности человека [175].

Пик развития учения о взаимоотношениях природной среды с техногенными объектами пришелся на середину двадцатого века. Начиная с 60х годов, весьма актуальными на тот период становятся дальнейшие исследования процессов техногенеза. Понятие техногенеза расширяется. По определению М.А. Глазовской [35] он включает следующие процессы: извлечение химических элементов из природной среды и их концентрацию, перегруппировку химических элементов, изменение химического состава соединений в которые эти элементы входят, а также создание новых химических веществ и рассеяние вовлеченных в техногенез элементов в окружающую среду.

Установленные факты дали толчок к развитию исследований в области близких друг другу направлений: экологической минералогии и геохимии техногенеза. Благодаря работам уральских исследователей В.Н. Авдоница [2], Э.Ф.Емлина [46], Б.В.Чеснокова [182], Е.П. Щербаковой [203], С.С.Потапова [136] Зверевой В.П. [51] и других были введены понятия геотехнических систем, обозначена стадийность их развития. Рассмотрены происходящие в них процессы техногенеза и увязаны между собой явления, порождающие структурные особенности преобразования техногенных массивов. Показано, что различные зоны характеризуются отличительным набором минеральных форм и химических элементов. Однако следует обратить внимание на то, что объектами исследований служили насыпные и осушенные сульфидсодержащие лежалые хвосты. В качестве основы для изучения процессов, протекающих в техногенных массивах, были приняты классические представления о гипергенном преобразовании сульфидных рудных тел, сформулированные С.С. Смирновым [161], Л.К. Яхонтовой, А.П.Грудевым [206], Mann [228], а также канадскими авторами Borman and Watson, 1976, McSweeney and Madison, 1988, Blowes and Jambor, 1990, Blowes et al., 1991, Blowes et al., 1995.

В результате проведенных исследований явно обозначилось существенное влияние атмосферного кислорода и атмосферных осадков на преобразование минерального состава насыпных сульфидных отходов. Выделены три основные зоны гипергенной зональности:

1. Нижняя зона отходов, характеризующаяся слабыми признаками изменения сульфидов.

2. Средняя зона, в пределах которой развиты плотные литифицированные горизонты («hardpan»), где в качестве цемента выступают либо гидроксиды, либо сульфаты трехвалентного железа.

3. Верхняя зона мощностью от первых сантиметров до полуметра, отличающаяся практически полным замещением зерен первичных сульфидов гидроксидами и оксидами железа: гетитом, лепидокрокитом и ферригидритом.

В развитие этих представлений в публикациях 1991 – 2000 гг. Чеснокова Б.В., Бушмакина А.Ф. [183], Щербакова Е.П. [203], и др. минералогия техногенеза увязывалась с различной способностью геохимических элементов, мигрировать из техногенных массивов лежалых хвостов. Например, установлено что, окисление сульфидов сопровождается ростом содержания токсичных элементов в дренажных потоках, которые в значительной мере оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Таким образом, были заложены основы для оценки техногенных преобразований в геотехнических системах. Установлено, что взаимосвязь между окружающей средой и техногенными объектами очевидна.

Работы широкого круга исследований показали, что основными составляющими факторами геотехнических систем явились: горнопромышленные отходы, атмосферные осадки и техногенный дренаж, поступающий из массивов горнопромышленных отходов в природную среду. А основным механизмом эволюции геотехнических систем послужили процессы техногенеза, которые преобразовывали твердую фазу отходов по типу формирования зон окисления, образующихся в условиях классического гипергенеза.

Между тем специфика накопления и хранения жидких промышленных отходов в значительной степени разнится от условий их сухого складирования. Главное отличие заключается в глубоком, существенном обводнении массивов техногенных отходов и постоянно действующем гидростатическом напоре, которые связаны с дифференцированием пульпы на твердую и жидкую фазы внутри промнакопителей. Как показали исследования ведущих гидротехников страны (Недриги В.П. [36], Гольдберга В.М. [37] и др.) не может существовать промышленных бассейнов, в которых полностью отсутствуют дренажные утечки. Даже при сооружении пленочных и асфальтобетонных экранов при наличии постоянного гидростатического напора в той или иной степени,

происходит фильтрация растворов за пределы промышленных сооружений. В этой связи при эксплуатации намывных накопителей появляется постоянная связь водной фазы из промсооружений, через дренирующий фильтрат в природный водоток. В этом случае правомерным будет полагать о том, что геотехнические системы в этих случаях преобразовываются в постоянно функционирующие природно-технические системы по типу «намывной накопитель – природный водоток».

*Соответственно основными параметрами природно-технической системы будут являться: техногенные массивы твердых отходов; циркулирующий внутри накопителя горизонт технических вод; техногенный фильтрат, дренирующий за пределы накопителя; природный водоток, в который происходит разгрузка техногенного фильтрата.* В основе функционирования этой системы лежат техногенные процессы, вызывающие преобразование вещества внутри техногенного массива, протекающие под постоянным воздействием вод не атмосферного генезиса, а технических вод, циркулирующих внутри накопителя. *Решающим фактором эволюции техногенеза является способность технических вод оказывать деструктивное воздействие на отхообразующие минералы и минеральные комплексы и переводить в растворенное состояние целый ряд элементов, находящихся в составе минеральных зерен, создавая и обогащая ими техногенный водоносный горизонт и его производную – техногенный фильтрат.* Завершающим этапом техногенеза является процесс взаимодействия техногенного фильтрата с природными водами, где и формируется активный миграционный водорастворимый комплекс токсикантов – загрязнителей природной среды.

Особый интерес к изучению *вещественного состава отходов* производства, уложенных в намывных накопителях, возник на рубеже 80-90х годов XX века. Большой частью он связан с оценкой возможности повторной их переработки. Значительный вклад в исследование промышленных отходов Центральной России и Урала внесли С.И. Мормилъ, В.Л. Сальникова, Л.А. Амосов, Г.Г. Хасанов [104], А.И. Семячков [155], Б.Б. Зобнин, А.В. Бурместринко [5353], Л.З. Быховский, Л.В. Скорыхина [21], Г.А. Машковцев [100, 101], В.А. Чантурия, Е.Г. Ожогина [180], Е.Н. Левченко, Л.И. Веремеева, О.Е. Горлова [83], Белан Л.Н. [11] Изучением горнопромышленных отходов в Восточной Сибири занимались С.И. Черных [181], В.И. Демидов, [41]; А.П. Кузнецов, А.Н. Шелехов [74], А.И. Стехнин [168], А.М. Сазонов [153], А.С. Лапухов [80]; С.И. Афанасенко [9], Д.А. Додин, Т.С. Додина [43], В.А. Макаров [89, 93], Н.К. Алгебраистова [3], Ю.Н.Брагин, Т.И. Добровольская [18], Levchenko E., Spiridonov I., Klyucharev D [227]. В результате проведенных работ с высокой степенью детальности изучены химический состав и

минералогия промышленных отходов, а также определены технологические свойства техногенных минеральных образований. Однако в силу того, что при организации исследований основные задачи сводились к определению содержаний пригодных к промышленному извлечению цветных и благородных металлов, изучение процессов, обуславливающих преобразования и перераспределения вещества внутри техногенных массивов, не проводилось. Причины появления в техногенных образованиях вторичных минеральных фаз затрагивались локально и обычно обосновывались воздействием атмосферного воздуха и осадков на отходы. Проблемы экологической безопасности рассматривались опосредованно.

В отличие от массивов твердых отходов, *технические воды в промнакопителях* изучены очень слабо. Это вызвано тем, что исследования этих вод было обусловлено необходимостью ввода их в повторную схему водоснабжения промышленных технологических линий и схем. В этой связи, исследовались только элементы и их соединения, которые могли нанести существенный урон производственному оборудованию при его водонасыщении. Вопросы наличия в технических водах промнакопителей поллютантов, способных нести загрязнение в природную среду не рассматривались. Обычно, лабораторному контролю по четырем – пяти элементам подвергались технические воды прудов-отстойников, либо технические воды задамбовых дренажных устройств, концентрирующих дренажный фильтрат во внешних бассейнах осветленных вод. Выводы о наличии элементов загрязнителей строились на базе данных, получаемых из наблюдательных скважин, оборудованных на подземные воды или наблюдательных пунктов отбора проб из природных водотоков, протекающих в «зоне-воздействия промнакопителя». По наличию статических связей между элементами в системе «промнакопитель – природные воды» делался вывод, о наличии пространственно-временных связей между ними.

Вместе с тем, с начала 2000-х годов начали появляться исследовательские работы, фиксирующие не только тесную связь намывных накопителей с природными компонентами окружающей среды, но и поясняющие причины появления элементов загрязнителей в технических водах промнакопителей. Так по результатам исследований Ханчука и др выявлено, что в химическом составе намывных промышленных отходов Приамурья и Приморья присутствуют Sn, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr, As и другие токсичные элементы. Биогеохимическое исследование компонентов биосферы в зоне влияния этих техногенных объектов свидетельствует о глубоком вовлечении в геохимический круговорот названных металлов. В работе В.П. Зверева [49], выполненной на объектах оловорудной горной промышленности Дальнего Востока показано, что намывные

техногенные хранилища жидких отходов обогатительных фабрик, тесно взаимодействуют с окружающей природной средой. В результате воздействия техногенных вод на природные водоемы, происходит загрязнение не только вод, но и донных осадков. Аналогичные выводы получены в исследованиях Л.Н. Белан [11] и А.А. Фаахутдиновым [176] на Семеновской золотоизвлекательной фабрике расположенной в Башкирии, С.Б. Бортниковой, О.Л. Гаськовой, А.А. Айриянц на хвостохранилищах Салаирского ГОКа (Салагаевский и Дюков лог) и хвостохранилище Комсомольского золотоизвлекательного завода, расположенных в Кемеровской области [16].

Установлено, что негативное влияние намывных хранилищ промышленных отходов может осуществляться весьма длительное время, путем поступления поллютантов за пределы техногенной системы в поверхностные и грунтовые воды. По расчетам Шулениной З.М. оно способно продолжаться в течение 100–200 лет за счет гипергенных преобразований горных пород и минеральной составляющей горнопромышленных отходов [200]. По данным А.В. Пузанова в воде прудов отстойников хвостохранилищ Алтайского ГОКа спустя 15 лет после прекращения его функционирования, содержались тяжелые металлы в концентрациях, превышающие ПДК в сотни раз [144]. Чаще всего вынос тяжелых металлов в компоненты природных ландшафтов влечет за собой длинную цепь его превращений из одних соединений в другие. Складированные промышленные отходы в техногенных накопителях подвергаются интенсивному гипергенезу. Этот процесс вызывает переход в растворимые формы токсичных компонентов, дальнейшую их миграцию и загрязнение поверхностных и подземных вод.

Миграционные свойства химических элементов в техногенной среде исследованы намного слабее, чем твердые техногенные отходы. Несмотря на то, что еще в 1952 – 1959 гг. А.Е. Ферсманом, одним из первых определена вся серьезность проблемы, начало изучения горнопромышленных техногенных комплексов начато только в 80 – е годы прошлого столетия. Так, например, работами А.И. Перельмана [128, 129] определено, что при добыче и последующей переработке полезных ископаемых, химические элементы включаются во все типы миграции, что ведет к масштабному загрязнению различных компонентов природной среды. В качестве прогнозного показателя интенсивности воздействия химических элементов на окружающую среду А.И. Перельман предложил использовать понятие "технофильности химических элементов". Отмечено, что завершение горнодобывающей деятельности зачастую не означает прекращение процессов, ведущих к загрязнению природной среды.

Большой вклад в исследования причин, вызывающих *фильтрацию из бассейнов и накопителей жидких отходов*, внесли ведущие гидротехнические организации нашей



страны. К концу прошлого столетия выполнены масштабные исследования по оценке гидротехнической надежности промнакопителей. Работами В.А. Мелентьева, А.Л. Зведера [102], О.С. Лигун, М.Е. Смирновой [81], В.С. Пепоян, А.П125, Троицкого С.Г. Шульмана [125], Д.В. Стефанишина [163], А.А. Огаркова, А.К. Битюркина, В.Н. Грандилевского, В.Г. Пантелеева [111], И.В. Кобытовой Н.Ф. Кривоноговой [65] И.В. Кобытовой [66] А.В. Львова, М.П. Федорова, С.Г. Шульмана [82] и др. практически полностью решены задачи по безопасному режиму эксплуатации гидротехнических сооружений любого класса капитальности. Однако, эти исследования не выходили за рамки решений задач по безопасному режиму эксплуатации гидротехнических сооружений. В силу этого они обычно завершались расчетами объемных показателей утечек фильтрата, дренирующего за пределы накопителей. Вопросы, касающиеся загрязнения природной среды вредными компонентами не рассматривались.

Особенности *миграции металлов и других ингредиентов в природных водах* детально рассмотрены в фундаментальных работах Н.И. Сафронова, А.В. Щербаковой, А.М. Овчинникова [110], П.А. Удодова [175], А.И. Перельмана [127], П.Н. Линник, Б.И. Набиванец, 1986 [82]; К.Е. Питьевой [133], С.Р. Крайнова, В.М. Швец [68] и других. Полученные результаты многолетних исследований разных авторов, оценивающих миграционную активность отдельных элементов, обобщены В.В. Ивановым в формате шеститомного справочника [54]. На сегодняшний день доказано, что к числу наиболее важных факторов, обеспечивающих миграционные способности металлов и других ингредиентов, относятся кислотно-щелочные условия и окислительно-восстановительная обстановка водной среды. Установлено, что особое влияние на ограничение активности водорастворимых элементов играют процессы сорбции, развитие которых происходит при существенном изменении показателя рН водной среды, а также при резких скачках концентрации в растворе органических и неорганических веществ и прежде всего гидроксидов железа [Jenne, 1968; Coston et al, 1995; Bowel and Bruce, 1995; Kosmulski, 1996; Romkens, 1996].

Исследовательские работы, раскрывающие *эволюцию техногенных процессов в намывных накопителях* в начале 2000-х годов, проводились на осушенных объектах, либо осушенных фрагментах техногенных массивов отходов. На основе полученных результатов полагалось, что приоритетным фактором, регулирующим процессы миграции технофильных элементов, является выщелачивание твердой фазы отходов атмосферными осадками. Результаты экспериментального моделирования поведения систем «отходы – вода» полученные Бачуренным Б.А. в 2008 г. показывают, что при последовательном многоэтапном воздействии воды наряду с механическим растворением в отходах

протекают разнообразные деструктивные и физико-химической реакции, приводящие к повышению геохимической подвижности тяжелых металлов и увеличению содержания их миграционно-способных форм. Вода выступает при этом не только как растворяющая и транспортирующая поллютанты среда, но и как активный реагент, способствующий разрушению прочносвязанных с минеральной матрицей комплексов и переводом соединений в подвижные формы. 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. Это позволяет сделать вывод, что атмосферные осадки выступают в качестве основного фактора, способствующего переводу части иммобильных соединений металлов в миграционно-способное состояние и значительному увеличению масштабов эмиссии токсичных элементов в составе техногенных потоков рассеяния [10].

Зарубежными учеными исследования хранилища намывных промышленных отходов в рамках комплексного функционирования природно-технических систем предприняты несколько ранее в начале девяностых годов XX века. По мнению Blowes, D. W. и J. L. Jambor в 1990 г модель хвостохранилища Waite Amulet расположенного на северо-востоке Квебека в Канаде, имеет зональное строение. Выделенные зоны состоят из верхней сульфидно-обедненной зоны, в которой сульфиды окислены или замещены вторичными образованиями в процессе гипергенеза. Промежуточную зону, в которой происходят реакции окисления сульфидов и нейтрализации кислот, и не окисленную зону ниже глубины проникновения кислорода, т.е. ниже зеркала техногенных вод в накопителях, в которой сульфиды по мнению исследователей не окисляются. Принятая модель послужила основой для принятия управленческих решений на территории Канады и США, связанных с консервацией хвостохранилищ, путем образования на их площадях искусственных водных прудов [212, 213]. Основываясь на данных моделях, некоторые владельцы рудников и контролирующие организации посчитали, что сохранение над хвостами слоя воды, защитит накопитель от гипергенных процессов и формирования загрязненных веществ. Это положение освобождало владельцев от необходимости долгосрочной обработки дренажа и фильтрационного стока из хвостохранилища, и соответственно значительно сокращало экономические затраты на последующее содержание накопителей промышленных отходов. Получившее признание идея оставлять

хвосты под водой обрела популярность, поскольку считалось, что затопленные хвостохранилища при закрытии фактически не будут нуждаться в обслуживании [149].

В нашей стране одними из первых попыток исследовать техногенные процессы в намывных накопителях были предприняты в начале 2000 х годов коллективом новосибирских ученых Института Геологии СО РАН С.Б. Бортниковой [15], Е.В. Лазаревой [78], О.Л. Гаськовой [34] и др. По результатам исследования состава пульпы, вод прудов отстойников, иловых осадков, дренажных вод были сделаны выводы, что намывные хранилища отходов представляют собой слабо изменяющиеся техногенные объекты во времени и пространстве, а процессы миграции элементов в толще техногенных отложений выражены слабо. Опираясь на исследования североамериканских коллег и сопоставляя их с собственными результатами, авторы пришли к выводу, что ограниченность процессов вторичного преобразования намывных отходов связана с уровнем их предельной обводненности, а зеркало залегания техногенных вод затрудняет доступ атмосферным окисляющим факторам внутрь техногенного массива. В этой связи процессы атмосферного гипергенеза развиваются ограниченно. Однако необходимо отметить, что техногенные массивы в промнакопителях авторами изучались только в верхней части разреза шурфами и скважинами глубиной до 2 – 3 м. Ввиду сложностей технического характера вскрыть и изучить вещество техногенных отходов на всю мощность разрезов, особенно в обводненной зоне, по-видимому, не представилось возможным. Отмеченные факторы сказались на результатах исследований, согласно которым авторы, как и их североамериканские коллеги посчитали, что процессы вторичного преобразования вещества могут развиваться только посредством атмосферного гипергенеза в верхней части разрезов техногенных массивов, что и было подмечено ими при проведении полевых работ.

Между тем лабораторные исследования Д.В. Макарова [97] показали, что на процессы окисления сульфидов в пробах, отобранных из техногенных отходов, существенное влияние может оказывать не только атмосферный кислород, но и степень увлажнения. Наиболее быстрое окисление сульфидов протекает при их попеременном увлажнении и высыхании. Аналогичные выводы по исследованию окисления железистых минералов в лабораторных условиях были получены В.А. Копейкиным под руководством академика Д.С. Коржинского [64]. Проведенные опыты показали, что ведущие компоненты гипергенеза, атмосферный кислород и атмосферные осадки, далеко не единственные факторы иницирующие процессы вторичного преобразования вещества.

Натурные наблюдения за изменением параметров природной среды также послужили подтверждением существенного влияния водной фазы на трансформацию

вещества ограниченного влияния гипергенеза. В работах отечественных ведущих исследователей в области гидрогеологии и гидрогеохимии В.И. Вернадского [25], И.К. Зайцева [47], П.А. Удодова [175], В.А. Кирюхина, А.И. Короткова [56], С.Р.Крайнова, В.М. Швец [68], А.И. Перельмана, Н.С.Касимова [130] и других показано, что в природной среде, в системе взаимодействия «вода-порода», протекают процессы, формирующие разнообразные геохимические типы подземных вод и обуславливающие появление целой гаммы вторичных минеральных фаз. По мере развития взаимодействия «вода — порода» соотношение между составом воды и горных пород непрерывно меняется. При достижении равновесия формируются гидрогеологические провинции с индивидуальным устойчивым гидрохимическим составом глубокозалегающих горизонтов напорных подземных вод, где влияние атмосферных окислительных факторов сведено практически до нуля. Наиболее полно роль воды, как активного компонента гидрохимического процесса раскрыта в пятитомной монографии коллектива авторов ОИГГМ СО РАН под руководством одного из ведущих гидрогеологов нашей страны Шварцева С.Л. [195]. Показано, что гипергенез является лишь одной, да и то малой составной частью, сложного процесса взаимодействия системы «вода-порода».

Следует обратить внимание на то, что специфика эксплуатации накопителей намывного типа предопределяет постоянный контакт техногенного вещества отходов и технических вод. В этой связи можно считать, что процессы, идущие в намывных накопителях, в значительной мере схожи со стадиями эволюции природной системы «вода-порода». Вряд ли стоит ожидать, что размещаемые в накопителях жидкие техногенные отходы находятся в стадии постоянного равновесия. Напротив, технические воды, циркулирующие в накопителях как и природные, способны инициировать трансформацию вещества отходов и активизировать переход химических элементов из твердых фаз в растворы, тем самым формируя постоянно действующий техногенный водоносный горизонт. Таким образом, анализ выше изложенных материалов свидетельствуют о следующем:

существующая постоянная взаимосвязь технических вод из промнакопителей с природными водотоками доказывает наличие постоянно действующей природно-технической системы, функционирующей по типу «намывной накопитель отходов — природные воды».

составными параметрами функционирования этой системы является: техногенный массив твердых отходов; циркулирующий внутри накопителя горизонт технических вод; техногенный фильтрат, дренирующий за пределы накопителя; природный водоток, в который происходит разгрузка техногенного фильтрата.

решающим фактором эволюции техногенеза является способность технических вод оказывать деструктивное воздействие на отхообразующие минералы и минеральные комплексы и переводить в растворенное состояние целый ряд элементов, находящихся в составе минеральных зерен, создавая и обогащая ими техногенный водоносный горизонт и его производную – техногенный фильтрат. Процессы гипергенеза играют второстепенную роль и развиваются главным образом в осушенных частях техногенных массивов твердых отходов, тяготеющих преимущественно к пляжным зонам накопителей.

Загрязнение природных вод ограничивается миграционной активностью химических элементов и их соединений в техногенных водах промнакопителей, техногенном фильтрате из накопителей и в природных водах речных систем. До настоящего времени при исследовании особенностей эволюции техногенеза в намывных накопителях жидких отходов доминировали модели классического гипергенеза. В связи с тем, что ведущую роль при преобразовании твердых и жидких фаз отводилась атмосферным факторам, процессы, протекающие в природно-технических системах, экологическая опасность их функционирования оказались слабо изучены и недостаточно оценены. Информационная база и научные изучения весьма ограничены.

## **1.2 Особенности строения природно-технических систем горнопромышленных отходов**

На территории Енисейской Сибири многочисленными и сложными являются техногенные объекты намывного типа. Строительство и запуск намывных объектов начался в 60-х годах двадцатого века, что связано с активным применением гидравлического удаления и складирования жидких отходов в гидротехнические сооружения. К основным конструктивным элементам этих объектов относят обустроенные в соответствии с требованиями СНИП ограждающие дамбы, днища накопителей, дренажные системы, сооружения для сбора дренажных вод, а также противофильтрационные экраны.

При поступлении пульпы в накопители происходит разделение ее на твердую и жидкую фазы. В границах каждого объекта формируются пруд осветленных вод и массив фракционированных техногенных отложений (хвостов и зол). Глубина прудов осветления может меняться в широких пределах. В понятии автора пруды осветления образуют *технические поверхностные воды*. Часть осветленных технических вод откачивается через водозаборные устройства для повторного использования в технологических схемах предприятий. Другая часть технических поверхностных вод фильтруется в нижележащие горизонты техногенных отложений промнакопителей. При достижении этими водами более плотных подстилающих грунтов, либо противофильтрационных экранов, в нижних слоях

массива техногенных отложений формируется *техногенный водоносный горизонт*. Его распространение фиксируется практически по всей придонной площади намывных объектов и ограничивается дамбами обвалования. Постоянное присутствие этого горизонта и нарастание его мощности обеспечивается возможностью упорных подстилающих природных грунтов или противодиффузионного экрана сдерживать возрастающий вертикальный напор фильтрующихся технических поверхностных вод. При достижении техногенным водоносным горизонтом критического уровня, при котором возможности подстилающих грунтов сдерживать напор резко снижаются, накопившиеся в гидроотвале техногенные воды начинают высачиваться за его границы. Техногенные воды, дренирующие через ограждающие сооружения, подошву дамбы, либо через опорные грунты ложа хранилища формируют *техногенный фильтрат*, который, попадая в природные водные объекты, смешивается с природными водами и далее распространяется вместе с ними. При смыкании техногенного фильтрата и природного водного потока формируется постоянная связь гидроотвалов и природных водных объектов. Процессы взаимодействия приводят к тому, что намывные техногенные хранилища и природные водные объекты, из отдельных элементов, образуют взаимосвязанные *природно-технические системы*.

Особенности строения природно-технических систем отражены на унифицированной модели (рис. 1.1). Основными элементами системы являются: пульпа, массив техногенных отложений, технические поверхностные воды, техногенный водоносный горизонт, техногенный фильтрат, природные воды, а также иловые отложения природных водотоков. Предложенная модель позволяет учесть максимальное число факторов, прямо или косвенно определяющих экологическую опасность промнакопителя. В соответствии с изложенными особенностями строения природно-технических систем, развитие техногенеза включает:

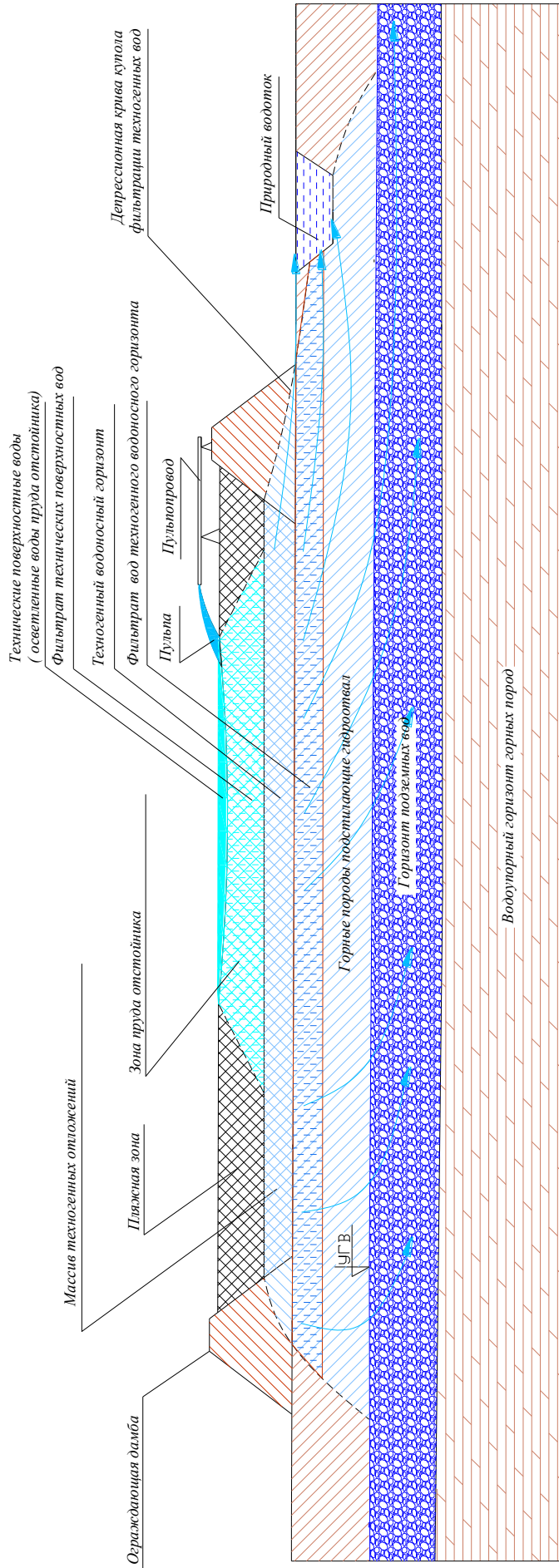
**1 этап.** Преобразование вещества техногенных осадков в объектах накопления;

**2 этап.** Формирование химической специализации водной среды в накопителях;

**3 этап.** Формирование химической специализации техногенного фильтрата и миграционных параметров химических ингредиентов, в том числе загрязняющих веществ в природно-технических системах;

**4 этап.** Развитие экологических опасных процессов, формирующихся под влиянием техногенеза в природно-технических системах.

Таким образом, в методику проведения исследований положен комплекс полевых и лабораторных работ, позволяющий получить фактический материал, характеризующий специфику каждого элемента и этапа системы.



**Рис 1.1.** Принципиальная схема строения намывной природно-технической системы «намывной накопитель отходов – природный водооток».

### 1.3. Методология проводимых исследований

#### 1.3.1. Полевые исследования

На первом этапе полевых работ производилось рекогносцировочное обследование полигонов и прилегающих к ним территорий. Осуществлялся выбор площадок для постановки горных и буровых работ, а также оборудования пунктов наблюдения за состоянием природных водотоков.

Горные и буровые работы выполнялись для изучения литологического состава осадочных толщ и отбора проб на лабораторные испытания. Открытыми горными выработками вскрывалась поверхность техногенных осадков (рис. 1.2). Глубина шурфов не превышала 2 м (рис. 1.3), что позволило исследовать кровлю техногенных осадочных массивов. Помимо шурфов изучались карьерные выработки, сохранившиеся от селективной выемки гидратированных зол, транспортированных в места сухого складирования (рис. 1.4 и рис. 1.5). Имеющиеся карьеры, по сравнению с шурфами, позволили более полно изучить разрез осадочных толщ. Однако, техногенные осадки в стенках карьеров оказались в значительной степени открытыми для атмосферного воздействия, в соответствии с чем процессы гипергенеза существенно повлияли на состояние слагающих осадки минеральных фаз. Поэтому единственным методом, позволившим с достаточно высокой степенью объективности исследовать вещество техногенного осадочного материала, послужило бурение колонковых скважин. В процессе буровых работ производился отбор проб и осуществлялась соответствующая их подготовка по изоляции от влияния внешних факторов.

Бурение велось по наблюдательным профилям буровой установкой ЛБУ на базе автомобиля ЗИЛ-131. Применялся метод колонкового бурения скважин диаметром 127 мм (рис. 1.6). Учитывая сложности, вызванные жидким состоянием размещаемых в накопителях техногенных отложений, часть буровых работ производилась в зимний период (рис. 1.7). В феврале глубина промерзания грунта позволила безопасно осуществлять заезд на площадки бурения и вскрывать вертикальный разрез техногенных толщ на всю мощность.

Так, например, на хвостохранилищах Советской ЗИФ и Краснокаменского ГОКа (рис. 1.8) были вскрыты разрезы разнофациальных техногенных отложений мощностью свыше 30 метров, с заглублением в подстилающие грунты на 2-4 м. Отбор проб выполнялся по всей мощности техногенных осадочных массивов, а также захватывал кровлю подстилающих пород. Интервал опробования составил 0,5 м. При отборе монолиты немедленно изолировались способом парафинирования.



Исследование состава техногенных вод промнакопителей проводилось по намеченным профилям. Отбор проб жидкой фазы пульпы осуществлялся из сбросных труб в местах слива техногенной смеси в хранилище (рис. 1.9). Опробование осветленных вод пруда отстойника выполнялось в летний период с катамарана, в зимний период вблизи сбросных колодцев. Пробы отбирались по вертикальному профилю водного столба. Из поверхностной толщи воды, с глубины 20-30 см, производился ручной отбор проб, ниже по профилю использовался батометр. Шаг отбора по вертикальному профилю составлял 1 м.



**Рис. 1.2.** Вскрытие пляжной зоны шурфом на хвостохранилище Краснокаменского ГОКа.



**Рис. 1.3.** Шурф 4010 в пляжной зоне на хвостохранилище Артемовской ЗИФ.



**Рис. 1.4.** Карьерная выработка на золоотвале Красноярской ТЭЦ-1.



**Рис. 1.5.** Карьерная выработка на золоотвале ОАО «КрамзЭнерго».

Исследование вод техногенного водоносного горизонта выполнялось на этапе бурения техногенного массива. Для этого использовались буровые скважины, вскрывающие обводненную часть осадочного массива вне зоны прямого влияния пруда отстойника. Отбор проб воды из техногенного водоносного горизонта осуществлялся батометром из вертикального столба воды, сосредоточенной в скважине после ее отстаивания и достижения гидрохимического стабильного состояния. Шаг отбора воды составлял 1 м.

Исследование поведения водорастворимых форм металлов и других ингредиентов в поровых растворах осуществлялось путем анализа водной вытяжки из образцов техногенных осадков в лабораторных условиях. Для исследования образцы отбирались из керна скважин, вскрывших разрез осадочной толщи. Шаг отбора образцов составлял 1 м.

Для изучения состава и свойств раствора техногенного фильтрата отбирались пробы из пьезометрических скважин, оборудованных на ограждающих дамбах и предназначенных для контроля за водонасыщенностью гидротехнических сооружений.

При проведении рекогносцировочных маршрутов особое внимание уделялось участкам с видимым дренажным высачиванием техногенных растворов через подошву дамбы в речные системы или на рельеф местности. Отбор проб техногенных вод из пьезометрических скважин осуществлялся батометром на всю глубину водного столба с шагом 1 м. В местах выхода фильтрата на рельеф производился отбор проб, как из растворов, так и из твердых минеральных налетов.

Для оценки воздействия дренажного фильтрата на природные речные системы выполнялся отбор проб из поверхностных вод и из донных илов водотоков. Выбор направления профиля пробоотбора осуществлялся по руслу рек, протекающих параллельно дамбам обвалования. Пробы отбирались как в зоне техногенного воздействия хранилища, так и на участках речных русел, находящихся за пределами влияния накопителей. Для определения фоновых характеристик отбор проб начинался в пункте, расположенном не ближе 500 м выше по потоку от места выхода дренажного фильтрата.

### **1.3.2 Лабораторные исследования**

Лабораторные исследования проводились в два этапа. На первом этапе осуществлялась пробоподготовка, на втором проведение инструментальных анализов. Все виды анализов были выполнены в аккредитованных лабораториях ГПКК «Красноярский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья» (ГПКК «КНИИГИМС»), Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН),





**Рис. 1.6.** Бурение колонковой скважины на пляжной зоне хвостохранилища Артемовской ЗИФ.



**Рис.1.7.** Бурение колонковой скважины со льда пруда отстойника отсека № 2 хвостохранилища Советской ЗИФ.



**Рис. 1.8.** Бурение колонковой скважины на пляжной зоне хвостохранилища Краснокаменского ГОКа.

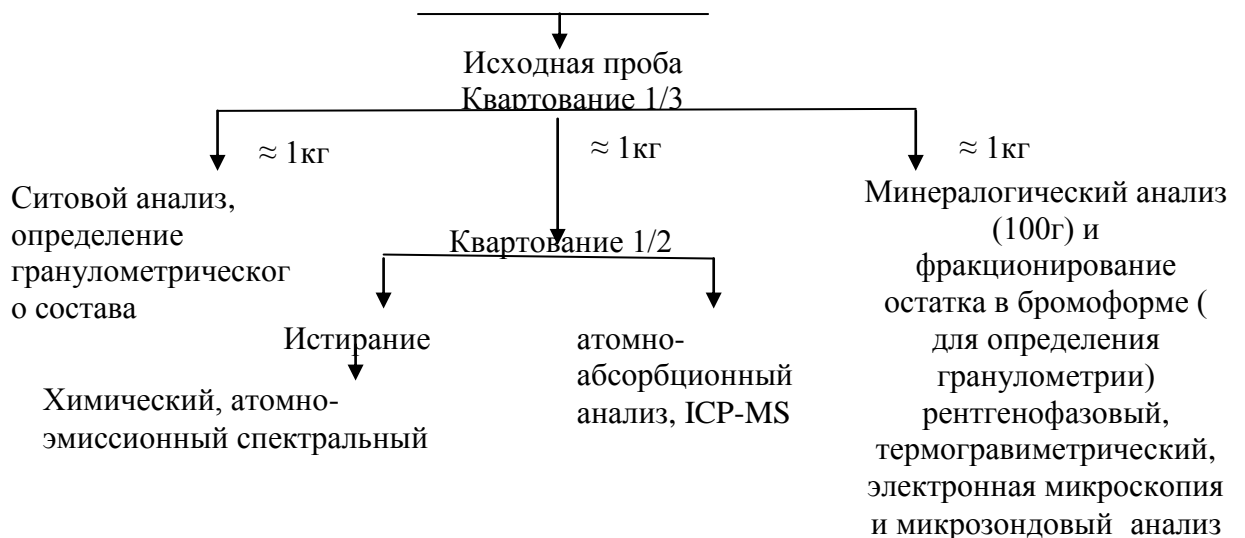


**Рис. 1.9.** Отбор проб пульпы на хвостохранилище Краснокаменского ГОКа.

проектно-изыскательского института «Красноярскгидропроект» филиал ОАО «СибЭНТЦ», Центральная лаборатория ОАО «Красноярскгеология» (ЦЛ ОАО

«Красноярскгеология»), ФГБУ "Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского" (ФГБУ «ВИМС»), ОАО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов» (ОАО «Иргиредмет»), Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН).

Для изучения вещественного состава техногенных отложений отбирались пробы весом до трех килограмм. Подготовка проб для лабораторных испытаний производилась по схеме, указанной на рисунке 1.10.



**Рис.1.10.** Схема подготовки проб к лабораторным испытаниям.

Исследования вещественного состава техногенных осадков проводились следующими методами:

*Изучение физико-механических свойств* грунтов выполнялось в лаборатории ОАО «СибЭНТЦ» по парафинированным образцам кернов. Определялись плотность, влажность, коэффициент фильтрации. Лабораторные анализы осуществлялись согласно действующему ГОСТу 5180-84 «Методы лабораторного определения физических характеристик». Для определения влажности использовался метод высушивания до постоянной массы. Плотность грунта определялась методом режущего кольца, плотность частиц грунта диагностировалось пикнометрическим методом. Расчет коэффициента фильтрации пылеватых и глинистых грунтов выполнялся в соответствии с ГОСТ 25584-90 «Грунты. Методы лабораторного определения коэффициента фильтрации». Диагностирование фильтрационных параметров велось на компрессионно-фильтрационном приборе ПКФ-1. Анализ фильтрационных параметров намывных осадков позволил установить основные закономерности изменения их водопроницающих



свойств и оценить доступность проникновения атмосферного кислорода внутрь техногенного массива.

*Гранулометрический анализ* выполнялся в подразделении пробоподготовки аналитической лаборатории ГПКК «КНИИГиМС». Определение зернистости техногенных отложений осуществлялось с помощью ситового анализа. Для классификации обломочного материала использовался набор сит с отверстиями диаметром: 1, 0,5, 0,25, 0,1 мм. Определение гранулометрического состава глинистых грунтов выполнялось ареометрическим методом в соответствии с ГОСТ 12536-79 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава».

*Химический и геохимический анализ* проб проводился в лаборатории ГПКК «КНИИГиМС». Применены атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный спектральный, масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) методы на приборах: спектральный атомно-эмиссионный комплекс «ГРАНД», атомно-абсорбционный спектрометр SOLAAR-S, ИСП-масс-спектрометр ELAN 9000, атомно-эмиссионный спектрометр (ИСП) АКТИВА-М.

Химический анализ техногенных осадков на главные химические компоненты осуществлялся по методике НСАМ № 487-ХС «Определение массовой доли оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой». Параллельно в лабораториях ФГБУ «ВИМС» и ЦЛ ОАО «Красноярскгеология» проводились контрольные 10 % измерения на аналогичной приборной базе.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ валовых концентраций Ag, As, Ba, B, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn, Y, Zr производился в соответствии с требованиями МВИ-05-АЛ-2007 «Методика выполнения измерений массовых долей элементов в почвах, донных отложениях, горных породах и рудах атомно-эмиссионным спектральным методом с использованием способа просыпки пробы в дуговой разряд».

Определение содержания сульфидных и окисленных форм железа и серы, осуществлялось в соответствии с известными методиками [169].

Проведенные анализы позволили выделить химические типы техногенных осадков, проследить изменения содержания химических компонентов по разрезам техногенных массивов, провести пересчет химических параметров в минеральные формы. Комплексное диагностирование химических компонентов, микроэлементов, сульфидных и окисленных форм железа, серы и мышьяка способствовало проведению оценки степени вторичного преобразования вещества намывных техногенных массивов по их вертикальному разрезу.

*Минералогический анализ* включал изучение минерального состава в первичном материале, в основных классах крупности, в тяжелых и легких фракциях шлихов. Пробоподготовка техногенного вещества по классам крупности выполнялась с помощью ситового анализа. Разделение на тяжелую и легкую фракции осуществлялось с применением тяжелых жидкостей. Фракционирование велось по методике [169] с применением бромформа.

Для идентификации минералов использовались оптико-минералогические и рентгенографические методы.

Диагностирование минералов, изучение их морфологии и особенностей внутренней структуры осуществлялось в лабораториях ГПКК «КНИИГиМС» и ФГБУ «ВИМС». Оптической микроскопией на полуколичественном уровне определен минеральный состав техногенных отложений, изучены морфологические особенности минеральных выделений. Для диагностики породообразующих минералов применялся иммерсионный метод. Рудные минералы идентифицировались в отраженном свете с помощью поляризационных микроскопов. Минералогические, петрографические и минераграфические анализы проведены с помощью оптического микроскопа МБС-10, Полам Р-312, стереомикроскопа высшего класса Leica MZ 12.5 В, светового исследовательского микроскопа Leica RD-DM (Германия), совмещенного с автоматической системой анализа изображений Leica QWin Standart и поляризационного микроскопа OLYMPUS BX51 (Япония).

Детализация морфологии минеральных зерен и их поверхности осуществлялась с помощью сканирующих электронных микроскопов в лабораториях ИХХТ СО РАН и ФГБУ "ВИМС". Изучение микростроения и качественного состава минеральных фаз осуществлялось на электронном микроскопе JEOL JSM-7001F (Япония), электронном микроскопе Hitachi TM-3000 (Япония) с приставкой энергодисперсионного микроанализа и электронном микроскопе Tesla-301В (Словакия) с микрорентгеноспектральной приставкой, позволяющей провести определение элементного состава в точке.

В качестве контроля и подтверждения полученных результатов в лабораториях ИХХТ СО РАН и ФГБУ «ВИМС» проводилось выборочное исследование минеральных форм методом рентгенофазового (РФА), рентгенографического и рентгенотомографического анализов. Рентгенофазовый анализ выполнен стандартным образом на аналитическом приборе ДРОН-3. Расшифровка проводилась с использованием картотеки эталонных порошковых спектров JCPDS. Рентгенографический анализ использовался для качественного определения рудных и породообразующих минералов. Исследования выполнены по стандартной методике рентгеновской дифрактометрии с



использованием дифрактометра X-Pert PRO (Philips, Голландия). Условия съемки рентгенограмм: монохроматизированное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки:  $V=50 \text{ kV}$ ,  $I=0.02 \text{ град}$ , время набора импульсов 0,5 с. Рентгеномографические исследования осуществлялись для изучения взаимосвязи рудообразующих минеральных фаз. Анализы выполнены на отечественном промышленном микротомографе ВТ-50-Геотом, совмещенным с автоматической системой TomAnalysis.

Применение методов электронной микроскопии позволило изучить строение и степень разрушения минеральных частиц и их фрагментов. Способствовало диагностированию новообразованных минеральных фаз, а также дало возможность проследить последовательность процесса их формирования от коллоидных до кристаллических форм. Применение приставки энергодисперсионного микроанализа позволило определить в минеральных выделениях элементный состав.

*Изучение техногенных вод и фильтрационных растворов.* Лабораторному анализу был подвергнут весь комплекс техногенных вод:

- жидкая фаза пульпы;
- поверхностные техногенные воды (осветленные воды прудов отстойников);
- воды техногенного водоносного горизонта;
- техногенные фильтрационные растворы;
- поровые растворы, заключенные в массивах техногенных отложений.

Все пробы, отобранные из техногенных вод, были проанализированы в лаборатории ГПКК «КНИИГиМС». Диагностирование химических компонентов в водной среде техногенных объектов, осуществлялось следующими методами:

- потенциометрическим: ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 «Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом»;
- метод капиллярного электрофореза: ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 «Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод с применением капиллярного электрофореза "Капель";
- масс-спектрометрический ICP-MS МВИ ЦВ 3.18.05-2005 "Методика выполнения измерений элементного состава питьевой, природной, и сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме» (алюминий, кобальт, никель, медь, цинк, хром, марганец, железо, кадмий, мышьяк, молибден, сурьма, титан, барий, стронций, ванадий, свинец, литий, серебро, калий, натрий, кальций, магний).

Подготовка водной вытяжки, заключенной в массивах техногенных отложений, осуществлялась в соответствии с ГОСТ 26423-85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки». Химический состав водных вытяжек определялся следующими методами:

- ГОСТ 26425-85 «Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке»;
- турбидиметрическим, ГОСТ 26426-85 «Почвы Методы определения иона сульфата в водной вытяжке»;
- масс-спектрометрический: ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 «Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой» (калий, натрий, магний, кальций);
- МВИ ЦВ 3.18.05-2005 "Методика выполнения измерений элементного состава питьевой, природных сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме» (медь, кадмий, цинк, свинец, никель, хром, кобальт, железо, алюминий, барий, ванадий, молибден, титан, сурьма, серебро, литий, стронций, мышьяк, марганец);
- атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, МВИ ЦВ 3.19.08-2008 «Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой» (кремний).

Проведенные исследования позволили установить химический состав техногенных вод, сравнить концентрации катионно-анионных компонентов водной фазы между собой, а также определить химическую специфику каждого типа техногенных вод.

*Оценка техногенной нагрузки от промнакопителя на природные водотоки* оценивалась по изменению гидрохимического состава природных вод и иловых осадков. Для определения химического состава вод природных водотоков использованы методы, примененные в стандартных программах экологического мониторинга. Иловый осадок диагностирован с помощью атомно-эмиссионного комплекса «ГРАНД».

Весь комплекс полевых и лабораторных работ выполнен в 2010 -2013 годах при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

## **Глава 2. Особенности вещественного состава техногенных осадков в намывных накопителях промышленных отходов**

### **2.1. Вещественный состав золовых осадков из золоотвалов объектов промтеплоэнергетики**

#### **2.1.1. Литологический состав**

Особенности литологического состава золовых осадков, а также фациальные изменения техногенных осадочных толщ золоотвалов достаточно отчетливо проявляются на бортах карьеров, вскрывших в золоотвалах золовые массивы на всю мощность. В последнее десятилетие, для селективной выемки гидратированных зол и транспортировки их в места сухого складирования, карьерному вскрытию подвергнуты целые секции на золоотвалах Назаровской ГРЭС, Березовской ГРЭС, Красноярской ТЭЦ-1, Красноярской ТЭЦ-2, Красноярской ТЭЦ-3, Красноярской ГРЭС-2, ОАО «КрамзЭнерго». Так, например, площадь вскрытия золового массива на территории золоотвала №1 Назаровской ГРЭС составила более 10 га. Протяженность выемки золовых отложений в направлении от пульповыпусков, до прудов отстойников осветленной воды составила около 500 м, глубина вскрытого разреза 12 м (рис. 2.1).

Гранулометрический состав зол представлен в таблице 2.1. Осадки крупнозернистые, угловатой формы, размером от 0,25 мм до 5,0 мм. Включают не сгоревшие частицы угля. По мере удаления от зоны сброса пульпы золошлаки постепенно сменяются золами, которые представляют собой песчано-пылеватые отложения с высокой степенью агрегированности частиц. При приближении к зоне пруда отстойника частицы приобретают более окатанную форму за счет воздействия русловых потоков пульпы. Суммарная доля золовых частиц фракций 0,01 мм – 0,1 мм составляет более 50 % (рис. 2.2).

Применяемые способы намыва золошлакового материала в золоотвалах приводят к образованию градационной слоистости и перераспределению вещества. Сформированные слои осадочного материала располагаются горизонтально, с незначительным уклоном, направленным в сторону пруда отстойника осветленных вод. Мощность слоев в толще золовых осадков изменяется от нескольких миллиметров до десятка сантиметров (рис. 2.3).

Техногенные грунты в зоне сброса пульпы характеризуются высокими показателями пористости 80 – 90 %, что обеспечивает их хорошую водопроницаемость. В переходной зоне значения пористости уменьшаются до 50 %.



а



б



в



г

**Рис. 2.1.** Участки карьерного вскрытия золовых осадков на золоотвалах Восточной Сибири.

**а** – карьерная выемка в осушенной секции золоотвала №1 Назаровской ГРЭС; **б** – карьерная выемка грунта глубиной 10 м на золоотвале ОАО «КрамзЭнерго»; **в** – слабосцементированные фракции золы в локальной карьерной выемке на золоотвале Красноярской ТЭЦ-3; **г** – вертикальная стенка карьерной выемки золовых отложений на золоотвале Красноярская ТЭЦ-1.

Наименьшая пористость присуща золовым осадкам в зонах прудов отстойников. Значения пористости составляет 40 – 45 %. Установленные показатели проницаемости обеспечивают постоянное присутствие в техногенных массивах не связанной воды, способной к активному перемещению в межзерновых поровых каналах [75, 76, 111, 112].

Коэффициент фильтрации золовых отложений, изменяется от 0,000011 до 0,000032 см/сек (табл. 2.2). Среднее значение коэффициента фильтрации составляет 0,000017 см/сек.

Таблица 2.1 Гранулометрический состав золовых осадков

| Наименование классов, мм | Золоотвал         |      |                  |      |                  |      |
|--------------------------|-------------------|------|------------------|------|------------------|------|
|                          | ОАО "КрамзЭнерго" |      | Назаровская ГРЭС |      | Березовская ГРЭС |      |
|                          | г                 | %    | г                | %    | г                | %    |
| >2,5                     | 24,38             | 2,5  | 125,56           | 13,4 | 71,34            | 7,4  |
| 1,5                      | 22,43             | 2,3  | 21,55            | 2,3  | 29,88            | 3,1  |
| 1,0 - 0,5                | 78,98             | 8,1  | 73,09            | 7,8  | 37,60            | 3,9  |
| 0,5-0,25                 | 163,80            | 16,8 | 113,38           | 12,1 | 112,79           | 11,7 |
| 0,25-0,1                 | 188,18            | 19,3 | 133,99           | 14,3 | 171,59           | 17,8 |
| 0,1-0,05                 | 285,68            | 29,3 | 307,34           | 32,8 | 190,87           | 19,8 |
| 0,05-0,01                | 211,58            | 21,7 | 162,10           | 17,3 | 349,93           | 36,3 |
| Итого                    | 975               | 100  | 937              | 100  | 964              | 100  |

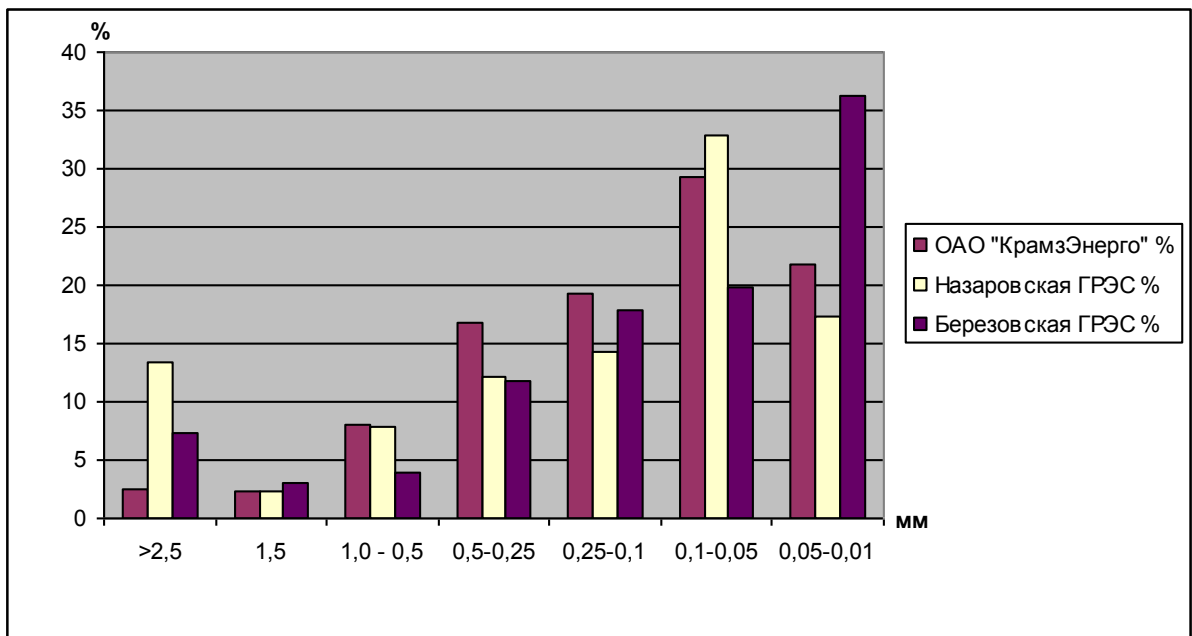


Рис. 2.2. Гистограмма распределения вещества по классам крупности золовых осадков.

Разрез техногенных осадков в золоотвалах практически однотипен. Особенности строения техногенных массивов хорошо проявляются на стенках карьеров. В качестве примера можно привести разрезы, вскрытые карьерами на золоотвале ОАО «КрамзЭнерго». Общая глубина вскрытия техногенного массива 8,5 м (рис. 2.4).

В золовой толще выделяются два горизонта. Верхний горизонт сложен золами темно-серого, серого цвета, с черными и темно-бурыми разводами. В составе отложений горизонта преобладает переплавленная кремнистая масса, а также широко развиты железистые и карбонатные минеральные выделения. Мощность горизонта составляет 4 м.





а

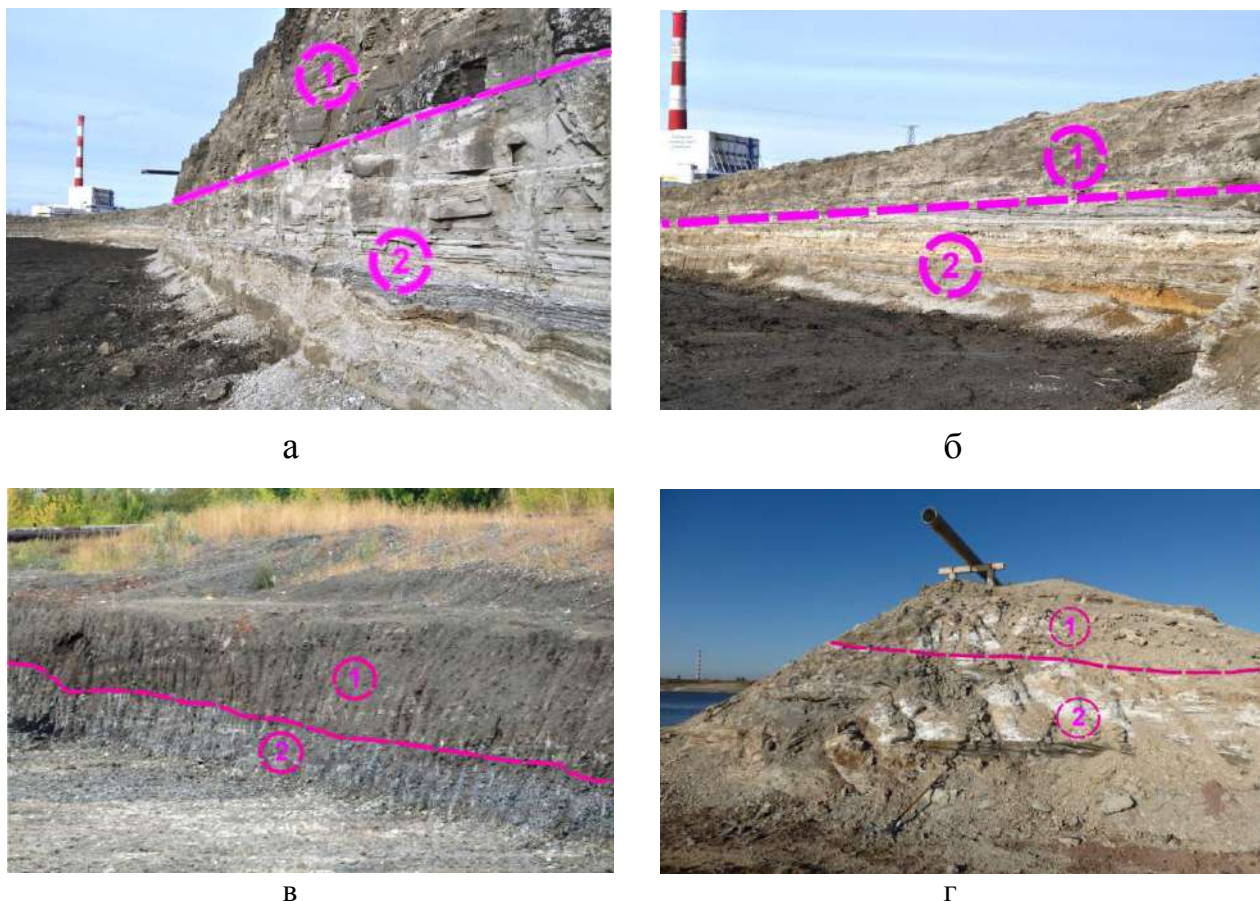


б

**Рис. 2.3.** Градационная слоистость залегания золовых осадков.  
 а – золоотвал ОАО «КрамзЭнерго»; б – золоотвал Красноярской ТЭЦ-3.

Таблица 2.2. Основные фильтрационные показатели золовых отложений.

| Физико-механические параметры       | ОАО "КрамзЭнерго" | Назаровская ГРЭС | Березовская ГРЭС |
|-------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Пористость, %.                      | 40 – 80           | 45 – 90          | 43 – 87          |
| Плотность грунта, г/см <sup>3</sup> | 0,7               | 0,98             | 1,1              |
| Коэффициент фильтрации, см/сек      | 0,000032          | 0,000011         | 0,000015         |



**Рис. 2.4.** Литологический состав золовых осадков в зоне пруда отстойника осушенных секций золоотвалов.

**а** – южный борт золоотвала ОАО «КрамзЭнерго»; **б** – восточный борт золоотвала ОАО «КрамзЭнерго»; **в** – юго- восточный борт золоотвала Красноярской ТЭЦ-1 филиала АО «Енисейская ТГК-13»; **г** - область выпуска пульпы на секции № 1 золоотвала Березовской ГРЭС;

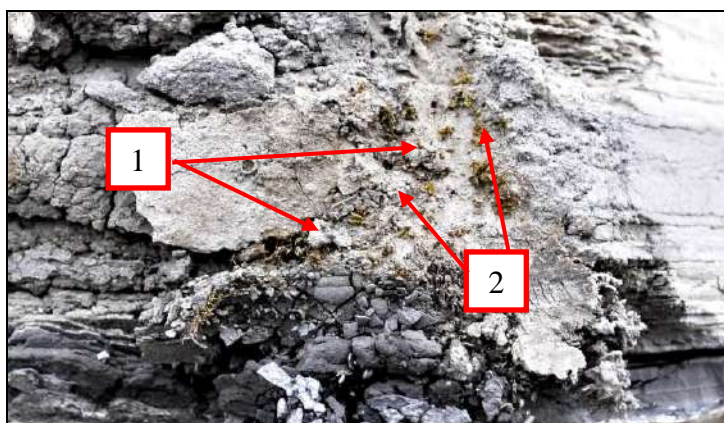
**1** – верхний горизонт темно-серых зол, сложенных кремнистой фазой, железистыми и карбонатными минеральными выделениями.

**2** – нижний горизонт зол светло-серого цвета с широким развитием гидратированных хлопьевидных карбонатных минеральных фаз и охристых форм гидроксидов железа.

Нижний горизонт представлен тонкими слоями и маломощными прослоями зол серого и светло-серого цвета с белесыми и охристо-желтыми прожилками. В основном составе, наряду с кремнистыми и железистыми минеральными выделениями, широко развиты гидратированные хлопьевидные карбонатные фазы, придающие золовым осадкам белесый оттенок (рис. 2.5 а). Кроме этого встречаются прожилки кальцита, а также натечные и охристые формы гидроксидов железа (рис 2.5 б). Вскрытая мощность горизонта 4,5 м.



а



б

**Рис. 2.5.** Морфологические особенности вторичных минеральных фаз в нижнем горизонте золовых осадков в зоне пруда отстойника на золоотвале ОАО «КрамзЭнерго».

**а** – хлопьевидные выделения вторичного кальцита;

**б** – натечные формы вторичного кальцита 1 и охристые выделения вторичных минералов железа 2.

### 2.1.2. Химический состав

Сведения по химическому составу зол из основных золоотвалов Восточной Сибири приведены в таблице 2.3. Главными золообразующими химическими соединениями в техногенных отложениях являются оксид кальция и оксид кремния. Суммарная доля этих веществ составляет от 52 до 59 %. Доминирует оксид кальция, содержание которого варьирует от 31 до 38 %. Доля оксида кремния несколько ниже от 14 до 27 %. Количество оксида железа и оксида алюминия на порядок уступает показателям основных золообразующих компонентов, содержание оксида алюминия не превышает 8,96 %, а оксида железа 8,1 %.



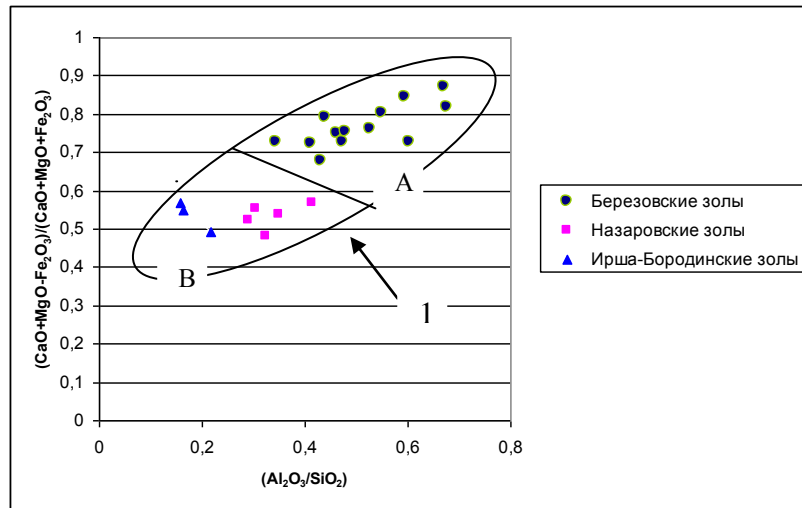
Таблица 2.3. Химический состав зол из золоотвалов

| Компоненты                     | Золоотвалы          |                     |                       |                       |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                | Березовская<br>ГРЭС | Назаровская<br>ГРЭС | Красноярская<br>ТЭЦ 1 | Красноярская<br>ТЭЦ 3 |
|                                | Массовая доля, %    |                     |                       |                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 14,06               | 23,50               | 27,60                 | 26,45                 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,43                | 0,41                | 0,47                  | 0,45                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,01                | 8,96                | 7,33                  | 7,33                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,69                | 8,10                | 7,60                  | 8,02                  |
| CaO                            | 38,16               | 35,33               | 32,17                 | 31,24                 |
| MgO                            | 5,10                | 3,42                | 5,33                  | 4,33                  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,42                | 0,35                | 0,33                  | 0,37                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,61                | 0,28                | 0,32                  | 0,36                  |
| S <sub>орг</sub>               | 1,90                | 1,50                | 1,2                   | 0,9                   |

Остальные компоненты представлены серой и оксидами магния, натрия, калия, суммарная доля которых не превышает 6 – 7 %. Несмотря на низкое содержание, хорошо заметно существенное тяготение щелочей к золам с пониженными показателями оксида кремния. Так золам из золоотвала Березовской ГРЭС присущи максимальные концентрации Na<sub>2</sub>O – 0,6 %. В золах Назаровской ГРЭС и Красноярских ТЭЦ присутствие оксида натрия снижается до 0,3 %. В тоже время доля K<sub>2</sub>O возрастает с понижением содержания оксида кремния. Сера присутствует преимущественно в органической форме, в количественном выражении не превышает 1,9 %.

В целом, специфика химического состава зол из золоотвалов Восточной Сибири свидетельствует о высокой степени их корреляции. Особенно отчетливо это свойство проявляется при анализе пространственного расположения фигуративных точек на диаграмме химического состава зол (рис. 2.6). В ее поле четко просматривается основной корреляционный эллипс, свидетельствующий о преимущественно кальциевом типе зол. Однако, в контуре эллипса различаются две группы. К группе А (высоко кальциевому типу) относятся золы, сформированные при сжигании углей Березовского месторождения, а к группе В (кальциевому типу зол) относятся золы углей Назаровского и Ирша-Бородинского месторождений.

По химическому составу в вертикальном разрезе золовых отложений отчетливо выделяются два горизонта (рис. 2.7). Неоднородность их строения обусловлена различиями в содержании как основных, так и подчиненных золообразующих компонентов.



**Рис. 2.6.** Диаграмма распределения фигуративных точек химического состава зол из золоотвалов Восточной Сибири.

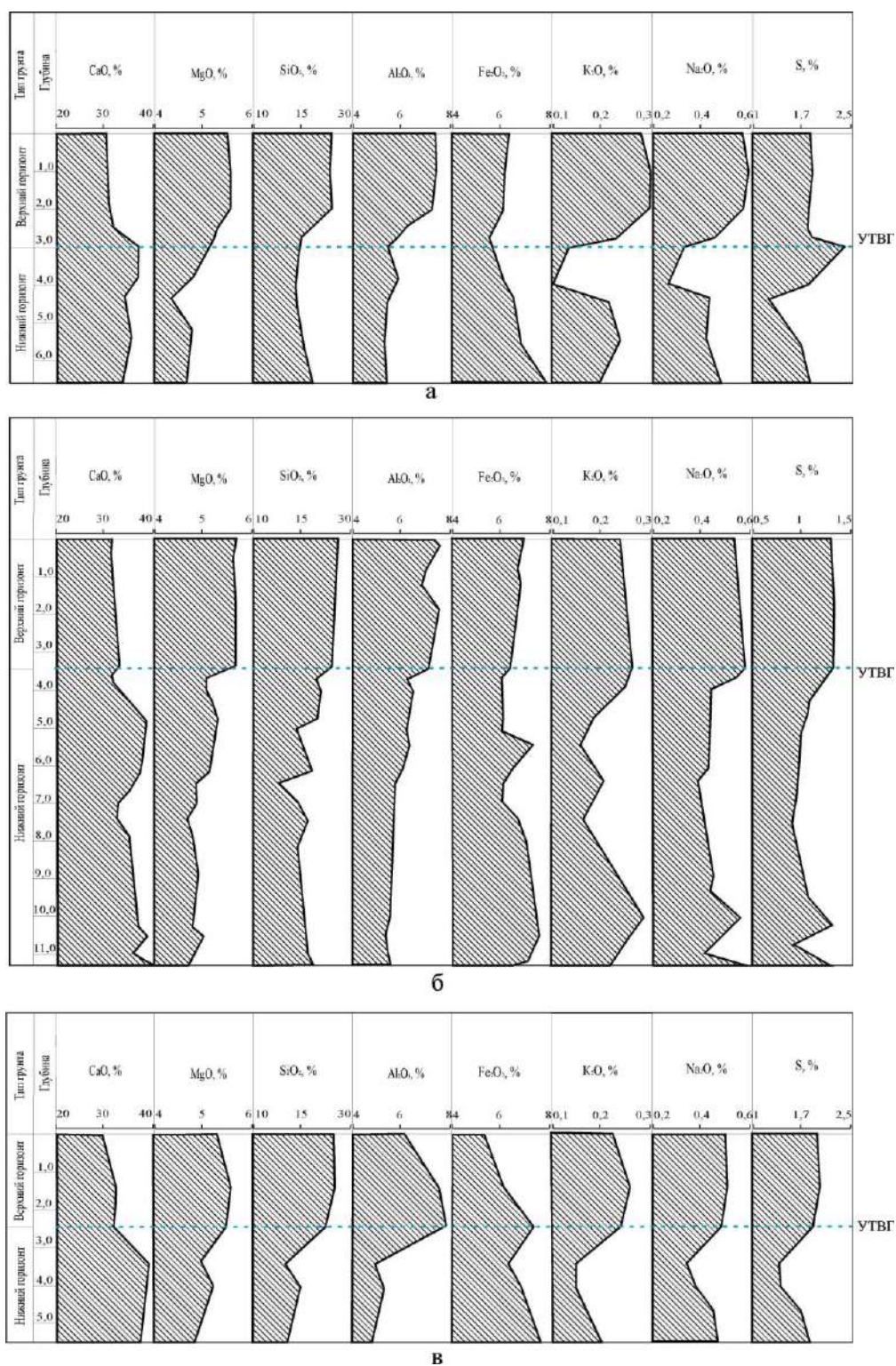
Минимальные содержания оксида кальция 28 – 32 % приурочены к верхнему горизонту золотых отложений, а максимальные 38 – 40 % к нижнему. Соответственно, распределение оксида кремния имеет противоположную тенденцию. Его максимальные содержания зафиксированы в верхних горизонтах техногенных толщ, минимальные в нижних.

Оксиды железа и алюминия по разрезу техногенной толщи золоотвалов распределены также неравномерно. Верхним горизонтам присущи повышенные содержания оксидов алюминия и относительно низкие концентрации оксидов железа. В нижних горизонтах концентрации оксида алюминия уменьшается почти в два раза, а концентрации оксида железа увеличиваются.

Максимальные концентрации оксидов магния, натрия и калия проявляются в верхних горизонтах техногенных толщ, минимальные в нижних (рис. 2.7).

Перечень содержащихся в золах малых элементов довольно обширен. По результатам спектрального анализа установлено постоянное присутствие В, Р, Se, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, Pb. В таблице 2.4 отражены среднее (X), максимальное (Max) и минимальное (Min) содержание элементов.

В соответствии с эмпирической классификацией зол [204] микроэлементы разделяются на три группы. В первую группу с пределом содержания 5000-100 мг/кг входят Mn, Ti, Sr, Ba, Zr, В. Вторую группу с концентрацией 100 – 1 мг/кг составляют Cu, Pb, Zn, Co, V, Cr, Ni, Zr, Ga, Mo, Sn, Be. Третья группа элементов с содержанием менее 1 мг/кг представлена Bi, W, Ag, Cd, As, Sb, Ce, Li, U, Th, Hf, Ta, Tl, Hg, Te, In.



**Рис. 2.7.** Распределение концентраций основных химических компонентов в вертикальном разрезе золовых толщ.

**а** – золоотвал Березовской ГРЭС; **б** – золоотвал Назаровской ГРЭС;

**в** – золоотвал Красноярской ТЭЦ-3.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта.

Таблица 2.4 Содержание микроэлементов в золах (n=0,001%)

|                                   | Pb   | Cu   | Zn   | Co   | V    | Cr   | Ni   | Ti    | Mn    | Ga   | Mo   | Sn   | Ba    | Be   | Sr    | Zr   | B    | Y    |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|
| Золоотвал Красноярской ТЭЦ-1 n=50 |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |       |      |       |      |      |      |
| X                                 | 1,35 | 4,02 | 5,66 | 2,45 | 3,92 | 4,98 | 5,10 | 100,0 | 154,2 | 0,56 | 0,31 | 0,10 | 275,0 | 0,41 | 119,6 | 8,94 | 11,3 | 2,74 |
| Max                               | 5    | 5    | 8    | 4    | 6    | 8    | 6    | 150   | 400   | 0,6  | 0,4  | 0,2  | 400   | 0,5  | 200   | 15   | 15   | 4    |
| Min                               | 0,8  | 3    | 5    | 1    | 3    | 2    | 4    | 80    | 80    | 0,4  | 0,3  | 0,1  | 150   | 0,3  | 80    | 6    | 10   | 1    |
| Золоотвал Красноярской ТЭЦ-2 n=40 |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |       |      |       |      |      |      |
| X                                 | 2,48 | 2,21 | 5,14 | 0,63 | 1,75 | 1,78 | 1,67 | 73,00 | 67,75 | 0,54 | 0,14 | 0,10 | 917,5 | 0,27 | 390,0 | 4,55 | 9,35 | 1,09 |
| Max                               | 15   | 4    | 6    | 1,5  | 4    | 4    | 4    | 150   | 200   | 0,8  | 0,2  | 0,1  | 1000  | 0,3  | 600   | 8    | 15   | 1,5  |
| Min                               | 0,8  | 1    | 5    | 0,3  | 1    | 1    | 0,8  | 50    | 30    | 0,3  | 0,1  | 0,1  | 300   | 0,2  | 150   | 3    | 6    | 1    |
| Золоотвал Красноярской ТЭЦ-3 n=50 |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |       |      |       |      |      |      |
| X                                 | 1,02 | 5,69 | 12,5 | 3,41 | 7,24 | 5,63 | 7,37 | 269,9 | 102,9 | 1,02 | 0,39 | 0,21 | 151,2 | 0,61 | 743,5 | 15,1 | 11,4 | 2,78 |
| Max                               | 1,5  | 7,6  | 34   | 6,1  | 12   | 11   | 11   | 420   | 270   | 2,2  | 0,61 | 0,31 | 240   | 0,74 | 850   | 33   | 15   | 4    |
| Min                               | 0,72 | 3,2  | 3    | 1,6  | 1,2  | 3,3  | 3,1  | 170   | 44    | 0,37 | 0,29 | 0,13 | 87    | 0,46 | 180   | 8,9  | 10   | 2    |
| Золоотвал ОАО «КрамзЭнерго» n=40  |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |       |      |       |      |      |      |
| X                                 | 2,60 | 2,39 | 3,43 | 4,59 | 4,94 | 3,05 | 8,55 | 245,0 | 125,0 | 0,75 | 0,21 | 2,05 | 593,5 | 0,43 | 615,0 | 14,5 | 10,2 | 1,73 |
| Max                               | 3,4  | 5,1  | 6,4  | 6,9  | 8,7  | 5    | 9,5  | 370   | 170   | 0,98 | 0,29 | 2,7  | 730   | 0,62 | 810   | 19   | 15   | 4    |
| Min                               | 1    | 1,4  | 2,4  | 2,1  | 1,1  | 1,3  | 3,9  | 110   | 90    | 0,3  | 0,11 | 1,4  | 170   | 0,21 | 160   | 11   | 8    | 1    |
| Золоотвал Назаровской ГРЭС n=40   |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |       |      |       |      |      |      |
| X                                 | 5,2  | 2,09 | -    | 2,66 | 2,69 | 3,43 | 3,32 | 294,0 | 289,5 | 0,87 | 0,35 | 2,70 | 264,5 | 0,28 | 259,5 | 19,9 | 11,5 | 2,75 |
| Max                               | 7,3  | 3,1  | -    | 4,9  | 6,8  | 5    | 8,9  | 610   | 710   | 1,5  | 0,55 | 3,3  | 700   | 0,5  | 390   | 40   | 15   | 3    |
| Min                               | 0,4  | 0,68 | -    | 2,1  | 1,8  | 1,1  | 2,4  | 100   | 150   | 0,41 | 0,17 | 1,1  | 110   | 0,24 | 160   | 10   | 7    | 2    |
| Золоотвал Березовский ГРЭС n=50   |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |       |      |       |      |      |      |
| X                                 | 2,14 | 12,1 | 14,6 | 2,32 | 2,14 | 1,43 | 2,86 | 228,6 | 307,1 | 0,55 | 0,30 | 0,15 | >1000 | 0,20 | 353,8 | 4,71 | 10,0 | 1,00 |
| Max                               | 3    | 30   | 30   | 4    | 3    | 2    | 4    | 400   | 500   | 1    | 1,5  | 0,2  | >1000 | 0,2  | 400   | 10   | 10   | 1    |
| Min                               | 1    | 4    | 5    | 1,5  | 1    | 1    | 2    | 150   | 200   | 0,4  | 0,1  | 0,1  | >1000 | 0,2  | 3     | 3    | 10   | 1    |

Перечень элементов, имеющих тенденцию к накоплению в золах, определен на основе расчета коэффициента концентрации. Коэффициент концентрации ( $K_k$ ) характеризует – отношение содержания элемента по оцениваемому объекту к среднему содержанию элементов присутствующих в используемых для сжигания углях. Результаты представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 Среднее содержание элементов в золах из золоотвалов теплоэнергетических предприятий Восточной Сибири (мг/кг)

| Элемент | ОАО «Крамз Энерго» | Красноярская ТЭЦ-3 | Березовская ГРЭС | Назаровская ГРЭС |
|---------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
|         | n=20               | n=20               | n=15             | n=20             |
| Pb      | 13,8               | 14,2               | 21,4             | 5,5              |
| Cu      | 22,1               | 66,0               | 120,7            | 36,0             |
| Zn      | 51,4               | 15,1               | 145,7            | -                |
| Co      | 49,0               | 34,0               | 23,2             | 22,0             |
| V       | 27,5               | 86,6               | 21,4             | 24,0             |
| Cr      | 26,8               | 71,6               | 14,3             | 25,0             |
| Ni      | 76,7               | 91,3               | 28,6             | 39,0             |
| Ti      | 730,0              | 3700,0             | 2285,7           | 2700,0           |
| Mn      | 677,5              | 2400,0             | 3071,4           | 2150,0           |
| Ga      | 5,4                | 10,2               | 5,5              | 4,0              |
| Mo      | 1,4                | 3,9                | 3,0              | 2,5              |
| Sn      | 1,6                | 2,1                | 1,5              | 1,0              |
| Ba      | 5285,7             | 1513,4             | 10000,0          | 2900,0           |
| Be      | 2,7                | 6,1                | 2,0              | 2,2              |
| Sr      | 6100,0             | 7300,0             | 2037,9           | 3537,0           |
| Zr      | 145,5              | 150,9              | 47,1             | 115,0            |
| Nb      | 8,0                | 10,9               | <8,0             | <8,0             |
| B       | 93,5               | 136,1              | 100,0            | 85,0             |
| Ge      | 1,0                | 2,3                | 2,0              | -                |
| Y       | 10,9               | 32,6               | 10,0             | -                |

Концентрация элементов в углях Канско-Ачинского бассейна заимствована из опубликованных работ К.В. Гаврилина [33], С.И. Арбузова В.В. Ершова [6], С.И. Арбузова [7] и др. Результаты расчета коэффициентов концентрации элементов приведены в таблице 2.6.

В соответствии с методикой [58] к элементам, накапливающимся в золоотвале, относятся те, величина коэффициента концентрации  $K_{конц}$  которых больше 1,4. Полученные результаты показывают, что в золах происходит накопление практически всех микроэлементов. В ощутимых количествах накапливаются экологически опасные ингредиенты: Ba, Sr, B, Mo, Pb, Cu, Zn, Co, Ni (табл. 2.6). Так в соответствии с принятыми

нормативными документами [40] В, Со, Мо, Рb относятся ко второму классу опасности, Ва, Сr, Сu, Мn, Ni, Zn к третьему.

Таблица 2.6 Значения коэффициентов концентрации элементов в золах из ЗОЛОТВАЛОВ

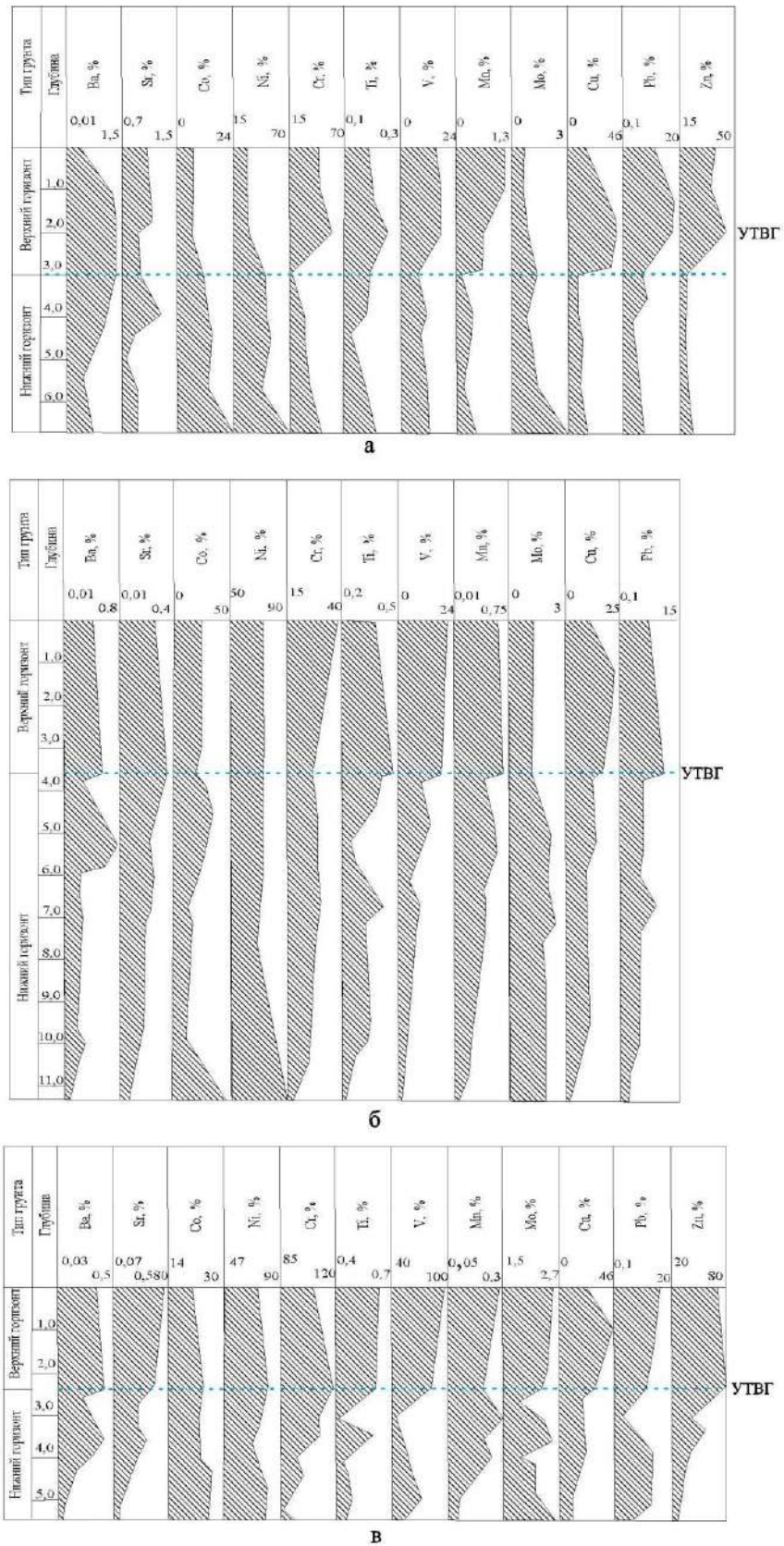
| Элемент | K <sub>конц</sub>    |       |                     |                     |
|---------|----------------------|-------|---------------------|---------------------|
|         | ОАО<br>«КрамзЭнерго» | ТЭЦ-3 | Березовская<br>ГРЭС | Назаровская<br>ГРЭС |
| Pb      | 4,77                 | 1,96  | 15,29               | 3,67                |
| Cu      | 0,88                 | 1,88  | 35,5                | 21                  |
| Zn      | 1,17                 | 0,57  | 48,57               | 27,8                |
| Co      | 2,86                 | 14,76 | 58                  | 27,5                |
| V       | 2,73                 | 11,34 | 19,45               | 12                  |
| Cr      | 3,56                 | 11,32 | 23,83               | 16,67               |
| Ni      | 2,57                 | 9,83  | 17,88               | 20,53               |
| Ti      | 1,91                 | 7,05  | 17,32               | 8,5                 |
| Mn      | 10,11                | 15,34 | 13,71               | 10,24               |
| Ga      | 27                   | 51    | 13,75               | 6,67                |
| Mo      | 7                    | 19,5  | 15                  | 4,17                |
| Sn      | 0,5                  | 1,05  | 0,75                | 0,53                |
| Ba      | 42,29                | 12,11 | 49,02               | 26,85               |
| Be      | 3,86                 | 8,71  | 6,67                | 11                  |
| Sr      | 16,71                | 16,71 | 23,7                | 10,31               |
| Zr      | 2,68                 | 8,88  | 4,71                | 14,38               |
| B       | 6,68                 | 9,72  | 4                   | 2,5                 |
| Y       | 3,41                 | 0,03  | 10                  | -                   |

По уровню концентрации элементов два горизонта осадков также отличаются друг от друга. Достаточно наглядно это представлено на рис. 2.8.

Верхние горизонты золовых толщ практически во всех золоотвалах характеризуются повышенным содержанием бария, стронция, хрома, титана, ванадия, марганца, меди, свинца, цинка. Концентрация стронция, бария, марганца и титана установлена в пределах от 1000 до 1500 мг/кг. Содержание хрома, ванадия меди свинца и цинка от 15 до 120 мг/кг, кобальта 12 мг/кг, никеля 24 мг/кг, молибдена 1,5 мг/кг.

В нижних горизонтах техногенных осадков концентрации стронция и бария существенно снижаются. Валовые содержания хрома, титана, ванадия, марганца, меди, свинца и цинка также уменьшаются почти на порядок. Вместе с этим, в золах наблюдается рост содержания кобальта до 24 мг/кг, никеля до 70 мг/кг и молибдена до 3 мг/кг.





**Рис. 2.8.** Распределение концентраций элементов в вертикальном разрезе золовых толщ.

**а** – золоотвал Березовской ГРЭС; **б** – золоотвал Назаровской ГРЭС;

**в** – золоотвал Красноярской ТЭЦ-3.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта.

Различия по геохимической спецификации верхних и нижних горизонтов золотых толщ отчетливо проявляются и в корреляционных связях элементов между собой. В качестве примера можно привести золотоотвал Назаровской ГРЭС.

Матрица парных коэффициентов корреляции химических элементов из верхних горизонтов золотых отложений представлена в таблице 2.7. По результатам статистической обработки исходного массива данных установлены четыре ассоциации элементов: Si-K-Na-Cr-Be; Ca-Mg-Ba-Sr-Mn-Pb; Si-Al-Ba-Co; Fe-Ti-V. Характер взаимосвязей элементов внутри ассоциаций наглядно представлен на рисунке 2.9.

Ассоциация Si-K-Na-Cr-Be имеет сильную внутреннюю связь на уровне 0,75 ед. Сочетание элементов определяет наличие переплавленной кварцевой массы, вмещающей полевые шпаты и алюмосиликатные формы.

Ассоциации Ca-Mg-Ba-Sr-Mn-Pb и Si-Al-Ba-Co имеют средние корреляционные связи с показателем коэффициента корреляции на уровне 0,6 ед. Ассоциация Ca-Mg-Ba-Sr-Mn-Pb отражает присутствие в техногенных отложениях карбонатов кальция и магния, а ассоциация Si-Al-Ba-Co силикатных и алюмосиликатных минеральных фаз.

Ассоциация Fe-Ti-V имеет среднюю корреляционную связь в пределах от 0,4 до 0,6 ед. Выявленная ассоциация сформирована группой черных металлов, характерных для железосодержащих минералов.

В нижних горизонтах золотых толщ корреляционные связи между элементами существенно меняются. Матрица парных коэффициентов корреляции представлена в таблице 2.8. Установлены три ассоциации элементов, характер связи которых отражен на рисунке 2.10.

Первая ассоциация включает Fe-Ti-V-Cr. Характеризуется высокой связью элементов с коэффициентом корреляции 0,9 ед. Наличие группы отражает процесс накопления в нижнем горизонте черных металлов.

Вторая ассоциация состоит из Ca-Co-Be-Ba, обладает средней связью элементов, с коэффициентом корреляции 0,6 ед. Совокупность ингредиентов отражает наличие минеральных форм карбонатов кальция.

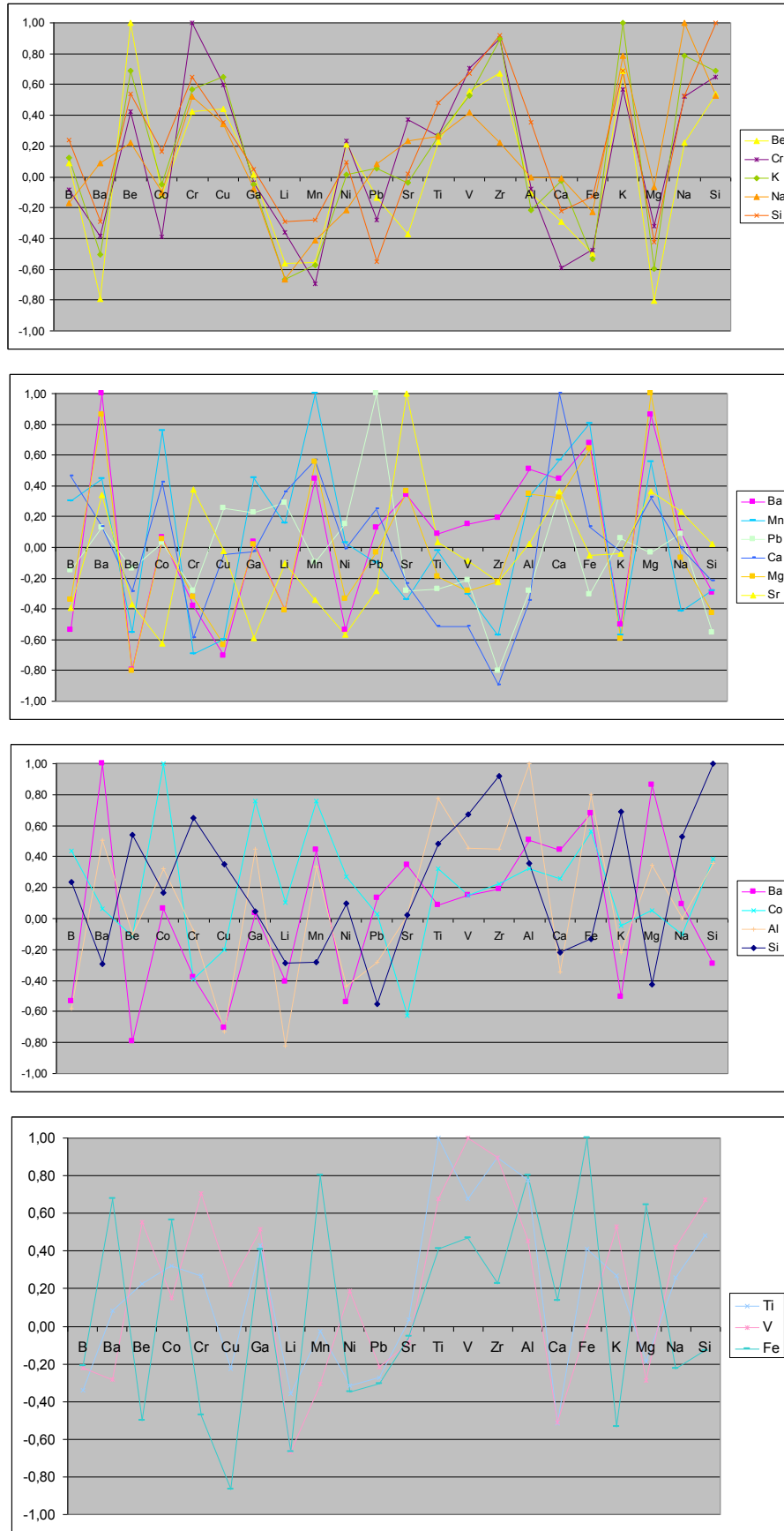
Третья ассоциация Al-Mg-Si-Ni-Cu-Mo-Zr отличается средним уровнем связи элементов между собой. Коэффициент корреляции 0,4 ед. Подбор элементов определяется присутствием в осадках карбонатных, силикатных и алюмосиликатных минеральных форм.

Из представленных материалов видно, что ассоциации элементов, характерные для верхних горизонтов золотых осадков, в нижних горизонтах распадаются, а между ведущими элементами появляются новые корреляционные связи.



Таблица 2.7 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в верхнем горизонте золотых толщ золотоваля Назаровской ГРЭС.

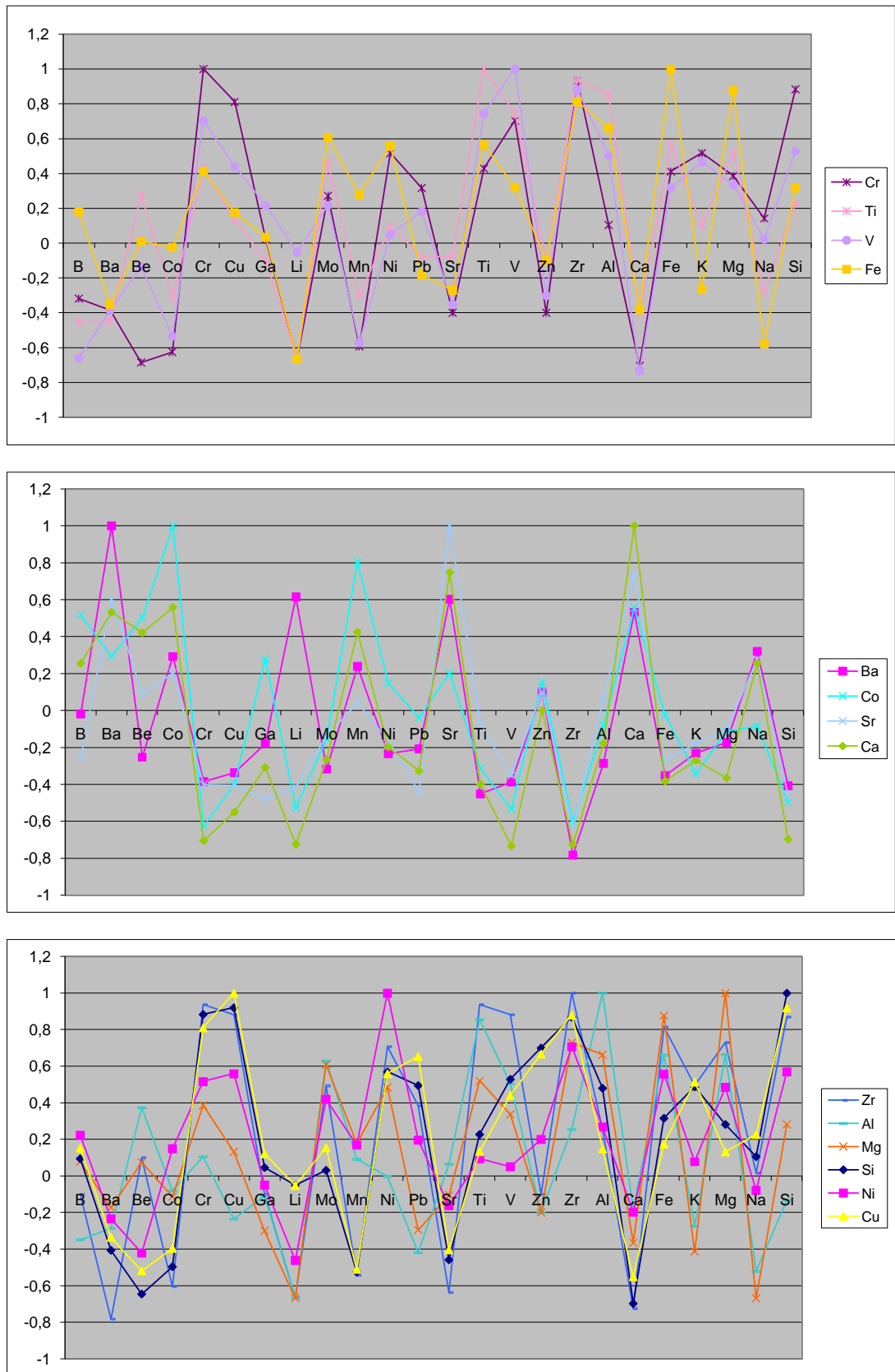
|    | B     | Ba    | Be    | Co    | Cr    | Cu    | Ga    | Li    | Mn    | Ni    | Pb    | Sr    | Ti    | V     | Zr    | Al    | Ca    | Fe    | K     | Mg    | Na    | Si    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B  | 1,00  | -0,54 | 0,09  | 0,44  | -0,08 | 0,46  | 0,09  | 0,67  | 0,30  | 0,60  | -0,15 | -0,39 | -0,34 | -0,22 | -0,22 | -0,58 | 0,46  | -0,21 | 0,13  | -0,34 | -0,17 | 0,24  |
| Ba | -0,54 | 1,00  | -0,80 | 0,06  | -0,38 | -0,71 | 0,04  | -0,41 | 0,45  | -0,54 | 0,13  | 0,34  | 0,09  | 0,15  | 0,19  | 0,51  | 0,45  | 0,68  | -0,50 | 0,86  | 0,09  | -0,29 |
| Be | 0,09  | -0,80 | 1,00  | -0,12 | 0,42  | 0,44  | 0,01  | -0,56 | -0,55 | 0,21  | -0,14 | -0,37 | 0,23  | 0,55  | 0,67  | -0,10 | -0,29 | -0,50 | 0,69  | -0,80 | 0,22  | 0,54  |
| Co | 0,44  | 0,06  | -0,12 | 1,00  | -0,39 | -0,20 | 0,76  | 0,10  | 0,76  | 0,27  | 0,03  | -0,62 | 0,32  | 0,15  | 0,22  | 0,32  | 0,26  | 0,56  | -0,05 | 0,05  | -0,10 | 0,39  |
| Cr | -0,08 | -0,38 | 0,42  | -0,39 | 1,00  | 0,60  | -0,04 | -0,36 | -0,70 | 0,23  | -0,28 | 0,37  | 0,27  | 0,71  | 0,89  | -0,08 | -0,59 | -0,47 | 0,57  | -0,32 | 0,52  | 0,65  |
| Cu | 0,46  | -0,71 | 0,44  | -0,20 | 0,60  | 1,00  | -0,07 | 0,67  | -0,60 | 0,55  | 0,25  | -0,02 | -0,22 | 0,22  | -0,22 | -0,73 | -0,05 | -0,87 | 0,65  | -0,64 | 0,35  | 0,35  |
| Ga | 0,09  | 0,04  | 0,01  | 0,76  | -0,04 | -0,07 | 1,00  | -0,15 | 0,45  | 0,47  | 0,23  | -0,59 | 0,43  | 0,52  | 0,45  | 0,45  | -0,03 | 0,41  | -0,05 | 0,02  | -0,08 | 0,45  |
| Li | 0,67  | -0,41 | -0,56 | 0,10  | -0,36 | 0,67  | -0,15 | 1,00  | 0,16  | 0,36  | 0,29  | -0,10 | -0,36 | -0,67 | -0,57 | -0,82 | 0,36  | -0,67 | -0,67 | -0,41 | -0,67 | -0,29 |
| Mn | 0,30  | 0,45  | -0,55 | 0,76  | -0,70 | -0,60 | 0,45  | 0,16  | 1,00  | 0,03  | -0,10 | -0,34 | -0,02 | -0,31 | -0,57 | 0,33  | 0,56  | 0,80  | -0,57 | 0,55  | -0,41 | -0,28 |
| Ni | 0,60  | -0,54 | 0,21  | 0,27  | 0,23  | 0,55  | 0,47  | 0,36  | 0,03  | 1,00  | 0,15  | -0,56 | -0,32 | 0,19  | -0,22 | -0,44 | -0,01 | -0,35 | 0,02  | -0,33 | -0,22 | 0,10  |
| Pb | -0,15 | 0,13  | -0,14 | 0,03  | -0,28 | 0,25  | 0,23  | 0,29  | -0,10 | 0,15  | 1,00  | -0,28 | -0,27 | -0,22 | -0,80 | -0,28 | 0,35  | -0,30 | 0,06  | -0,04 | 0,09  | -0,55 |
| Sr | -0,39 | 0,34  | -0,37 | -0,62 | 0,37  | -0,02 | -0,59 | -0,10 | -0,34 | -0,56 | -0,28 | 1,00  | 0,04  | -0,09 | -0,22 | 0,02  | 0,36  | -0,05 | -0,04 | 0,37  | 0,23  | 0,02  |
| Ti | -0,34 | 0,09  | 0,23  | 0,32  | 0,27  | -0,22 | 0,43  | -0,36 | -0,02 | -0,32 | -0,27 | 0,04  | 1,00  | 0,67  | 0,89  | 0,78  | -0,52 | 0,41  | 0,27  | -0,19 | 0,26  | 0,48  |
| V  | -0,22 | -0,28 | 0,55  | 0,15  | 0,71  | 0,22  | 0,52  | -0,67 | -0,31 | 0,19  | -0,22 | -0,09 | 0,67  | 1,00  | 0,89  | 0,45  | -0,51 | 0,00  | 0,53  | -0,29 | 0,42  | 0,67  |
| Zr | -0,22 | -0,22 | 0,67  | 0,22  | 0,89  | -0,22 | 0,45  | -0,57 | -0,57 | -0,22 | -0,80 | -0,22 | 0,89  | 0,89  | 1,00  | 0,45  | -0,89 | 0,22  | 0,89  | -0,22 | 0,22  | 0,92  |
| Al | -0,58 | 0,51  | -0,10 | 0,32  | -0,08 | -0,73 | 0,45  | -0,82 | 0,33  | -0,44 | -0,28 | 0,02  | 0,78  | 0,45  | 0,45  | 1,00  | -0,34 | 0,80  | -0,22 | 0,35  | 0,00  | 0,36  |
| Ca | 0,46  | 0,13  | -0,29 | 0,42  | -0,59 | -0,05 | -0,03 | 0,36  | 0,56  | -0,01 | 0,25  | -0,24 | -0,52 | -0,51 | -0,89 | -0,34 | 1,00  | 0,13  | -0,03 | 0,32  | -0,01 | -0,22 |
| Fe | -0,21 | 0,68  | -0,50 | 0,56  | -0,47 | -0,87 | 0,41  | -0,67 | 0,80  | -0,35 | -0,30 | -0,05 | 0,41  | 0,47  | 0,22  | 0,80  | 0,13  | 1,00  | -0,53 | 0,64  | -0,23 | -0,13 |
| K  | 0,13  | -0,50 | 0,69  | -0,05 | 0,57  | 0,65  | -0,05 | -0,67 | -0,57 | 0,02  | 0,06  | -0,04 | 0,27  | 0,53  | 0,89  | -0,22 | -0,03 | -0,53 | 1,00  | -0,60 | 0,78  | 0,69  |
| Mg | -0,34 | 0,86  | -0,80 | 0,05  | -0,32 | -0,64 | 0,02  | -0,41 | 0,55  | -0,33 | -0,04 | 0,37  | -0,19 | -0,29 | -0,22 | 0,35  | 0,32  | 0,64  | -0,60 | 1,00  | -0,07 | -0,43 |
| Na | -0,17 | 0,09  | 0,22  | -0,10 | 0,52  | 0,35  | -0,08 | -0,67 | -0,41 | -0,22 | 0,09  | 0,23  | 0,26  | 0,42  | 0,22  | 0,00  | -0,01 | -0,23 | 0,78  | -0,07 | 1,00  | 0,53  |
| Si | 0,24  | -0,29 | 0,54  | 0,16  | 0,65  | 0,35  | 0,05  | -0,29 | -0,28 | 0,10  | -0,55 | 0,02  | 0,48  | 0,67  | 0,92  | 0,36  | -0,22 | -0,13 | 0,69  | -0,43 | 0,53  | 1,00  |



**Рис. 2.9.** Ассоциации элементов в верхнем горизонте золотых отложений золотоваля Назаровской ГРЭС.

Таблица 2.8 Матрица парных коэффициентов корреляции для нижнего горизонта золowych толщ из золотоотвала Назаровской ГРЭС.

|    | Ba    | Be    | Co    | Cr    | Cu    | Li    | Mo    | Mn    | Ni    | Pb    | Sr    | Ti    | V     | Zn    | Zr    | Al    | Ca    | Fe    | K     | Mg    | Na    | Si    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ba | 1,00  | -0,25 | 0,29  | -0,39 | -0,34 | 0,62  | -0,32 | 0,24  | -0,23 | -0,21 | 0,60  | -0,45 | -0,39 | 0,10  | -0,78 | -0,29 | 0,53  | -0,35 | -0,23 | -0,17 | 0,32  | -0,41 |
| Be | -0,25 | 1,00  | 0,50  | -0,69 | -0,52 | -0,21 | 0,40  | 0,42  | -0,42 | -0,14 | 0,09  | 0,28  | -0,13 | 0,30  | 0,10  | 0,37  | 0,42  | 0,01  | -0,50 | 0,08  | -0,57 | -0,65 |
| Co | 0,29  | 0,50  | 1,00  | -0,63 | -0,40 | -0,53 | -0,15 | 0,80  | 0,15  | -0,04 | 0,20  | -0,31 | -0,53 | 0,15  | -0,60 | -0,08 | 0,56  | -0,02 | -0,34 | -0,11 | -0,08 | -0,50 |
| Cr | -0,39 | -0,69 | -0,63 | 1,00  | 0,81  | -0,67 | 0,27  | -0,59 | 0,52  | 0,32  | -0,40 | 0,43  | 0,70  | -0,40 | 0,94  | 0,10  | -0,71 | 0,41  | 0,52  | 0,39  | 0,14  | 0,88  |
| Cu | -0,34 | -0,52 | -0,40 | 0,81  | 1,00  | -0,05 | 0,16  | -0,51 | 0,56  | 0,65  | -0,40 | 0,13  | 0,44  | 0,67  | 0,88  | 0,15  | -0,55 | 0,17  | 0,51  | 0,13  | 0,23  | 0,92  |
| Li | 0,62  | -0,21 | -0,53 | -0,67 | -0,05 | 1,00  | -1,00 | -0,67 | -0,46 | 0,97  | -0,41 | -0,67 | -0,05 | 0,67  | -0,67 | -0,67 | -0,73 | -0,67 | 0,13  | -0,67 | 0,21  | -0,05 |
| Mo | -0,32 | 0,40  | -0,15 | 0,27  | 0,16  | -1,00 | 1,00  | 0,13  | 0,42  | -0,03 | -0,14 | 0,46  | 0,22  | 1,00  | 0,49  | 0,63  | -0,27 | 0,61  | -0,39 | 0,61  | -0,63 | 0,03  |
| Mn | 0,24  | 0,42  | 0,80  | -0,59 | -0,51 | -0,67 | 0,13  | 1,00  | 0,17  | -0,27 | 0,04  | -0,30 | -0,57 | -0,10 | -0,54 | 0,09  | 0,42  | 0,28  | -0,63 | 0,18  | -0,41 | -0,53 |
| Ni | -0,23 | -0,42 | 0,15  | 0,52  | 0,56  | -0,46 | 0,42  | 0,17  | 1,00  | 0,20  | -0,16 | 0,09  | 0,05  | 0,20  | 0,71  | 0,27  | -0,20 | 0,56  | 0,08  | 0,48  | -0,08 | 0,57  |
| Pb | -0,21 | -0,14 | -0,04 | 0,32  | 0,65  | 0,97  | -0,03 | -0,27 | 0,20  | 1,00  | -0,44 | -0,08 | 0,18  | 0,70  | 0,38  | -0,42 | -0,33 | -0,18 | 0,28  | -0,30 | 0,21  | 0,49  |
| Sr | 0,60  | 0,09  | 0,20  | -0,40 | -0,40 | -0,41 | -0,14 | 0,04  | -0,16 | -0,44 | 1,00  | -0,08 | -0,35 | 0,10  | -0,64 | 0,06  | 0,75  | -0,27 | -0,18 | -0,11 | 0,28  | -0,46 |
| Ti | -0,45 | 0,28  | -0,31 | 0,43  | 0,13  | -0,67 | 0,46  | -0,30 | 0,09  | -0,08 | -0,08 | 1,00  | 0,74  | -0,10 | 0,94  | 0,85  | -0,40 | 0,57  | 0,10  | 0,52  | -0,28 | 0,23  |
| V  | -0,39 | -0,13 | -0,53 | 0,70  | 0,44  | -0,05 | 0,22  | -0,57 | 0,05  | 0,18  | -0,35 | 0,74  | 1,00  | -0,30 | 0,88  | 0,50  | -0,73 | 0,32  | 0,47  | 0,34  | 0,02  | 0,53  |
| Zn | 0,10  | 0,30  | 0,15  | -0,40 | 0,67  | 0,67  | 1,00  | -0,10 | 0,20  | 0,70  | 0,10  | -0,10 | -0,30 | 1,00  | -0,10 | -0,20 | 0,00  | -0,10 | -0,46 | -0,20 | -0,30 | 0,70  |
| Zr | -0,78 | 0,10  | -0,60 | 0,94  | 0,88  | -0,67 | 0,49  | -0,54 | 0,71  | 0,38  | -0,64 | 0,94  | 0,88  | -0,10 | 1,00  | 0,25  | -0,73 | 0,81  | 0,49  | 0,73  | 0,02  | 0,87  |
| Al | -0,29 | 0,37  | -0,08 | 0,10  | -0,23 | -0,67 | 0,63  | 0,09  | 0,00  | -0,42 | 0,06  | 0,85  | 0,50  | -0,20 | 0,25  | 1,00  | -0,18 | 0,66  | -0,27 | 0,66  | -0,52 | -0,13 |
| Ca | 0,53  | 0,42  | 0,56  | -0,71 | -0,55 | -0,73 | -0,27 | 0,42  | -0,20 | -0,33 | 0,75  | -0,40 | -0,73 | 0,00  | -0,73 | -0,18 | 1,00  | -0,38 | -0,27 | -0,37 | 0,26  | -0,70 |
| Fe | -0,35 | 0,01  | -0,02 | 0,41  | 0,17  | -0,67 | 0,61  | 0,28  | 0,56  | -0,18 | -0,27 | 0,57  | 0,32  | -0,10 | 0,81  | 0,66  | -0,38 | 1,00  | -0,27 | 0,88  | -0,58 | 0,32  |
| K  | -0,23 | -0,50 | -0,34 | 0,52  | 0,51  | 0,13  | -0,39 | -0,63 | 0,08  | 0,28  | -0,18 | 0,10  | 0,47  | -0,46 | 0,49  | -0,27 | -0,27 | -0,27 | 1,00  | -0,41 | 0,76  | 0,49  |
| Mg | -0,17 | 0,08  | -0,11 | 0,39  | 0,13  | -0,67 | 0,61  | 0,18  | 0,48  | -0,30 | -0,11 | 0,52  | 0,34  | -0,20 | 0,73  | 0,66  | -0,37 | 0,88  | -0,41 | 1,00  | -0,67 | 0,28  |
| Na | 0,32  | -0,57 | -0,08 | 0,14  | 0,23  | 0,21  | -0,63 | -0,41 | -0,08 | 0,21  | 0,28  | -0,28 | 0,02  | -0,30 | 0,02  | -0,52 | 0,26  | -0,58 | 0,76  | -0,67 | 1,00  | 0,11  |
| Si | -0,41 | -0,65 | -0,50 | 0,88  | 0,92  | -0,05 | 0,03  | -0,53 | 0,57  | 0,49  | -0,46 | 0,23  | 0,53  | 0,70  | 0,87  | 0,48  | -0,70 | 0,32  | 0,49  | 0,28  | 0,11  | 1,00  |



**Рис. 2.10.** Ассоциации элементов в нижнем горизонте золовых отложений золоотвала Назаровской ГРЭС.

### 2.1.3. Минеральный состав

При визуальном осмотре золы представляет собой довольно однообразную цементированную средне и тонкозернистую светло-серую минеральную массу. Их качественный минеральный состав определен рентгенофазовым анализом (табл. 2.9). Золы в основном сложены кварцем, кальцитом, полевыми шпатами, оксидами и гидроксидами железа. В подчиненном количестве присутствуют глинистые минералы, гипс, цеолиты.

Таблица 2.9 Результаты рентгенофазового анализа зол

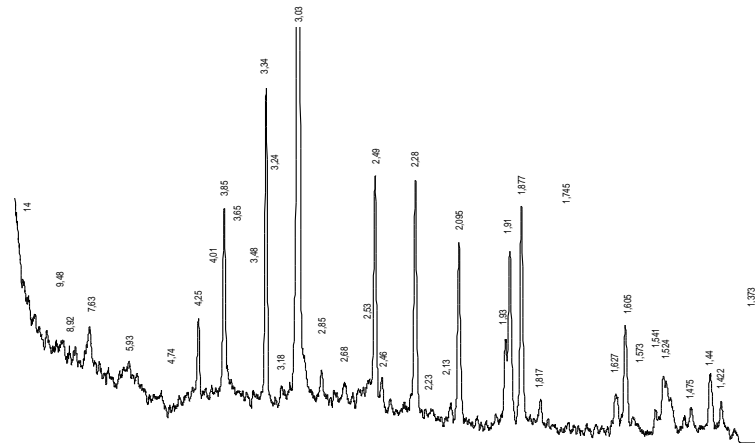
| Объект исследования          | Минералы, группы минералов                                                                                  |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Золоотвал Красноярской ТЭЦ-3 | Кварц, кальцит, альбит, анортит, гематит, магнетит, гипс, дакиардит                                         |
| Золоотвал Назаровской ГРЭС   | Кварц, кальцит, альбит, анортит, гематит, магнетит, гетит, гипс, каолинит, шабазит, ватерит                 |
| Золоотвал Березовской ГРЭС   | Кварц, портландит, кальцит, анортит, альбит, гетит, гипс, каолинит, дакиардит, натриевый дакиардит, ватерит |

На дифрактограммах (рис. 2.11) интенсивность проявления кварца выражена дифракционными максимумами  $d$  4,25; 3,34; 1,817 Å, кальцита  $d$  3,85; 3,03; 2,1 Å. При сравнении интенсивности этих пиков наблюдается отчетливое превышение дифракционных максимумов кварца ( $d$  4,25; 3,34; 1,817 Å) над кальцитом ( $d$  3,85; 3,03; 2,1 Å) в три раза. В ряде проб в золах Березовской ГРЭС установлен портландит, проявляющийся на дифрактограммах пиками  $d$  3,11; 2,62; 1,923 Å. Гипс выражен пиком  $d$  7,63 Å.

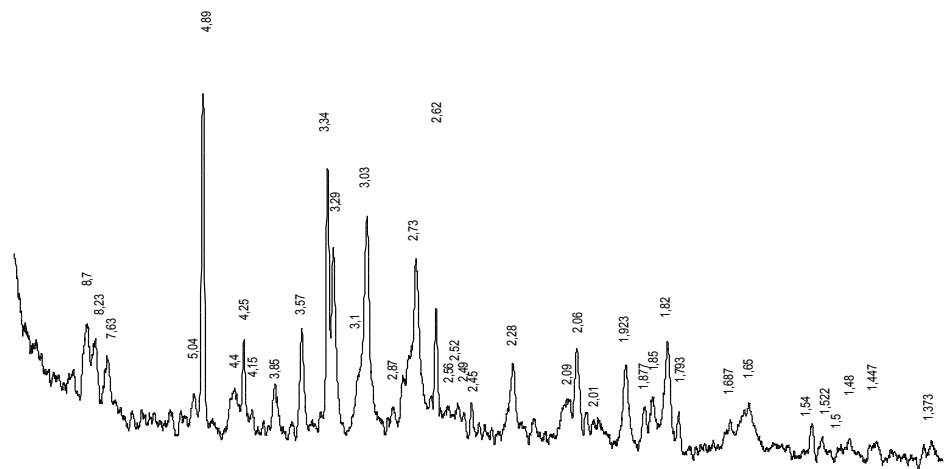
Железистые минералы представлены в основном магнетитом и гематитом. Об этом свидетельствуют проявленные на дифрактограммах пики  $d$  2,97; 2,53 Å и  $d$  2,69; 2,52; 1,48 Å. Значительно реже отмечается сидерит.

Среди полевых шпатов преобладают альбит и анортит. Их присутствие характеризуется пиками 4,06; 3,91; 3,18 Å и 4,02; 3,88; 3,24 Å. Наличие шабазита зафиксировано пиком  $d$  6,35 Å, натриевого и калиевого дакиардита пиками  $d$  8,83; 8,23 Å и  $d$  9,91; 4,89 Å.

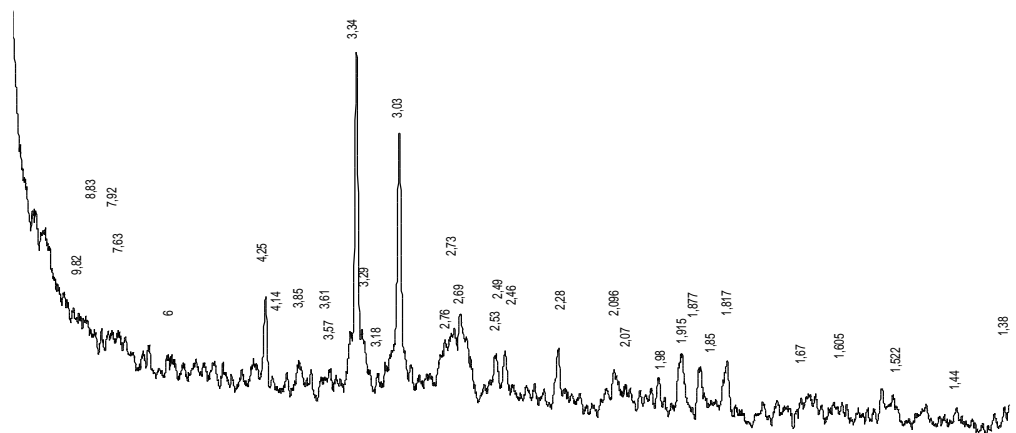
Впервые в техногенных отложениях золоотвалов Березовской и Назаровской ГРЭС обнаружен минерал биогенного происхождения – ватерит. На дифрактограммах ватерит проявляется в виде пиков  $d$  3,29; 2,73; 2,06 Å.



а



б



в

**Рис. 2.11** Дифрактограммы проб зол из золоотвалов Восточной Сибири.

**а** – дифрактограмма зол из золоотвала ОАО «КрамзЭнерго»;

**б** – дифрактограмма зол из золоотвала Березовской ГРЭС;

**в** – дифрактограмма зол из золоотвала Назаровской ГРЭС.

По результатам количественного минералогического анализа установлено, что доля породообразующих минералов в золовых отложениях составляет 46,2 – 49,9 %. К их числу относятся карбонатные фазы (преимущественно кальцит) 14 – 26 %, кварц 5 – 12 % и алюмосиликаты 5,6 – 6 %, представленные альбитом и анортитом. Доля переплавленной стекловатой кварцевой массы – стеклофазы в общем объеме вещества довольно заметная 19 % – 23 %. Содержания рудных минералов магнетита и гематита находятся в пределах от 5,3 до 7 %. По данным термогравиметрического анализа в золовых отложениях повсеместно фиксируется присутствие недожженного угля (рис. 2.12), общее количество которого в техногенных осадках может достигать 5 %.

Среди аксессуарных минералов наблюдаются единичные зерна апатита, турмалина, эпидота, монацита, сфена, пироксена, лейкоксена, бадделеита, роговой обманки, мусковита, пирита, пирротина.

Обращает на себя внимание широкое развитие в золах вторичных минералов, суммарная доля которых составляет 29 – 33 %. К ним относятся кальцит до 12 %, глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит) до 6 %, гипс до 6 %, цеолиты до 6 %. Реже встречаются гидроксиды железа 2 – 3 %. Полный минеральный состав золовых отложений отражен в таблице 2.10.

Кварц присутствует как в виде самостоятельных зерен, так и в составе стеклофазы. Самостоятельные зерна характеризуются изометричной, удлиненной формой, иногда с черными микроскопическими включениями магнетита. Местами на поверхности кварца в микротрещинах отмечается присутствие глинистых минералов, карбонатов и гидроксидов железа.

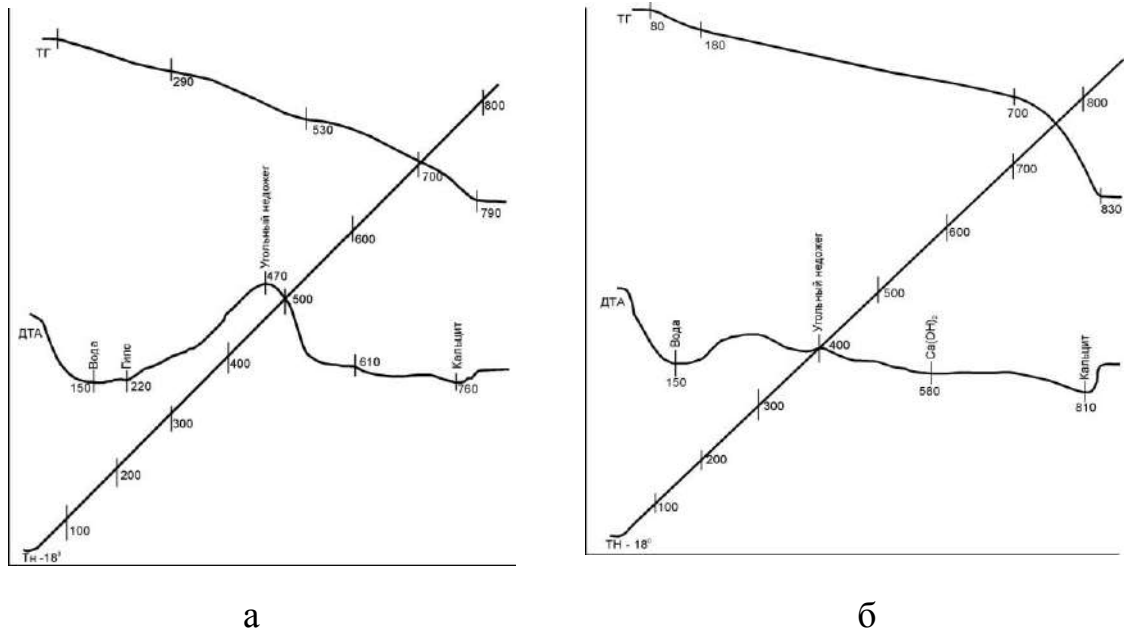
Стеклофаза представляет собой скрытокристаллическую серую или светло-серую массу. На свежем изломе угловатые обломки стекла имеют показатели преломления, изменяющиеся от 1,51 до 1,54. В изотропной стекловатой массе присутствуют ксеноморфные зерна кварца, полевых шпатов, оплавленных железистых минералов.

При применении обычных оптических методов исследования хорошо видно, что первичные зерна кварца, подвергшиеся высокому температурному воздействию, при сжигании углей имеют оплавленные грани. Кроме этого широко развиты отдельные формы и скопления сферических выделений кварца (рис. 2.13). Диаметр сфер изменяется от 0,05 мм до 0,1 мм. В среднем их количество варьирует от 1 до 5 % от объема стеклофазы. Сфероиды стекла обладают разнообразной окраской. Преобладают черные, бурые, зеленовато-бурые капли с признаками начальной кристаллизации вещества.

Таблица 2.10 Минеральный состав зол

| Минералы, группы минералов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Красноярская<br>ТЭЦ-3          | Назаровская<br>ГРЭС            | Березовская<br>ГРЭС            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Массовая доля, %               |                                |                                |
| <b>Породообразующие, в т.ч.:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>46,2</b>                    | <b>49,9</b>                    | <b>49</b>                      |
| Кварц, SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 12,2                           | 6,9                            | 5,4                            |
| Алюмосиликаты:<br>Полевой шпат: плагиоклазы альбит<br><i>NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub></i> и анортит <i>Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]</i><br>Алюмосиликатные глобулы и сферы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 6                              | 6                              | 5,6                            |
| Карбонаты:<br>Кальцит, CaCO <sub>3</sub> ; доломит CaCO <sub>3</sub> *MgCO <sub>3</sub> ;<br>сидерит, FeCO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 18                             | 26                             | 14                             |
| Портландит (Ca(OH) <sub>2</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | -                              | -                              | 13                             |
| <b>Расплавленная кварцевая стекловатая<br/>масса (содержащая кварцевые и<br/>алюмосиликатные глобулы)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>23</b>                      | <b>21</b>                      | <b>19</b>                      |
| <b>Акцессорные минералы:</b><br>Апатит <i>Ca<sub>5</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Cl</i> ; монацит<br>( <i>Ce,La...</i> )PO <sub>4</sub> ; бурые хлоритовые агрегаты;<br>сфен <i>CaTi[SiO<sub>4</sub>]O</i> ; пироксен <i>CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]</i><br><i>CaFe[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]</i> ; лейкоксен <i>mTiO<sub>2</sub>·nSiO<sub>2</sub></i> ;<br>бадделейт ZrO <sub>2</sub> ; роговая обманка<br><i>Ca<sub>2</sub>Na(Mg,Fe'')<sub>4</sub>(Al,Fe'')[Si,Al]<sub>4</sub>O<sub>11</sub>]<sub>2</sub>[OH]<sub>2</sub></i><br>эпидот <i>Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>][OH]</i><br>лейкоксен <i>mTiO<sub>2</sub>·nSiO<sub>2</sub></i><br>турмалин (Na,Ca)(Mg,Al) <sub>6</sub> [B <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> (O,OH) <sub>30</sub> ]<br>пирит Fe <sub>2</sub> S; пирротин Fe <sub>1-x</sub> S | Редкие и<br>единичные<br>зерна | Редкие и<br>единичные<br>зерна | Редкие и<br>единичные<br>зерна |
| <b>Рудные железистые минералы</b><br>Гематит (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<br>Магнетит (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )<br>Ферритовые сферы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>6,3</b>                     | <b>7</b>                       | <b>5,3</b>                     |
| <b>Вторичные минералы:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>29,5</b>                    | <b>29,1</b>                    | <b>32,7</b>                    |
| Кальцит, CaCO <sub>3</sub> (Рыхлая, аморфная фаза)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 10                             | 11                             | 12                             |
| Гипс ( <i>CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O</i> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 5                              | 4                              | 6                              |
| Гидроксиды железа                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 2                              | 2                              | 3                              |
| Глинистые агрегаты<br>алюминит (Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)<br>каолинит (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )<br>монтмориллонит<br>(Na,Ca) <sub>0,3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 5                              | 6                              | 4                              |
| Цеолиты и цеолитовые сферы<br>Дакиардит ((Ca,K <sub>2</sub> , Na)Al <sub>2</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>28</sub> 6H <sub>2</sub> O)<br>Натриевый дакиардит (Ca,K,Na <sub>4</sub> )Al <sub>4</sub> Si <sub>20</sub> O <sub>48</sub><br>13,43H <sub>2</sub> O)<br>Шабазит (Ca <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> ·12H <sub>2</sub> O)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 6                              | 4                              | 6                              |
| Таумасит ( <i>Ca<sub>3</sub>Si(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>) 12H<sub>2</sub>O</i> );<br>Родезит ((Ca,K,Na) <sub>8</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> ·11H <sub>2</sub> O)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1,5                            | 2,1                            | 1,7                            |
| <b>Недожег угля</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>5</b>                       | <b>4</b>                       | <b>5</b>                       |

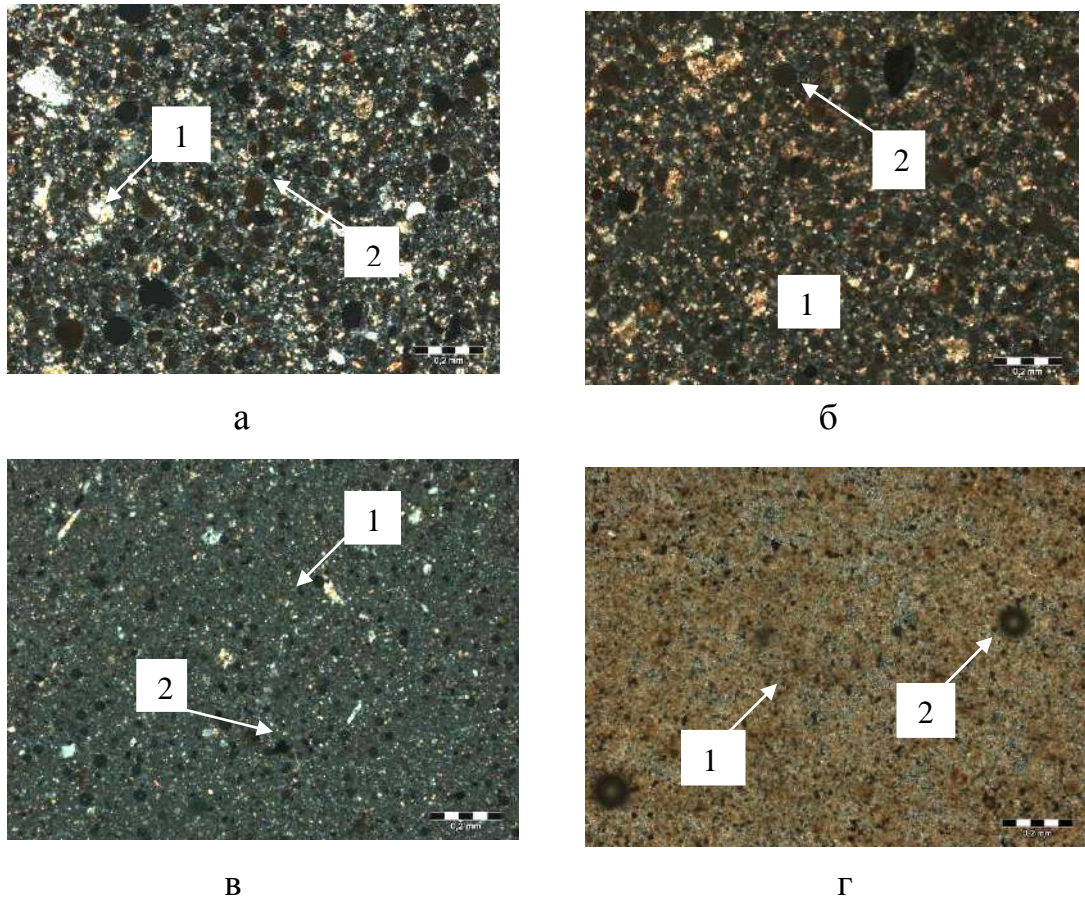




**Рис. 2.12.** Термограммы зол из золоотвалов Красноярской ТЭЦ-3 (а) и Назаровской ГРЭС (б).

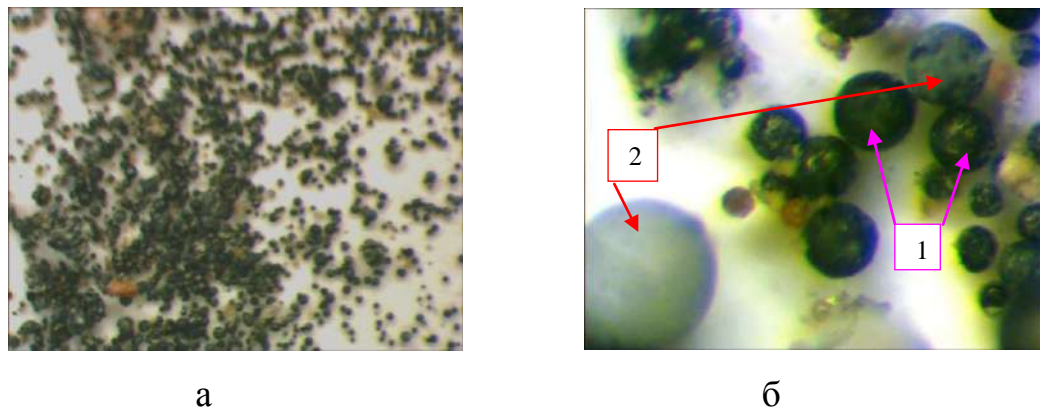
Кроме стекловатых шариков в техногенных осадках золоотвалов присутствуют алюмосиликатные и ферритовые глобулы. Механизм образования глобулярных минеральных форм изложен в работах М.А. Савинкиной, Т.М. Логвиненко [150], Г.И. Овчаренко [108], Н.Н.Аншица, О.А.Баюкова, А.Н.Саланова и др. [8], О.М. Шаронова, Н.Н. Аншица и др. [193]. Установлено, что в сухих золах уноса теплоэлектроцентралей, железистые глобулы появляются в результате преобразования марказита при сжигании угля. При высокой температуре марказит теряет серу и оплавляется в магнитные шарики пирротина и магнетита. Алюмосиликатные сферы являются продуктом полного расплавления глинистой и карбонатной составляющей углей. При охлаждении золы также могут формироваться полые алюмосиликатные сферы, внутреннюю часть которых заполняют газы  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . По морфологии и составу сфероиды из сухих зол уноса теплоэлектроцентралей сопоставимы с таковыми из золовых отложений, уложенных в гидрозолоотвалы, что позволяет говорить об их генетической идентичности.

При исследовании под биноклем отмытых шлиховых проб золы из гидрозолоотвалов установлено, что диаметр сфероидов варьирует от 0,05 до 0,04 мм. Поверхность как ферритовых, так и алюмосиликатных глобул гладкая, глянцевая (рис. 2.14). В ряде случаев на поверхности алюмосиликатных глобул проявляются вторичные образования кальцита и гипса пластинчатой, игольчатой и хлопьевидной формы (рис. 2.15). В толще золовых отложений глобулы распределены практически равномерно.



**Рис. 2.13.** Морфология минеральных форм кварца в золах. Оптическая микроскопия, отраженный свет (OLYMPUS BX51).

**1.** Стекловидная фаза; **2.** Сферические выделения;  
**а** – золоотвал Красноярской ТЭЦ-1; **б** – золоотвал Красноярской ТЭЦ-2;  
**в** – золоотвал Назаровской ГРЭС; **г** – золоотвал Березовской ГРЭС.



**Рис. 2.14.** Морфологические особенности ферритовых (1) и алюмосиликатных (2) глобул в шлихах из золовых толщ гидрозолоотвалов.

**а** – Бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел. 16,3<sup>x</sup>(МБС-10);  
**б** – Бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел. 56,9<sup>x</sup>(МБС-10).

По результатам микрозондового анализа (рис. 2.16) установлено, что состав глобул, в основном, определяется соотношением кремния, алюминия и железа. В алюмосиликатных глобулах преобладает кремний 20,64 % и алюминий 10,56 %. Содержание железа 1,96 %. Ферритовые глобулы состоят, главным образом, из железа 44,92 %, в меньшей мере из кремния 11,27 % и алюминия 10,91 %.

Полевые шпаты анортит и альбит имеют сложные неправильные формы. На зернах полевых шпатов видны ступенчатые сколы. Часто на минералах проявлены тонкие трещинки вдоль спаянности, по которым развиваются глинистые фазы. Трещинки распространяются внутрь минералов, являясь проводниками гидроксидов железа.



**Рис. 2.15.** Распределение вторичных карбонатных минеральных фаз на поверхности алюмосиликатных глобул. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), изображение в обратно рассеянных электронах.

Карбонатные минералы в золовых отложениях представлены преимущественно кальцитом, реже доломитом. Субкристаллические формы кальцита часто проявляются в виде отдельных прямоугольных табличек и зернистых агрегатов, которые рассеяны в основной массе золовых осадков (рис. 2.17а). Доломит развит в виде микрзернистых агрегатов и ромбовидных кристаллов светло серого и серого цвета, иногда с незначительным бурым оттенком.

В золовых толщах золотвала Березовской ГРЭС, наряду с кальцитом, в значительных количествах присутствует портландит, о чем свидетельствуют пики дифрактограмм  $d$  3,11; 2,62; 1,923 Å. Наибольшая интенсивность проявления пиков портландита зафиксирована в нижних слоях золовых осадков. Здесь его содержание достигает 20 %. Электронно-микроскопические исследования показали, что кристаллы портландита имеют таблитчатую форму (рис. 2.17 б). Зачастую они в виде плотной корочки покрывают поверхность железистых глобул и крупных зерен полевых шпатов.



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 44,92          | 27,23          |
| Calcium   | 20 | K-series | 11,91          | 10,06          |
| Silicon   | 14 | K-series | 11,27          | 13,59          |
| Aluminium | 13 | K-series | 10,91          | 13,69          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 7,76           | 16,42          |
| Carbon    | 6  | K-series | 4,24           | 11,95          |
| Manganese | 25 | K-series | 3,14           | 1,94           |
| Strontium | 38 | L-series | 3,01           | 1,16           |
| Magnesium | 12 | K-series | 2,83           | 3,94           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

а

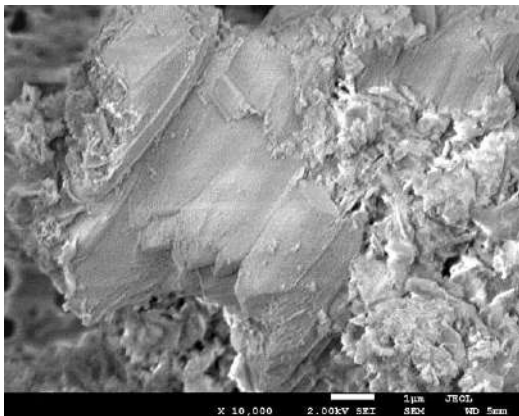


Spectrum: Point

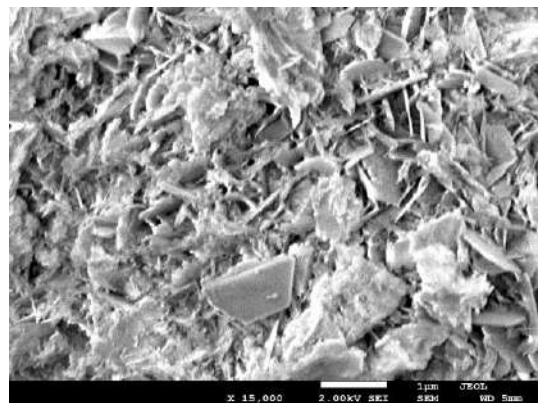
| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 49,17          | 61,77          |
| Silicon   | 14 | K-series | 20,64          | 14,77          |
| Aluminium | 13 | K-series | 10,56          | 7,87           |
| Calcium   | 20 | K-series | 6,47           | 3,24           |
| Carbon    | 6  | K-series | 5,12           | 8,56           |
| Strontium | 38 | L-series | 2,47           | 0,57           |
| Iron      | 26 | K-series | 1,96           | 0,71           |
| Magnesium | 12 | K-series | 1,56           | 1,29           |
| Potassium | 19 | K-series | 1,21           | 0,62           |
| Sodium    | 11 | K-series | 0,55           | 0,48           |
| Titanium  | 22 | K-series | 0,29           | 0,12           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

б

**Рис. 2.16.** Химический состав ферритовых (а) и алюмосиликатных (б) глобул. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.



а



б

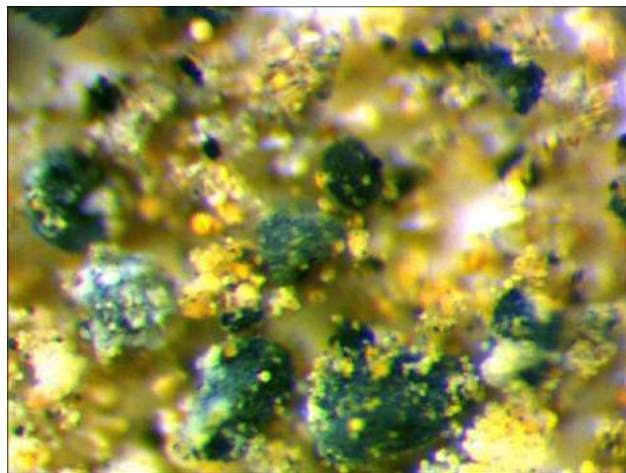
**Рис. 2.17.** Субкристаллические формы кальцита (а) и портландита (б) в золовых осадках. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



Магнетит в массиве техногенных отложений распространен равномерно, представлен оплавленными кристаллами октаэдрической либо ромбо-додекаэдрической формы. Гематит встречается в виде ромбоэдрических и пластинчатых кристаллов, а также чешуйчатых скоплений.

Кроме основных минералов, в золе присутствуют единичные зерна апатита, турмалина, эпидота, монацита, сфена, пироксена, лейкоксена, бадделеита, роговой обманки, мусковита. Акцессорные минералы хорошо идентифицируются при исследовании шлихов. Выделяются первичные минеральные формы бесцветного апатита, оливково – зеленого турмалина, зеленовато – бурого эпидота. Реже в осадках присутствуют коричневые оплавленные кристаллы монацита, серые комковатые агрегаты сфена, отдельные округло-восьмигранные зерна пироксена, темно-серые оплавленные зерна лейкоксена. Отмечаются редкие угловатые зерна бадделеита и оплавленные зерна зеленовато-бурой роговой обманки.

Мелкие угловатые частицы не сгоревшего угля в виде бурых или черных органических образований фиксируются в составе стеклофазы. Более крупные зерна в самостоятельных формах и в агрегатах нередко ассоциируют с карбонатными минералами (рис. 2.18). Большинство не сгоревших крупных частиц угля приурочены к зонам выпуска пульпы. Как правило, они отличаются хрупким состоянием. В результате даже слабого механического воздействия легко раскалываются на малые фрагменты.



**Рис.2.18.** Морфологические особенности крупных частиц угольного недожога в карбонатно-кварцевой массе золowych осадков. Бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел. 28,6<sup>x</sup> (МБС-10).

Вторичные минеральные фазы развиты по всей мощности золowych массивов, однако, в большинстве своем, распространены в нижних горизонтах осадочных толщ

золоотвалов. Доминирующей ролью среди вторичных минералов обладают кальцит и гипс. В меньшей мере развиты глины, цеолиты и гидроксиды железа.

Содержание вторичного кальцита в верхних горизонтах золowych отложений не превышает 15 % от основного минерального состава осадков, тогда как в нижних горизонтах количество данного минерала увеличивается практически в два раза.

Исследованиями методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что в нижних горизонтах золowych толщ выделения кальцита очень часто подвержены повторным структурным изменениям. Обычно они выражаются в разрушении граней кристаллов по границам спаянных кристаллических выделений. На поверхности зерен кальцита образуются микротрещины, которые заполняются чешуйчатыми карбонатными массами. Очевидно, преобразование кальцита происходит под воздействием минерализованных вод техногенного водоносного горизонта по схеме:

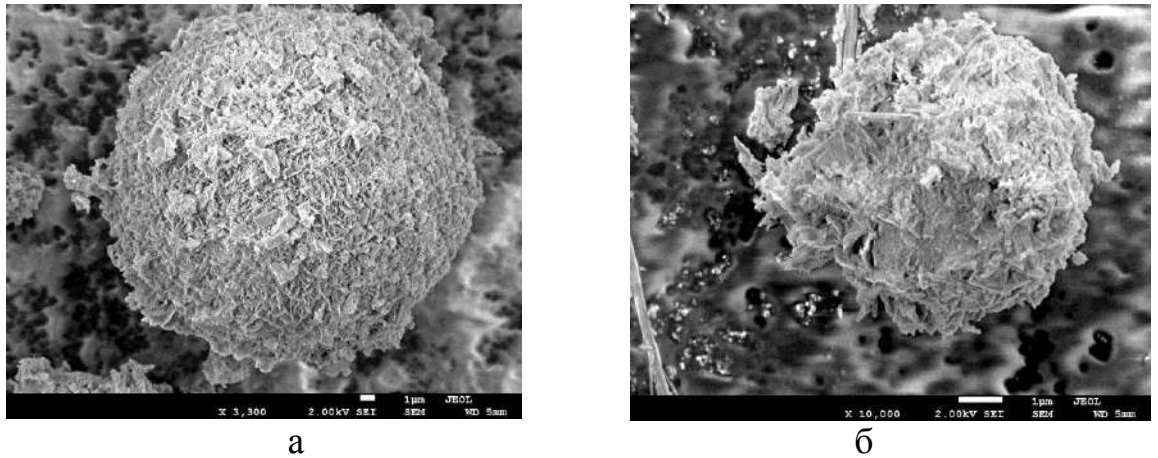


Кальцит в результате взаимодействия с техногенными водами, содержащими углекислоту, образует легко растворимый в воде бикарбонат кальция. Полученный бикарбонат при взаимодействии с растворенными в воде солями натрия приводит к выпадению новообразованных фаз кальция в осадок. Данный процесс протекает по следующей формуле.

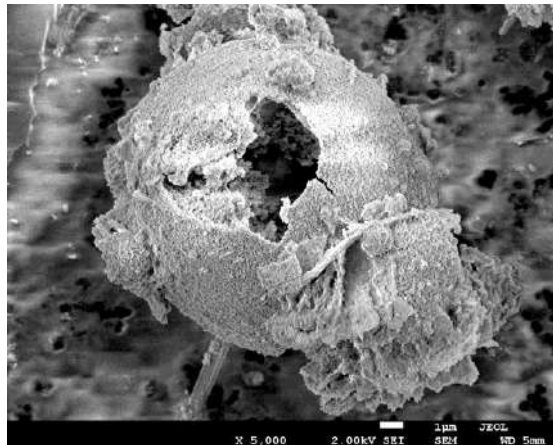


Образующиеся чешуйчатые выделения вторичного кальцита в массовом количестве заполняют трещины, полости, поры и другие свободные пространства в техногенных осадках нижних горизонтов золowych толщ. Очень часто они полностью покрывают поверхность алюмосиликатных глобул. Толщина новообразованного минерального слоя может значительно варьировать. Так, например, при покрытии поверхности первичных сферолитов равномерным тонким слоем чешуйчатых и игольчатых новообразований, сохраняется первичная округлая форма глобул. Более мощная кристаллизация таблитчатых и зернистых новообразованных минеральных фаз приводит к значимой видимой трансформации контура глобул (рис. 2.19). Кроме того, чешуйчатые новообразованные агрегаты способны накапливаться и внутри первичных минеральных глобул. Характерным примером могут служить полые алюмосиликатные микросферы, в которых вторичные фазы кальцита почти полностью заполняют внутренние пространства сфероидов, вытесняя газы  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  (рис. 2.20). По результатам

микронзондовых исследований в составе вторичных минеральных фаз преобладает Ca 70 %, в меньшей степени Al 10 %, Fe 8 % Mg 7 %, Sr 5 %.



**Рис. 2.19.** Кристаллизация новообразованных карбонатных минеральных фаз на поверхности алюмосиликатных глобул с сохранением первоначального сферического контура (а) и его видимой трансформацией (б). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



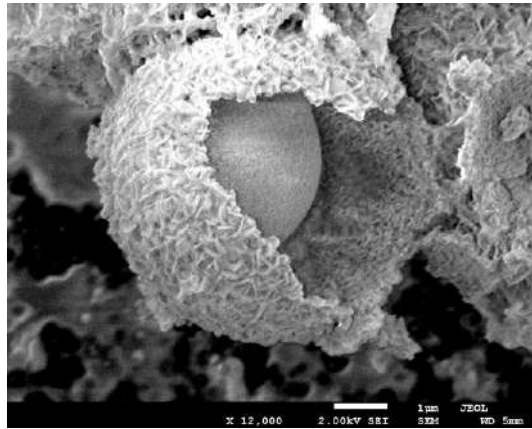
**Рис. 2.20.** Деструкция алюмосиликатных микросфер с выпадением вторичных минеральных фаз кальцита во внутреннем пространстве сфероида. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

В отличие от алюмосиликатных, железистые глобулы в золовых отложениях изменяются слабо. Обычно поверхности этих глобул подвержены слабо выраженной пористости. Лишь в нижних слоях осадочных золовых отложениях вторичные карбонатные минеральные выделения могут покрывать ферритовые глобулы плотным слоем (рис. 2.21).

В золотвалах Назаровской ГРЭС и Красноярских ТЭЦ преимущественно формируются игольчатые формы гипса, субкристаллические агрегаты кальцита и

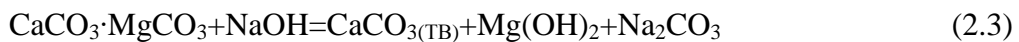


натечные железистые новообразования. В золоотвале Березовской ГРЭС, в большей степени, развиты пластинчатые и таблитчатые зерна портландита.



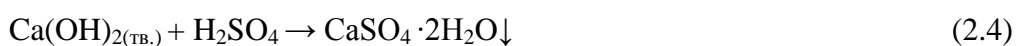
**Рис. 2.21.** Плотный слой вторичных карбонатных минеральных фаз на поверхности ферритовых глобул в нижних горизонтах золовых осадков. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

В нижних горизонтах золовых массивов происходит заметное преобразование доломита. На поверхности зерен доломита формируются каверны и микропоры, по которым минерализованные растворы проникают внутрь минерала, разрушая его целостность. Химическая реакция распада доломита выглядит следующим образом:



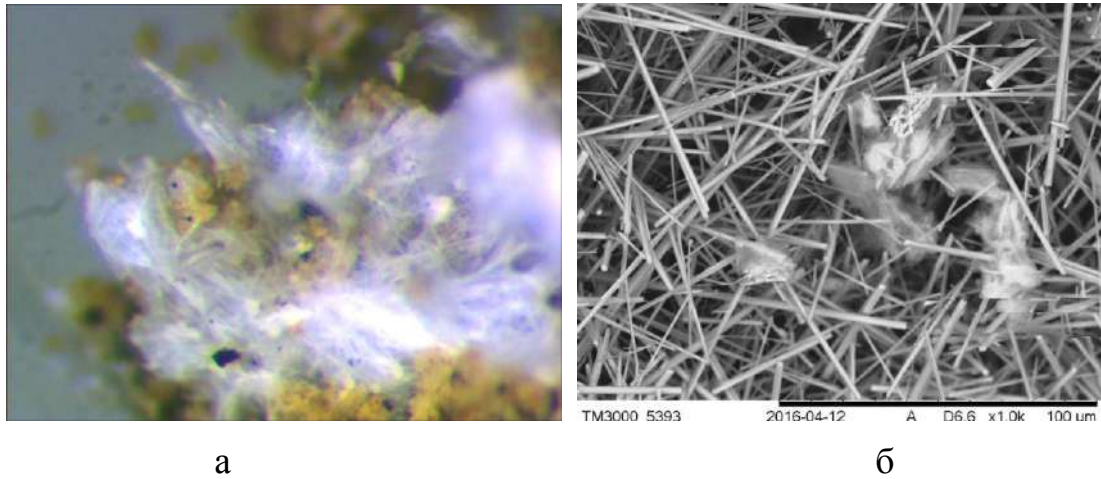
В результате реакции взаимодействия доломита с гидратом натрия образуется вторичный кальцит, выпадающий в осадок в виде рыхлых образований. Катионы  $\text{Mg}^+$  и  $\text{Na}^+$  переходят в раствор.

Гипс в техногенных осадках кристаллизуется в виде сростков, состоящих из удлиненных призм и игольчатых форм. Кристаллические выделения обычно ассоциируют с не сгоревшими угольными массами и алюмосиликатными глобулами (рис. 2.22). Появление гипса обусловлено химическими процессами преобразования серосодержащих минеральных форм зол. В результате высвобождения сера вступает в реакцию с растворенным в воде кислородом, что обуславливает появление  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , которая впоследствии переходит в серную кислоту. Серная кислота, реагируя с водными карбонатами, преобразует их в гипс:



Источником серы в золовых отложениях являются не только органические остатки угольного недожега, но и сернистый газ  $\text{SO}_2$ , заполняющий ядра пустотелых

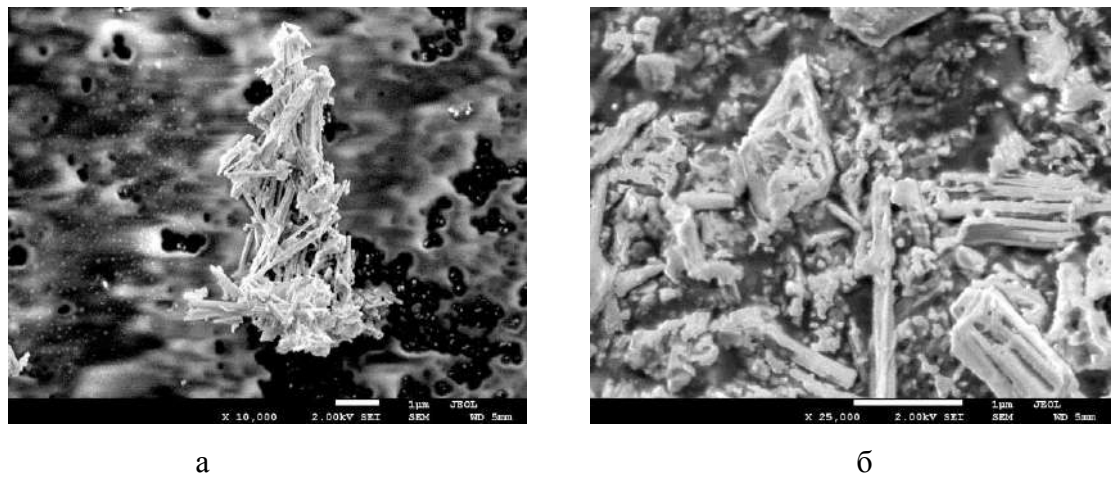
алюмосиликатных сфер. Пространственно осязаемое высвобождение серы выражено в нижних горизонтах золовых толщ. Здесь происходит разрушение пустотелых сфер и высвобождение  $SO_2$ . Идет деструкция угольного вещества, с заметным понижением содержания в нем связанной серы от 5 до 1,5 % (рис. 2.23).



**Рис.2.22.** Формы выделения гипса в золовых осадках.

**а** – бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $28,6^x$  (МБС-10).

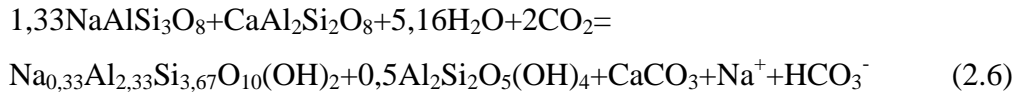
**б** – СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



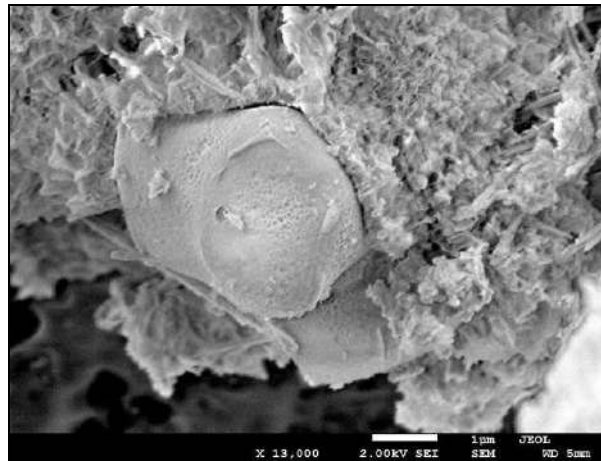
**Рис. 2.23.** Кристаллические выделения гипса, ассоциирующие с землистыми массами угольного недожега (а) и алюмосиликатными глобулами (б). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

Вторичные глинистые минералы каолинит  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , и монтмориллонит  $Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$  образуются в результате химического воздействия щелочных

минерализованных вод техногенного водоносного горизонта на полевые шпаты. Сложные изменения полевых шпатов происходят по формулам:



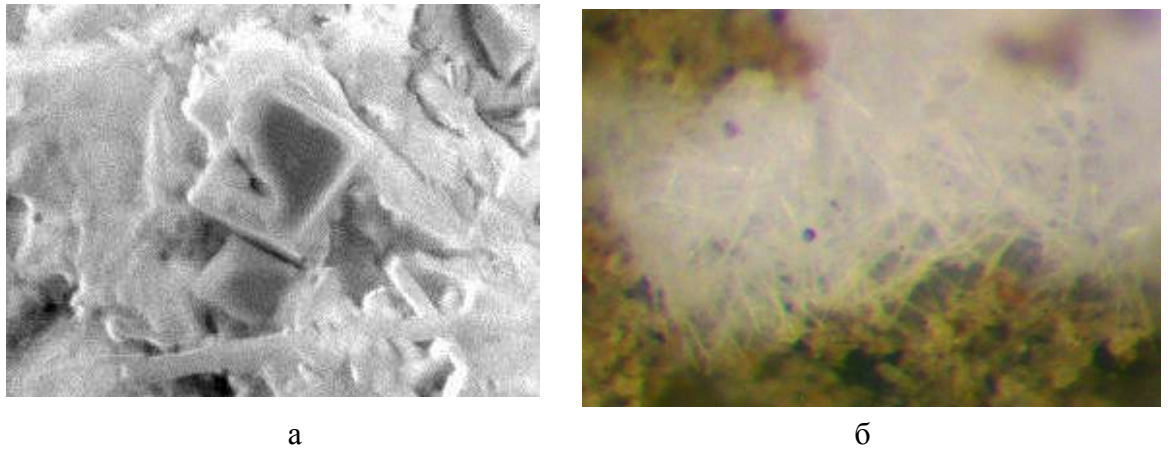
Методами электронной микроскопии отчетливо прослеживается стадийность разрушения полевых шпатов (рис. 2.24). На начальном этапе поверхность минералов покрывается мелкими порами и полостями неправильной формы. На последующих этапах щелочные растворы через поры, проникают вглубь зерен и разлагают полевые шпаты до глинистого состояния.



**Рис. 2.24.** Поверхность полевого шпата, покрытая мелкими порами и полостями неправильной формы. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

Кроме появления глинистых минералов, процесс разложения полевых шпатов сопровождается формированием вторичного кальцита и цеолитов: шабазита, натриевого и калиевого дакиардита. Пространственно цеолиты большей частью приурочены к осадкам нижних горизонтов золотых массивов, где шабазит образует агрегаты и псевдоромбододекаэдрические кристаллы по внешнему виду похожие на кубики белого цвета (рис. 2.25 а). Кроме этого встречаются агрегаты шабозита, которые в виде плотных скрытокристаллических корок покрывают зерна полевых шпатов по внешнему контуру.

Дакиардит образует игольчатые, волокнистые и радиально-лучистые кристаллы, связанные в агрегаты (рис.2.25 б).



**Рис. 2.25.** Минеральные выделения шабазита (а) и дакиардита (б) в золах.

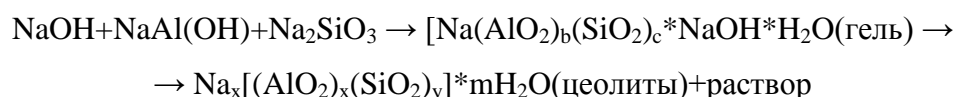
**а** – СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах. Увел. 27 000<sup>x</sup>.

**б** – бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел. 28,6<sup>x</sup> (МБС-10).

Появление цеолитов обусловлено воздействием высокощелочных техногенных вод на алюмосиликаты, каолиниты, монтмориллониты и стеклофазу. В результате взаимодействия образуется силикагель, который представляет собой смесь гидратированных алюмосиликатов. В гидрозолоотвалах, силикагель способен перекристаллизовываться в цеолиты.

Работами [112, 150] показано, что даже в сухих золах уноса стеклофаза и стекловатые образования способны свободно гидратироваться водой. Наряду с кристаллическими новообразованиями вокруг капель стекла могут появиться гелеобразные гидросиликаты и гидроалюмосиликаты. В более поздней стадии гидратации образуются призматические и игольчатые кристаллы гидросиликатов.

Как показывают исследования Брек Д [19], Най R.L. [223], Sheppard R.A. [235] в природных условиях цеолиты свободно образуются в вулканогенно-осадочных породах. Их формирование также происходит в результате воздействия воды на вулканическое стекло. В процессе гидролиза из пород вымывается натрий и калий. Щелочность водных растворов увеличивается, что ведет к росту количества растворенного кремнезема, появлению силикагеля и перекристаллизации его в цеолиты. Образование силикагеля и кристаллизация его в цеолиты осуществляется по схеме:



Как видно из представленного материала, в процессе постоянного взаимодействия минерализованных щелочных вод техногенного водоносного горизонта с золовыми отложениями, в нижних горизонтах золовых массивов создаются благоприятные условия для формирования вторичных минеральных фаз кальцита, гипса, глин и цеолитов.

Визуально проявления вторичных минеральных образований отчетливо прослеживаются на стенках карьеров, вскрывающих золовые массивы. Об этом нами отмечено ранее в разделе 2.1.1 (рис. 2.4 и рис. 2.5). Следует отметить, что широкое развитие новообразованных фаз здесь активизируются за счет прямого доступа атмосферного кислорода к открытым бортам карьеров. Гипергенез усиливает процессы вторичного преобразования и способствует появлению не только хлопьевидных, но и хорошо выраженных кристаллических форм гипса и кальцита.

Об интенсивности процессов, приводящих к образованию вторичных минералов, свидетельствует и широко проявленная кристаллизация минеральных форм внутри труб дренажных систем золоотвалов. Рисунок 2.26 дает наглядное представление о масштабности протекания этого процесса. Дренажные трубопроводы, по сути своей, являются временными



**Рис. 2.26.** Новообразованные минеральные фазы в дренажных системах золоотвала Назаровской ГРЭС (диаметр труб 700 мм).

зонами разгрузки техногенных растворов, циркулирующих в нижних слоях золовых отложений. Собирая дренаж, трубопроводы выводят его за пределы золоотвалов в специально оборудованные бассейны осветленных вод. В результате поступления в дренажную систему пересыщенных растворов, внутренние стенки труб очень часто начинают интенсивно покрываться образованиями вторичного кальцита и гипса, вплоть до полного заполнения всего внутритрубного пространства.

## 2.2. Вещественный состав лежалых хвостов из хвостохранилищ золотоизвлекающих фабрик

### 2.2.1. Литологический состав

Лежалые хвосты золотоизвлекающих фабрик представляют собой песчано-пылеватые отложения. При приближении от пляжа к зоне пруда отстойника обломки и зерна минералов приобретают тонкие и илистые размеры. Уложенные в хвостохранилища техногенные осадки залегают горизонтально либо с незначительным уклоном в сторону пруда отстойника осветленных вод.

Гранулометрический состав хвостов характеризуется присутствием зерен размером от 0,005 мм до 2,0 мм и выше. Результаты ситового анализа приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 Гранулометрический состав лежалых хвостов

| Наименование классов, мм | Вес класса, г   | Выход класса, % | Вес класса, г | Выход класса, % |
|--------------------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|
| Наименование классов, мм | Артемовская ЗИФ |                 | Советская ЗИФ |                 |
| >2,5мм                   | 12,18           | 1,25            | 52,95         | 6,08            |
| +2,5-1,0мм               | 7,51            | 0,771           | 17,71         | 2,03            |
| +1,0-0,5 мм              | 8,02            | 0,823           | 121,6         | 13,95           |
| +0,5-0,25 мм             | 78,92           | 8,1             | 49,95         | 5,73            |
| +0,25-0,1мм              | 186,97          | 19,19           | 60,1          | 6,90            |
| +0,1-0,05 мм             | 554,87          | 56,95           | 140,2         | 16,09           |
| +0,05-0,01 мм            | 125,88          | 12,92           | 429           | 49,22           |
| Итого                    | 974,35          | 100,0           | 871,51        | 100             |

Гранулометрические параметры осадков в хвостохранилищах Артемовской и Советской ЗИФ близки по основным классам крупности. Доля мелких классов, менее 0,1

мм, составляет 69,8 % и 65,3 %, средних классов 1,0 – 0,1 мм – 28,1 % и 26,5 % соответственно. Такое распределение свидетельствует о песчанно-илистом составе лежалых хвостов.

При приближении к границам прудов отстойников минеральные зерна приобретают более окатанную форму. Основная масса хвостов постепенно становится более тонкой, с размерами зерен менее 0,05 мм, содержание которых достигает 93 %.

Хвосты из пляжной зоны имеют пористость 52,43 – 58,32 %, плотность грунта 1,5 – 1,7 г/см<sup>3</sup>, коэффициент фильтрации 0,000031 – 0,00004 см/сек. В зоне пруда отстойника физико-механические параметры осадков изменяются. Плотность грунта увеличивается до 2,1 – 2,3 г/см<sup>3</sup>, показатель пористости понижается до 35,4 -39,2 %, коэффициент фильтрации уменьшается до 0,000005 см/сек (табл. 2.12).

Таблица 2.12 Основные фильтрационные показатели лежалых хвостов



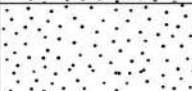

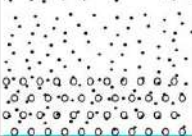

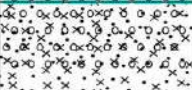

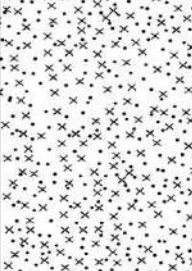

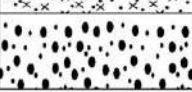

| Физико-механические параметры       | Артемовская ЗИФ |                | Советская ЗИФ |                |
|-------------------------------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|
|                                     | Пляжная зона    | Пруд отстойник | Пляжная зона  | Пруд отстойник |
| Пористость, %                       | 58,32           | 35,4           | 52,43         | 39,2           |
| Плотность грунта, г/см <sup>3</sup> | 1,5             | 2,3            | 1,7           | 2,1            |
| Коэффициент фильтрации, см/сек      | 0,000031        | 0,000005       | 0,00004       | 0,000006       |

Визуально по керну буровых скважин установлено, что разрезы техногенных массивов Артемовской и Советской ЗИФ представлены двумя типами грунтов (рис. 2.27 и рис. 2.28).

Верхний горизонт лежалых хвостов Артемовской ЗИФ сложен кварцевыми песками серого и бурого цвета с примесью гидрослюда, хлорита, а также зерен и обломков первичных сульфидов, суммарная доля которых достигает 30 %. Обращает на себя внимание появление сульфатных высолов на дневной поверхности песков. Характерной особенностью является обильное разнообразие их цветовой гаммы, в которой преобладают молочные, светло-серые, желтые и коричневые оттенки. Реже отмечаются образования с доминированием болотных и темно-синих тонов. Кроме цветового разнообразия, сульфатные минеральные фазы характеризуются широким диапазоном гранулометрических разностей от долей миллиметра до единичных миллиметровых величин, а также конфигурацией выделений от кристаллических и



дендритовидных до натечных форм. На глубине 2,0 м от дневной поверхности и ниже хвосты находятся в обводненном состоянии. Мощность горизонта 2,1 м.

| Лежалые хвосты   | Глубина | Литологическая колонка                                                              | Литологический состав хвостов                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                      |
|------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Верхний горизонт | 0,0 м   |    | Кварцевые пески коричневого цвета с примесью слюды и хлорита, содержащие до 30 % окисленных зерен сульфидных минералов. По поверхности техногенных осадков распространены выцветы сульфатных растворов                                                                                                       |   |
|                  | 0,8 м   |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |   |
|                  | 1,2 м   |    | Тонкозернистые кварцевые пески серого цвета с прослоями бурых илов слюдяного и хлоритового состав, осадки обогащенные сульфидами до 30 %. В основании горизонта в осадках в большом количестве развиты полости округлой формы, размером 0,3-0,9 мм заполненные сероводородом                                 |   |
| Нижний горизонт  | 2,1 м   |    | Уровень залегания техногенного водоносного горизонта                                                                                                                                                                                                                                                         |   |
|                  | 4,7 м   |   | Тонкозернистые кварцевые пески серого цвета с прослоями бурых илов слюдяного и хлоритового состав, содержание до 40 -45 % сульфидов, значительная часть которых существенно окислена и разложена до вторичных бурых землистых масс. Повсеместно отмечается присутствие сульфатных желто-бурых натечных форм. |   |
|                  | 5,1 м   |  | Тонкозернистые кварцевые пески, сцементированные сульфатной глинисто-железистой массой, вмещающие бурые землистые образования вторичных железистых минеральных форм                                                                                                                                          |  |

**Рис. 2.27.** Литологическая колонка лежалых хвостов из хвостохранилища Артемовской ЗИФ.

Нижний горизонт представлен тонкозернистыми кварцевыми песками серого цвета с прослоями бурых илов гидрослюдистого и хлоритового состава. Техногенные отложения обогащены сульфидами, содержание которых достигает 40 – 45 %. Главными сульфидными минералами являются: пирит, пирротин, халькопирит. Размер минеральных зерен обычно составляет от 0,2 до 0,5 мм. Характерной особенностью нижней части техногенного массива является окисление сульфидных минералов от появления на их поверхности пленок гидроксидов железа, до превращения зерен в гематитизированные бурые землистые образования. Повсеместно отмечается присутствие желто-бурых натечных форм сульфатов железа. В основании массива выделяются прослои, практически полностью состоящие из бурых землистых образований гидроксидов железа. Обращает на себя внимание наличие в техногенном массиве сферовидных полостей, заполненных газом с характерным запахом сероводорода. Мощность горизонта изменяется от 3,0 до 4,1 м.

В верхней части техногенного массива лежалых хвостов Советской ЗИФ развиты тонкозернистые пески серого цвета, преимущественно кварц-хлорит-серицитового состава, содержащие отдельные зерна сульфидов. Характерной особенностью является наличие слабо выраженных процессов окисления рудного вещества. Мощность горизонта составила 0,9 м. В интервале от 0,9 м до 5 м кварц-хлорит-серицитовые лежалые хвосты содержат прослой бурых песков, мощностью до 1 м, обогащенные сульфидами. В интервале 5 – 7 м, в грунтах развиты заполненные сероводородом сферические полости размером от 0,3 см до 1,2 см. На глубине 7 м и ниже осадки обводнены.

| Лежалые хвосты   | Глубина      | Литологическая колонка | Литологический состав хвостов                                                                                                                                                                                                                                                     |  |
|------------------|--------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Верхний горизонт | 0 м<br>0,9 м |                        | Тонкозернистые пески зеленовато-болотного цвета кварц-хлорит-серицитового состава                                                                                                                                                                                                 |  |
|                  | 5,0 м        |                        | Тонкозернистые пески и илы зеленовато-болотного цвета, кварц-хлорит-серицитового состава с прослоями бурых песков, обогащенные сульфидами до 10 %.                                                                                                                                |  |
|                  |              |                        | Тонкозернистые пески и илы кварц-хлорит-серицитового состава, характеризующиеся наличием большого количества полостей округлой формы размером от 0,3 см до 1,2 см, заполненных сероводородом                                                                                      |  |
| Нижний горизонт  | 7,0 м        |                        | Уровень залегания техногенного водоносного горизонта                                                                                                                                                                                                                              |  |
|                  | 14,0 м       |                        | Тонкозернистые пески и илы зеленовато-болотного цвета кварц-хлорит-серицитового состава обогащенные до 25 % в разной степени разложившимися сульфидами. Выделяются маломощные < 1,0 м прослои и линзы осадков бурого цвета содержащие значительное количество гидроксидов железа. |  |
|                  |              |                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |
|                  |              |                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |
|                  | 15,5 м       |                        | Тонкозернистые пески кварц-хлорит-серицитового состава, сцементированные сульфатной, глинисто-железистой массой, вмещающей бурые землистые образования гидроксидов железа                                                                                                         |  |

Рис. 2.28. Литологическая колонка лежалых хвостов из хвостохранилища Советской ЗИФ.

В массиве хвостов, ниже 7 м и до основания развиты горизонты, обогащенные сульфидными минералами, среди которых в разной степени преобладают вторично измененные зерна пиритов и арсенопиритов. В ряде случаев сульфидные минералы полностью замещены гидроксидами железа бурого цвета. В основании техногенного массива присутствует маломощный горизонт 1 – 1,5 м песков кварц-хлорит-серицитового состава, содержащий бурые, желто-бурые землистые образования гидрогетита, а также светло-бурые натечные формы сульфатных и сульфоарсенатных минералов железа.

Приведенные выше данные показывают, что осадки, слагающие техногенные массивы в хвостохранилищах ЗИФ, по гранулометрическому составу и физическим свойствам весьма близки. В минеральном комплексе преобладает кварц. В подчиненном количестве присутствуют хлорит, серицит, слюды и гидрослюды. По латерали хвостохранилищ, от пляжной зоны к пруду отстойнику, наблюдается постепенная смена размера частиц от песчаных до пылеватых и иловых фракций, что сопровождается изменением пористости и коэффициента фильтрации грунтов. В вертикальном разрезе техногенных отложений выделяются два горизонта, различающиеся между собой по степени вторичного преобразования сульфидных минералов. В нижнем горизонте сульфиды существенно изменены. В ряде случаев сульфиды полностью разложены, с появлением гидроксидов железа и новообразованных сульфатных и сульфоарсенатных коллоидных форм. Границей раздела верхнего и нижнего горизонтов служит кровля техногенного водоносного горизонта.

### 2.1.2. Химический состав

В химическом составе лежалых хвостов преобладают оксиды кремния ( $\text{SiO}_2$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В подчиненном количестве присутствуют оксиды кальция ( $\text{CaO}$ ), магния ( $\text{MgO}$ ), калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ) и натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Кроме этого установлено высокое содержание серы, которая встречается в сульфатной, окисленной и элементарной форме. По генетическим особенностям химические компоненты группируются в литофильные и рудообразующие. Концентрация литофильных компонентов в отложениях хвостохранилища Артемовской ЗИФ 60,12 %, рудообразующих 40,18 %. В осадках хвостохранилища Советской ЗИФ литофильные компоненты присутствуют на уровне 52,2 %, рудообразующие 47,8 %.

Характеристика химического состава лежалых хвостов приведена в таблице 2.13. Среди литофильных соединений доминируют оксид кремния от 39,38 до 46,3 % и оксид алюминия от 5,84 до 11,9 % (рис. 2.29). Уровень остальных литофильных компонентов менее 15 %. Оксид магния и оксид кальция в сумме не более 14 %. Суммарное содержание оксида натрия и оксида калия около 2 %. Из рудообразующих в техногенных отложениях преобладает оксид железа, концентрация которого находится в диапазоне от 20,9 до 27,98 %.

Взаимоотношения основных окислов отражены на трех компонентной диаграмме (рис. 2.30). При построении диаграммы их сумма приведена к 100 %. Фигуративные точки на диаграмме образуют два поля. Поле 1 включает в себя суммы компонентов, принадлежащих хвостам Советской ЗИФ. Расположение показателей приурочено к зоне кремнистых образований. Поле 2 характеризует осадки Артемовской ЗИФ, особенностью

которых является повышенное содержание карбонатной составляющей  $\text{CaO}+\text{MgO}$ , что позволяет отнести их к группе кремнисто-карбонатного состава.

Для идентификации генетических связей лежалых хвостов ЗИФ по методике [158] построена диаграмма (рис. 2.31), учитывающая взаимоотношения основных химических показателей:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . В поле диаграммы четко просматривается основной корреляционный эллипс, свидетельствующий о высокой степени сопряженности рассматриваемых параметров.

Таблица 2.13 Химический состав лежалых хвостов из хвостохранилищ, %

| Компоненты                      | Артемовской ЗИФ |            | Советской ЗИФ |            |
|---------------------------------|-----------------|------------|---------------|------------|
|                                 | Скважина 5      | Скважина 6 | Скважина 4    | Скважина 5 |
| $\text{SiO}_2$                  | 39,38           | 41,96      | 45,9          | 46,3       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$         | 27,98           | 22,49      | 21,3          | 20,9       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$         | 5,84            | 7,57       | 10,1          | 11,9       |
| $\text{CaO}$                    | 6,88            | 8,75       | 0,48          | 1,31       |
| $\text{MgO}$                    | 3,19            | 4,89       | 1,1           | 0,95       |
| $\text{Na}_2\text{O}$           | 1,09            | 1,19       | -             | -          |
| $\text{K}_2\text{O}$            | 0,76            | 1,04       | 1,48          | 1,7        |
| $\text{Fe}_{\text{общ.}}$       | 23,0            | 18,3       | 23,56         | 21,42      |
| $\text{Fe}_{\text{ок.}}$        | 18,1            | 14,1       | 6,26          | 7,5        |
| $\text{Fe}_{\text{s.}}$         | 4,90            | 4,2        | 17,3          | 15,16      |
| $\text{S}_{\text{общ.}}$        | 12,2            | 7,81       | 16,14         | 14,32      |
| $\text{S}_{\text{сульф}}$       | 3,91            | 2,8        | 14,30         | 11,91      |
| $\text{S}_{\text{ок.}}$         | 7,08            | 5,1        | 0,34          | 1,3        |
| $\text{S}_{\text{элемент.}}$    | -               | -          | 1,50          | 1,11       |
| $\text{AS}_{\text{общий}}$      | -               | -          | 7,79          | 6,53       |
| $\text{AS}_{\text{окисленный}}$ | -               | -          | 2,75          | 1,95       |
| $\text{AS}_{\text{сульфидный}}$ | -               | -          | 5,04          | 4,03       |

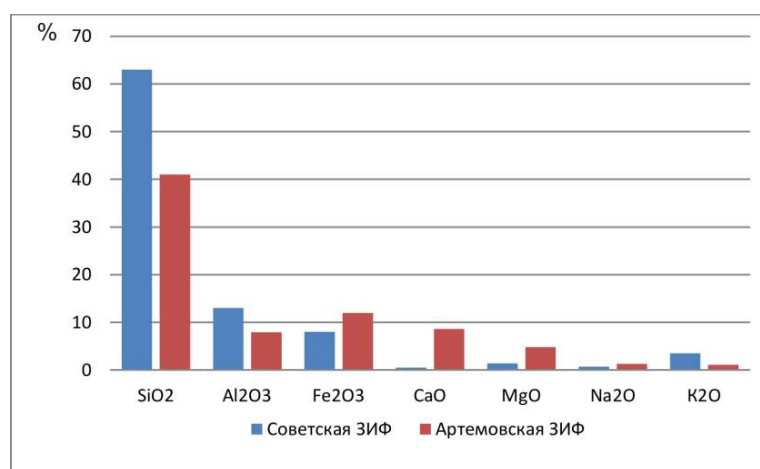
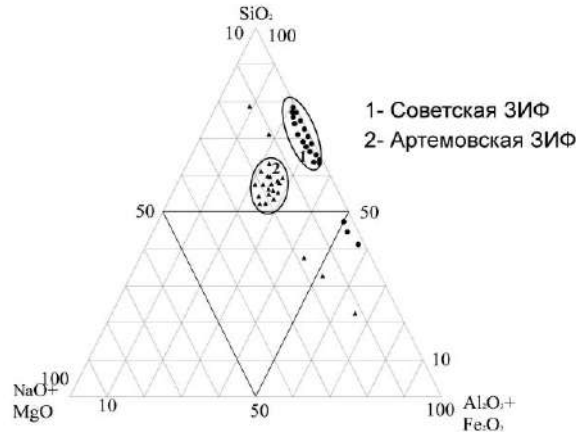
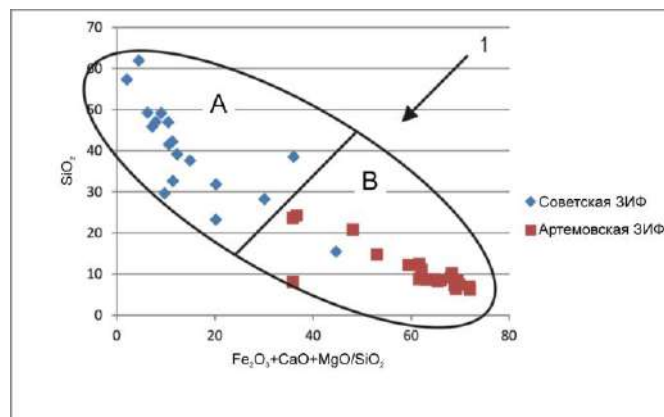


Рис. 2.29. Соотношение химических компонентов слагающих лежалые хвосты в хвостохранилищах ЗИФ.

Обращает на себя внимание сосредоточение фигуративных точек внутри эллипса. Достаточно отчетливо выделяются две группы. К группе А относятся хвосты Советской ЗИФ, характеризующиеся высоким содержанием кремнезема. В группу В входят хвосты Артемовской ЗИФ с более высоким содержанием оксидов железа.



**Рис. 2.30.** Диаграмма суммарного химического состав лежалых хвостов ЗИФ.



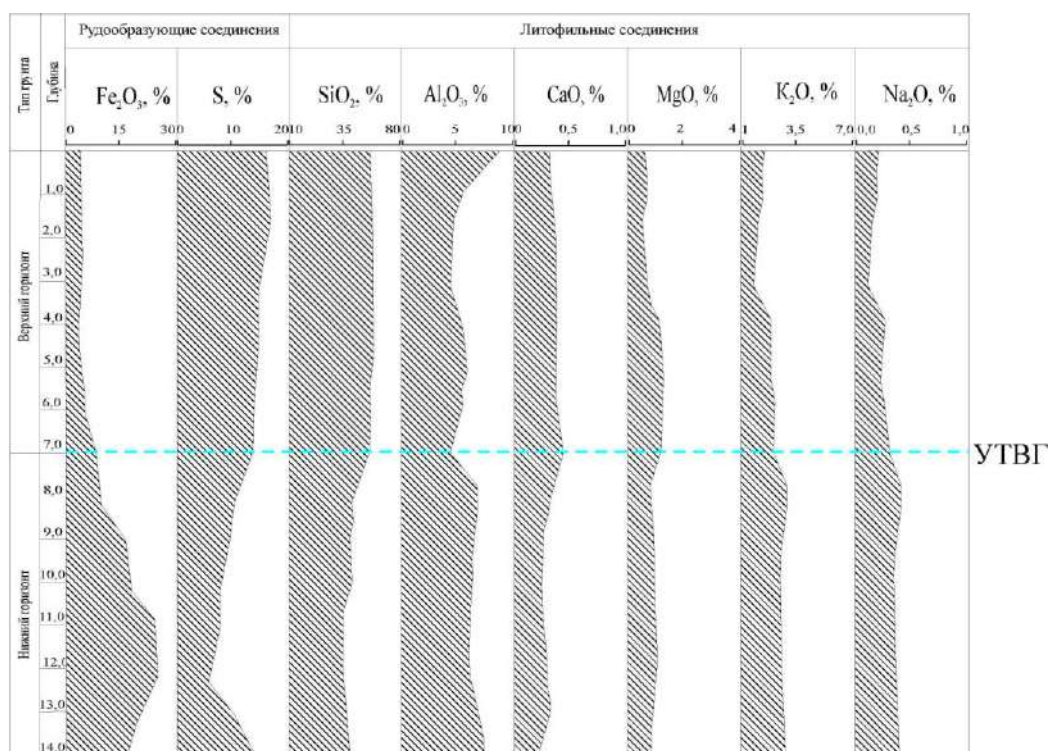
**Рис. 2.31.** Генетический график валового состава лежалых хвостов ЗИФ.

1-основной корреляционный эллипс; **А** – Советская ЗИФ; **В** – Артемовская ЗИФ.

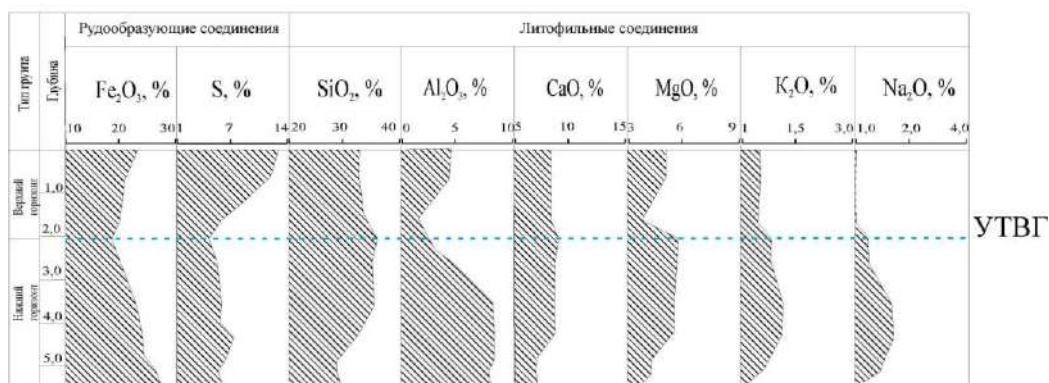
Различия в составе хвостов объясняются свойствами первичных руд, перерабатываемых на золото извлекающих фабриках Восточной Сибири. Исходным материалом для Артемовской ЗИФ являются руды Константиновского и Ольховского месторождений, формационный тип которых относится к золото-кварц-сульфидному. Месторождениями для Советской ЗИФ служат Советское и Эльдорадо, руды которых принадлежат к малосульфидной-золото-кварцевой формации.

По химическому составу в вертикальном разрезе массива лежалых хвостов четко выделяется два горизонта. Основным отличительным признаком является показатель уровня концентрации оксида железа (рис. 2.32).

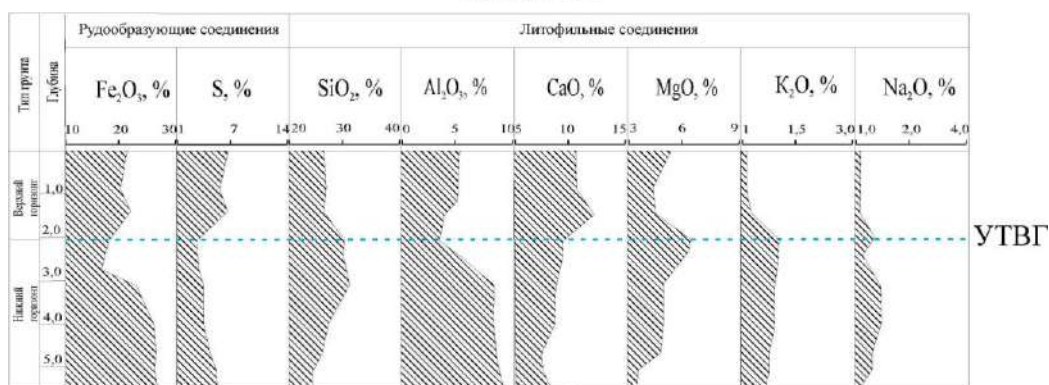




а



Скважина 5



Скважина 7

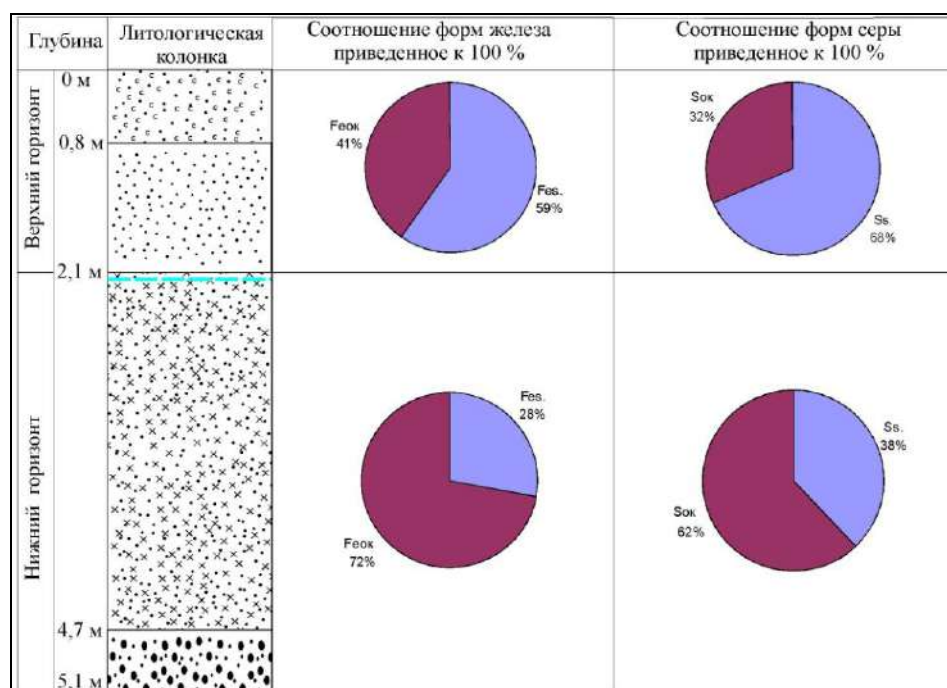
б

**Рис. 2.32.** Распределение основных компонентов в массивах лежалых хвостов Советской (а) и Артемовской (б) ЗИФ.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта

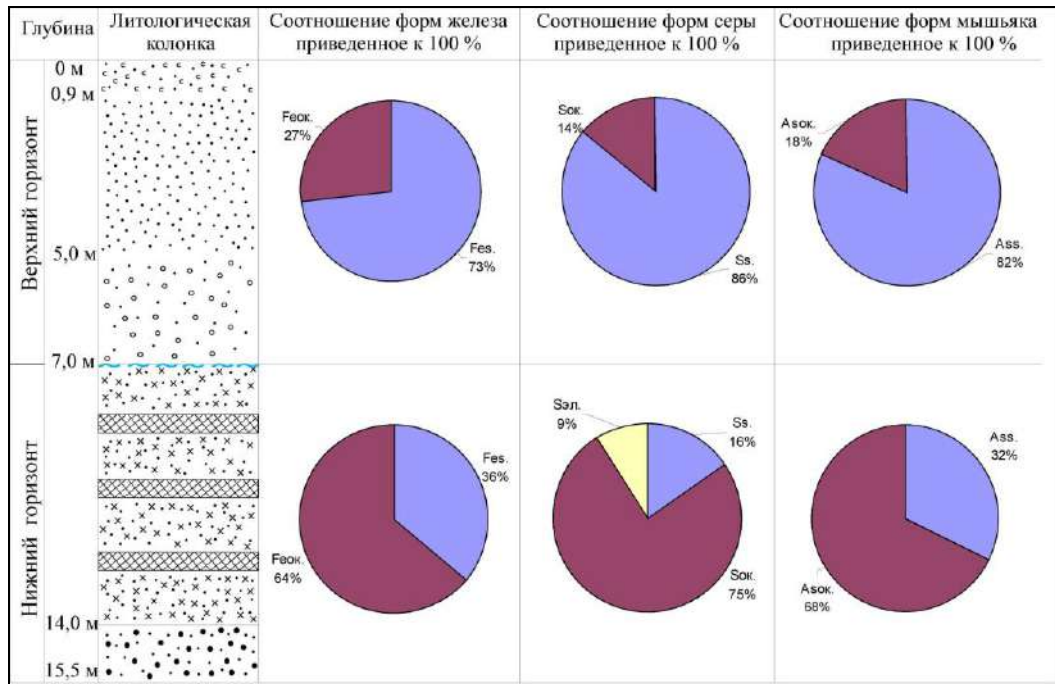
В верхнем горизонте содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  практически не превышает 20 %, в нижнем увеличивается до 30 %. Различия в составе лежалых хвостов проявляется и в концентрациях главных рудообразующих элементов: железа, мышьяка, серы (рис. 2.33 и 2.34). Особенно показательное увеличение доли окисленного железа, мышьяка и серы в нижних горизонтах массива техногенных отложений, при уменьшении доли их сульфидных форм.

Распределение оксидов основных литофильных ингредиентов по разрезу массива лежалых хвостов относительно равномерное. В верхних горизонтах осадочных толщ концентрация оксида кремния меняется незначительно, преимущественно составляет от 30 до 33 %, оксида магния от 4,5 до 5,5 %, оксида натрия и калия от 1,2 до 1,5 %. В нижних горизонтах концентрация оксида кремния может несущественно возрасти до 35 – 37 %. В свою очередь снижается концентрация щелочных соединений: оксида кальция, оксида магния, оксида натрия и оксида калия.



**Рис. 2.33.** Соотношение рудообразующих компонентов в массиве лежалых хвостов Артемовской ЗИФ (условные обозначения на рис. 2.28).

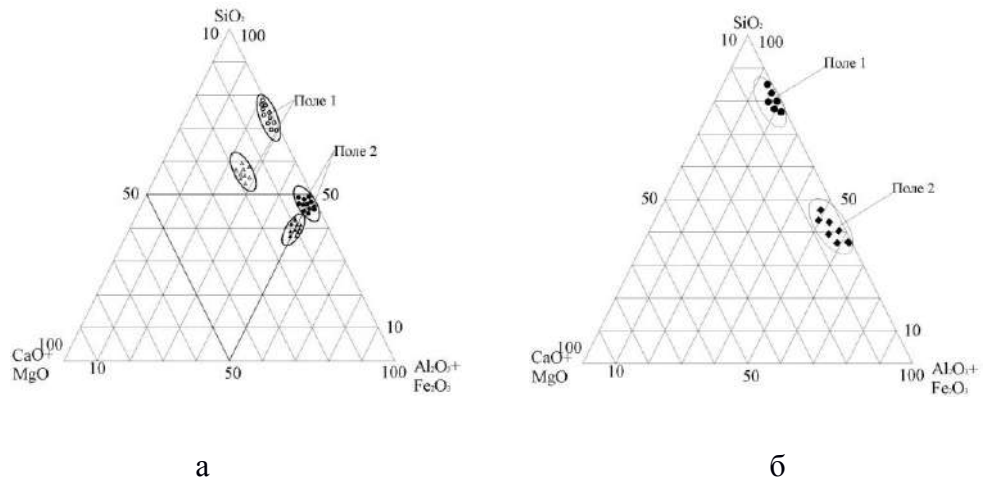




**Рис. 2.34.** Соотношение рудообразующих компонентов в массиве лежалых хвостов Советской ЗИФ (условные обозначения на рис. 2.28).

Заметным отличием содержания в разрезе техногенных осадков обладает оксид алюминия. В верхних горизонтах его концентрации редко превышают 5 %, в нижних горизонтах они увеличиваются почти в два раза, достигая 10,5 %. Уровень неоднородности химического состава лежалых хвостов в вертикальном разрезе наглядно подчеркивается распределением фигуративных точек на трех компонентной диаграмме. Сопряженности точек, фиксирующих концентрации основных оксидов, образуют два поля (рис. 2.35). Поле 1 кремнистого типа сформировано показателями химического состава осадков из верхних горизонтов техногенных массивов. Поле 2 кремнисто-железистого типа образовано химическими компонентами лежалых хвостов из нижних горизонтов осадочных толщ.

Кроме основных химических показателей в составе лежалых хвостов как Артемовской ЗИФ, так и Советской ЗИФ установлено постоянное присутствие следующих микроэлементов: Ag, Au, As, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn.



**Рис. 2.35.** Диаграмма химического состава лежалых хвостов в вертикальном разрезе хвостохранилищ.

**а** – Артемовская ЗИФ; **б** – Советская ЗИФ

В таблицах 2.14 и 2.15 представлены среднее ( $\bar{X}$ ), максимальное (Max) и минимальное (Min) содержание элементов. Максимальные концентрации, находящиеся в пределах 0,1 – 1 %, характерны для мышьяка, меди, марганца, титана. Значения от 0,01 до 0,1% присущи бария, кобальту, свинцу, ванадию, цинку. В интервале от 0,001 до 0,01 % присутствуют литий, хром, никель. Содержания благородных металлов серебра и золота колеблются от 0,0001 до 0,001 %.

По данным спектрального атомно-эмиссионного анализа построены диаграммы, характеризующие распределение химических элементов по вертикальным разрезам лежалых хвостов. По уровню концентрации As, Ba, Co, Ni, Cu, Mn, Pb, Zn в техногенных толщах четко выделяются два горизонта (рис. 2.36).

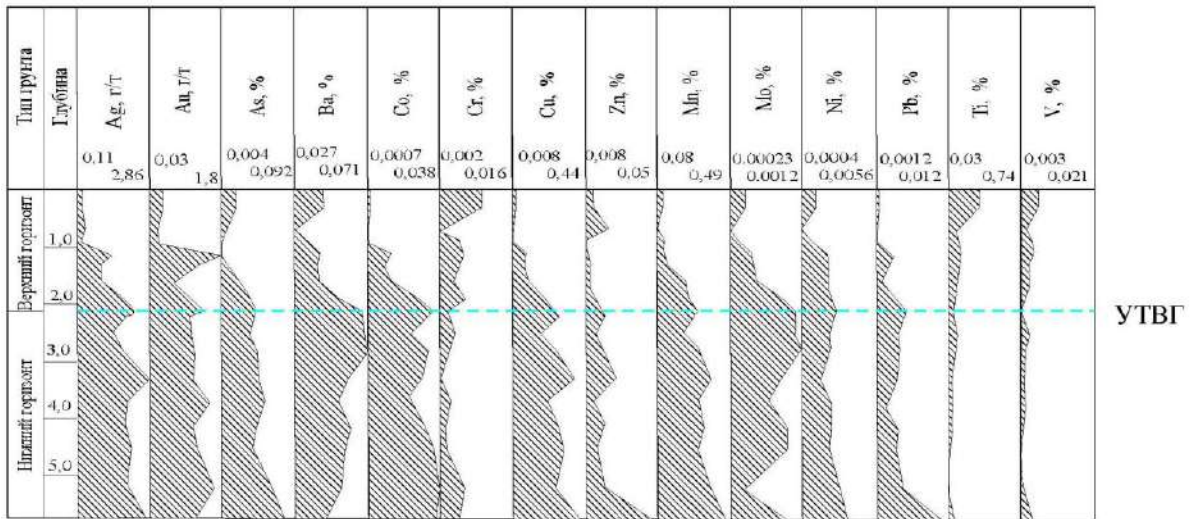
В хвостохранилище Артемовской ЗИФ в верхнем горизонте концентрация мышьяка составляет 40 мг/кг, бария 270 мг/кг, кобальта 18 мг/кг, меди от 80 до 130 мг/кг, цинка 80 мг/кг, марганца 800 мг/кг, никеля 16 мг/кг, свинца 9 мг/кг. В нижнем горизонте концентрации этих элементов увеличиваются в несколько раз.

Таблица 2.14 Содержание элементов в лежалых хвостах Артемовской ЗИФ %, Ag, Au г/т;

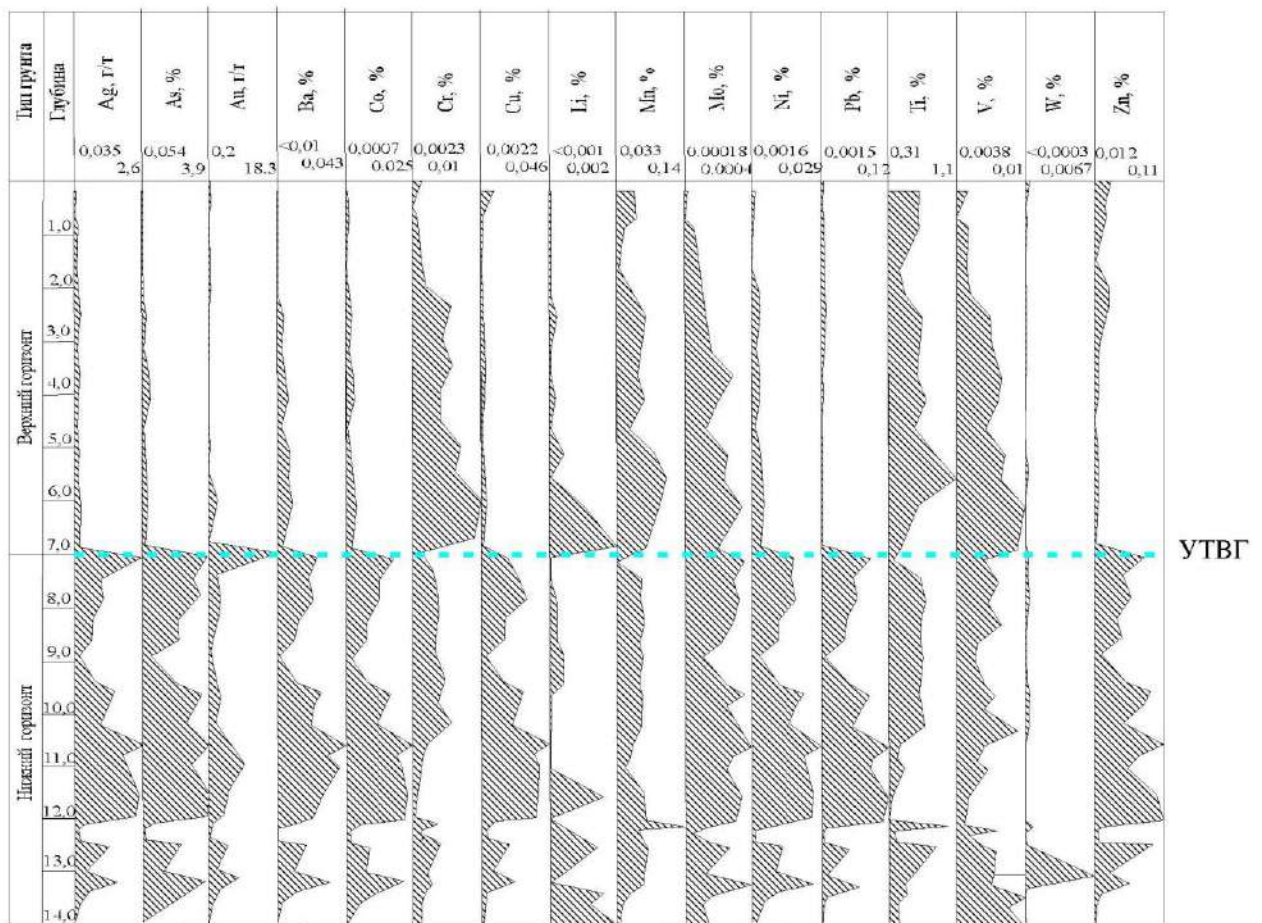
|                          | Ag   | Au   | As     | Ba     | Co      | Cr     | Cu     | Li     | Mn     | Mo       | Ni      | Pb      | Sr     | Ti    | V      | Zn     |
|--------------------------|------|------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|----------|---------|---------|--------|-------|--------|--------|
| Скважина № 1             |      |      |        |        |         |        |        |        |        |          |         |         |        |       |        |        |
| Min                      | 0,23 | 0,17 | 0,0043 | 0,034  | 0,0018  | 0,0019 | 0,013  | 0,0016 | 0,08   | 0,0003   | 0,002   | 0,0009  | 0,01   | 0,03  | 0,0021 | 0,0083 |
| Max                      | 2,74 | 2,25 | 0,076  | 0,076  | 0,047   | 0,016  | 0,3    | 0,0028 | 0,43   | 0,0012   | 0,0043  | 0,014   | 0,04   | 0,69  | 0,015  | 0,034  |
| X                        | 1,54 | 0,98 | 0,037  | 0,052  | 0,024   | 0,0074 | 0,15   | 0,0021 | 0,25   | 0,0006   | 0,0029  | 0,0051  | 0,022  | 0,23  | 0,0067 | 0,018  |
| Скважина № 2             |      |      |        |        |         |        |        |        |        |          |         |         |        |       |        |        |
| Min                      | 0,57 | 0,78 | 0,015  | 0,037  | 0,0027  | 0,0038 | 0,034  | 0,0012 | 0,11   | 0,00034  | 0,0012  | 0,0021  | 0,01   | 0,09  | 0,0036 | 0,0073 |
| Max                      | 2,50 | 2,94 | 0,1    | 0,071  | 0,031   | 0,0089 | 0,31   | 0,005  | 0,37   | 0,00081  | 0,0074  | 0,0064  | 0,02   | 0,65  | 0,018  | 0,055  |
| X                        | 1,27 | 1,98 | 0,055  | 0,057  | 0,0099  | 0,0062 | 0,15   | 0,0025 | 0,21   | 0,000524 | 0,0033  | 0,0035  | 0,014  | 0,24  | 0,0085 | 0,023  |
| Скважина № 3             |      |      |        |        |         |        |        |        |        |          |         |         |        |       |        |        |
| Min                      | 0,26 | 0,21 | 0,0053 | 0,034  | 0,0018  | 0,0019 | 0,013  | 0,0016 | 0,08   | 0,00029  | 0,002   | 0,00093 | 0,01   | 0,03  | 0,0021 | 0,0083 |
| Max                      | 2,86 | 1,81 | 0,076  | 0,076  | 0,047   | 0,016  | 0,31   | 0,0028 | 0,43   | 0,0012   | 0,0043  | 0,014   | 0,04   | 0,69  | 0,015  | 0,034  |
| X                        | 1,62 | 1,07 | 0,037  | 0,0525 | 0,02439 | 0,0074 | 0,151  | 0,0026 | 0,25   | 0,00061  | 0,0029  | 0,0051  | 0,022  | 0,23  | 0,0067 | 0,017  |
| Скважина № 5             |      |      |        |        |         |        |        |        |        |          |         |         |        |       |        |        |
| Min                      | 0,25 | 0,28 | 0,006  | 0,009  | 0,029   | 0,0011 | 0,0023 | 0,013  | 0,0014 | 0,07     | 0,00025 | 0,00076 | 0,0006 | 0,01  | 0,11   | 0,0028 |
| Max                      | 1,25 | 1,01 | 0,05   | 0,07   | 0,082   | 0,02   | 0,0071 | 0,17   | 0,0021 | 0,22     | 0,00085 | 0,0044  | 0,0043 | 0,03  | 0,46   | 0,011  |
| X                        | 0,57 | 0,58 | 0,026  | 0,028  | 0,043   | 0,0058 | 0,004  | 0,064  | 0,0017 | 0,11     | 0,00042 | 0,0019  | 0,0028 | 0,014 | 0,23   | 0,005  |
| Скважина № 6             |      |      |        |        |         |        |        |        |        |          |         |         |        |       |        |        |
| Min                      | 0,24 | 0,23 | 0,01   | 0,029  | 0,0011  | 0,0028 | 0,0096 | -      | 0,09   | 0,0002   | 0,00083 | 0,00056 | 0,011  | 0,12  | 0,003  | 0,0034 |
| Max                      | 1,58 | 2,13 | 0,11   | 0,084  | 0,028   | 0,0054 | 0,25   | -      | 0,16   | 0,0008   | 0,0025  | 0,0046  | 0,018  | 0,26  | 0,0057 | 0,015  |
| X                        | 0,57 | 0,73 | 0,028  | 0,041  | 0,0051  | 0,0037 | 0,05   | -      | 0,11   | 0,0004   | 0,0013  | 0,0014  | 0,015  | 0,17  | 0,0041 | 0,0084 |
| Скважина № 7             |      |      |        |        |         |        |        |        |        |          |         |         |        |       |        |        |
| Min                      | 0,34 | 0,41 | 0,01   | 0,029  | 0,0011  | 0,0028 | 0,0096 | -      | 0,09   | 0,0003   | 0,00083 | 0,00056 | 0,011  | 0,12  | 0,003  | 0,0034 |
| Max                      | 2,50 | 2,24 | 0,11   | 0,084  | 0,028   | 0,0054 | 0,25   | -      | 0,16   | 0,0009   | 0,0025  | 0,0046  | 0,018  | 0,26  | 0,0057 | 0,015  |
| X                        | 0,91 | 1,05 | 0,026  | 0,041  | 0,0051  | 0,0037 | 0,05   | -      | 0,11   | 0,0005   | 0,0014  | 0,00139 | 0,015  | 0,17  | 0,0041 | 0,0084 |
| Всего по хвостохранилищу |      |      |        |        |         |        |        |        |        |          |         |         |        |       |        |        |
| Min                      | 0,23 | 0,17 | 0,0043 | 0,0096 | 0,0011  | 0,0011 | 0,0023 | 0,0012 | 0,0014 | 0,0002   | 0,0003  | 0,0006  | 0,0006 | 0,01  | 0,0021 | 0,0028 |
| Max                      | 2,86 | 2,94 | 0,11   | 0,084  | 0,082   | 0,02   | 0,31   | 0,17   | 0,43   | 0,22     | 0,0074  | 0,014   | 0,04   | 0,69  | 0,46   | 0,055  |
| X                        | 1,08 | 1,07 | 0,034  | 0,044  | 0,018   | 0,0057 | 0,09   | 0,012  | 0,15   | 0,018    | 0,0021  | 0,0031  | 0,015  | 0,17  | 0,043  | 0,014  |

Таблица 2.15 Содержание элементов в лежалых хвостах Советской ЗИФ %, Ag, Au г/т;

|                                     | Ag    | Au    | As    | B     | Ba    | Co     | Cr      | Cu     | Mn     | Mo      | Ni      | Pb     | Sb     | Ti    | V      | W      | Zn     |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Скважина № 2                        |       |       |       |       |       |        |         |        |        |         |         |        |        |       |        |        |        |
| Мин                                 | 0,26  | 0,08  | 0,04  | 0,01  | 0,01  | 0,0008 | 0,0015  | 0,0016 | 0,02   | 0,0001  | 0,0012  | 0,0009 | 0,0020 | 0,22  | 0,001  | 0,001  | 0,01   |
| Макс                                | 0,64  | 1,70  | 0,97  | 0,03  | 0,02  | 0,0043 | 0,006   | 0,007  | 0,37   | 0,0002  | 0,0056  | 0,015  | 0,1    | 0,69  | 0,01   | 0,07   | 0,02   |
| Х                                   | 0,42  | 0,41  | 0,25  | 0,02  | 0,01  | 0,0018 | 0,0030  | 0,0032 | 0,08   | 0,0002  | 0,0027  | 0,0049 | 0,0219 | 0,41  | 0,01   | 0,02   | 0,01   |
| Скважина № 3                        |       |       |       |       |       |        |         |        |        |         |         |        |        |       |        |        |        |
| Мин                                 | 0,28  | 0,086 | 0,02  | 0,02  | -     | 0,0003 | 0,0012  | 0,0012 | 0,0160 | 0,0001  | 0,0006  | 0,0028 | 0,0020 | 0,071 | 0,0033 | 0,0003 | 0,0078 |
| Макс                                | 0,649 | 1,07  | 0,45  | 0,04  | -     | 0,002  | 0,005   | 0,004  | 0,110  | 0,0002  | 0,003   | 0,02   | 0,12   | 0,35  | 0,01   | 0,08   | 0,02   |
| Х                                   | 0,30  | 0,39  | 0,15  | 0,03  | -     | 0,001  | 0,003   | 0,002  | 0,040  | 0,0002  | 0,002   | 0,01   | 0,02   | 0,17  | 0,01   | 0,01   | 0,01   |
| Скважина № 4                        |       |       |       |       |       |        |         |        |        |         |         |        |        |       |        |        |        |
| Мин                                 | 0,21  | 0,10  | 0,037 | 0,01  | 0,01  | 0,0003 | 0,0019  | 0,002  | 0,015  | 0,00024 | 0,00086 | 0,0015 | 0,002  | 0,15  | 0,0035 | 0,0003 | 0,0052 |
| Макс                                | 2,63  | 6,91  | 5,9   | 0,051 | 0,055 | 0,031  | 0,0096  | 0,073  | 0,12   | 0,00059 | 0,04    | 0,2    | 0,087  | 0,92  | 0,0094 | 0,05   | 0,27   |
| Х                                   | 0,62  | 1,50  | 1,31  | 0,033 | 0,018 | 0,0046 | 0,0048  | 0,012  | 0,055  | 0,00035 | 0,0069  | 0,027  | 0,035  | 0,63  | 0,0065 | 0,0033 | 0,024  |
| Скважина № 5                        |       |       |       |       |       |        |         |        |        |         |         |        |        |       |        |        |        |
| Мин                                 | 0,05  | 0,12  | 0,036 | 0,018 | 0,008 | 0,0008 | 0,0025  | 0,002  | 0,038  | 0,00019 | 0,0016  | 0,0014 | 0,012  | 0,25  | 0,0042 | 0,0003 | 0,0087 |
| Макс                                | 0,98  | 10,20 | 3,3   | 0,046 | 0,038 | 0,012  | 0,0087  | 0,021  | 0,16   | 0,00035 | 0,017   | 0,038  | 0,081  | 0,85  | 0,01   | 0,055  | 0,036  |
| Х                                   | 0,35  | 1,19  | 0,67  | 0,029 | 0,014 | 0,0035 | 0,00504 | 0,0046 | 0,094  | 0,00025 | 0,00525 | 0,0058 | 0,025  | 0,56  | 0,0072 | 0,0046 | 0,016  |
| Скважина № 6                        |       |       |       |       |       |        |         |        |        |         |         |        |        |       |        |        |        |
| Мин                                 | 0,116 | 0,12  | 0,054 | 0,009 | 0,01  | 0,0007 | 0,0023  | 0,0022 | 0,0330 | 0,0002  | 0,0016  | 0,0015 | -      | 0,31  | 0,0038 | 0,0003 | 0,012  |
| Макс                                | 3,49  | 18,80 | 3,9   | 0,05  | 0,04  | 0,036  | 0,01    | 0,05   | 0,14   | 0,0004  | 0,03    | 0,12   | -      | 1,1   | 0,01   | 0,01   | 0,11   |
| Х                                   | 0,77  | 2,55  | 1,54  | 0,03  | 0,02  | 0,01   | 0,00    | 0,01   | 0,07   | 0,00031 | 0,01    | 0,03   | -      | 0,62  | 0,01   | 0,00   | 0,04   |
| Общее содержание по хвостохранилищу |       |       |       |       |       |        |         |        |        |         |         |        |        |       |        |        |        |
| Мин                                 | 0,05  | 0,08  | 0,02  | 0,01  | 0,008 | 0,0003 | 0,0012  | 0,0012 | 0,015  | 0,0001  | 0,0006  | 0,0009 | 0,002  | 0,071 | 0,001  | 0,0003 | 0,0078 |
| Макс                                | 3,49  | 18,80 | 5,9   | 0,051 | 0,04  | 0,036  | 0,01    | 0,073  | 0,37   | 0,00059 | 0,03    | 0,12   | 0,12   | 1,1   | 0,01   | 0,052  | 0,27   |
| Х                                   | 0,11  | 1,21  | 0,99  | 0,029 | 0,013 | 0,004  | 0,003   | 0,0064 | 0,068  | 0,00019 | 0,0053  | 0,0157 | 0,021  | 0,48  | 0,008  | 0,007  | 0,02   |



а



б

**Рис. 2.36.** Распределение концентраций элементов в вертикальном разрезе массива лежащих хвостов.

**а** – Артемовская ЗИФ; **б** – Советская ЗИФ.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта.

Содержание меди и марганца возрастает до 4500 – 5000 мг/кг, мышьяка до 760 – 920 мг/кг, бария до 650 – 720 мг/кг, цинка и кобальта до 340 – 400 мг/кг, свинца и никеля

до 140 – 170 мг/кг. В хвостохранилище Советской ЗИФ также в нижнем горизонте, содержания мышьяка, бария, кобальта, никеля, меди, свинца, цинка, золота, серебра намного выше, чем в верхнем. Концентрация мышьяка возрастает от 5000 мг/кг до 10000 мг/кг, бария от 170 мг/кг до 540 мг/кг, кобальта от 45 мг/кг до 250 мг/кг, никеля от 64 мг/кг до 290 мг/кг, меди от 100 мг/кг до 460 мг/кг. Цинк повышается до 1100 мг/кг, свинец до 1200 мг/кг, серебро до 3,49 мг/кг.

Корреляционные связи элементов между собой в техногенных толщах Артемовской ЗИФ и Советской ЗИФ, выявлены путем расчета парных коэффициентов корреляции отдельно для верхних и нижних горизонтов техногенных отложений. Матрицы парных коэффициентов корреляции химических элементов представлены в таблицах 2.16, 2.17, 2.18, 2.19.

В верхнем горизонте Артемовской ЗИФ установлены две ассоциации элементов Ag-Cu-Ni-Fe-Pb и Si-V-Ti (рис. 2.37). Внутренние связи ассоциации Ag-Cu-Ni-Fe-Pb находится на уровне 0,9 ед. Сочетание веществ отражает наличие сульфидных минералов, преимущественно содержащих халькофильные элементы. Ассоциация Si-V-Ti представлена сильной связью на уровне 0,75 ед. Установленная группа элементов определяется присутствием в верхних горизонтах техногенных отложений порообразующих минералов и кварца.

В нижнем горизонте, корреляционные связи между химическими элементами изменяются. Наглядно это хорошо проявляется при анализе матрицы парных коэффициентов корреляции (табл. 2.17) и диаграммы корреляционных связей (рис. 2.38). Установлены три основных ассоциации.

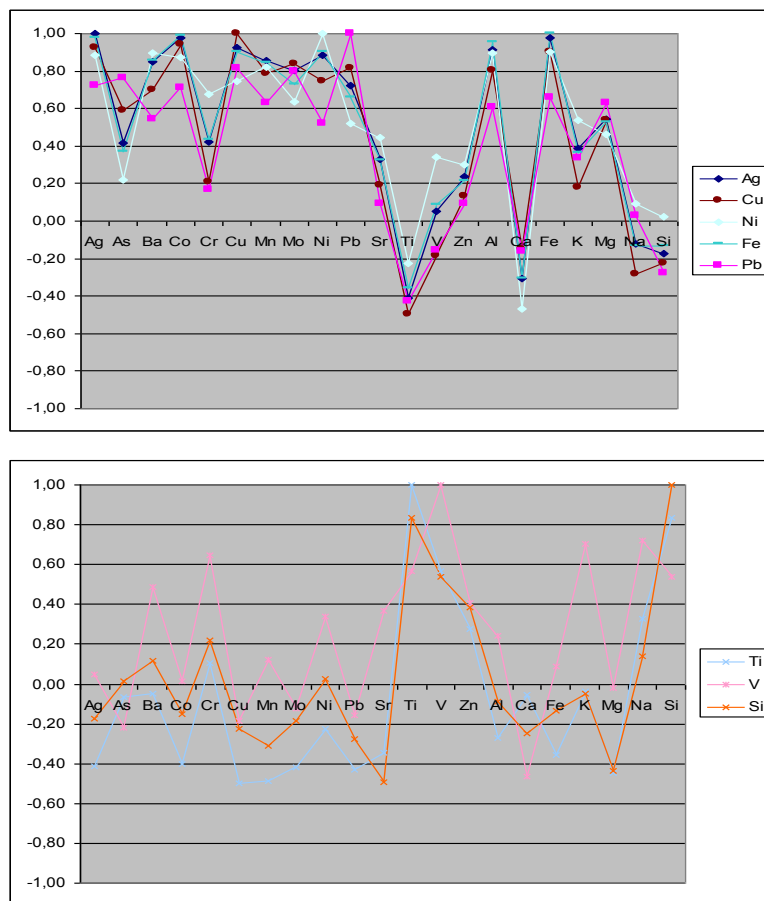
Первая ассоциация Si-V-Ti обладает сильной связью между элементами на уровне 0,85 ед. Ассоциации Mg-Fe-Zn-Pb-Mn-Cu-Co и K-Na-Al-Si-Ba-Cr характеризуются средними связями, с коэффициентом корреляции в пределах от 0,45 до 0,7 ед. Группа элементов Mg-Fe-Zn-Pb-Mn-Cu-Co отражает наличие в нижнем горизонте гидроксидов железа и сульфатов, а ассоциация K-Na-Al-Si-Ba-Cr присутствие слоистых алюмосиликатов.

В верхнем горизонте лежалых хвостов Советской ЗИФ по результатам корреляционного анализа (табл. 2.18) установлены две основные ассоциации. Ассоциация As – Co – Ni – Fe - Cu имеет сильную, до 0,85 ед. внутреннюю корреляционную связь. Сочетание элементов отражает наличие в верхних горизонтах арсенопирита и пирита. Ассоциация Cr – V – Mn – Ti имеет среднюю корреляционную связь в пределах от 0,25 до 0,75 ед. и характеризует группу черных металлов, в которую входят гематит, магнетит, рутил (рис. 2.39).

Таблица 2.16 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в верхнем горизонте лежалых хвостов Артемовской ЗИФ.

|    | Ag    | As    | Ba    | Co    | Cr    | Cu    | Li    | Mn    | Mo    | Ni    | Pb    | Sr    | Ti    | V     | Zn    | Al    | Ca    | Fe    | K     | Mg    | Na    | Si    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ag | 1,00  | 0,41  | 0,85  | 0,98  | 0,42  | 0,93  | -0,78 | 0,85  | 0,80  | 0,89  | 0,72  | 0,33  | -0,41 | 0,05  | 0,23  | 0,92  | -0,31 | 0,97  | 0,39  | 0,54  | -0,12 | -0,17 |
| As | 0,41  | 1,00  | 0,25  | 0,42  | -0,12 | 0,59  | -1,00 | 0,21  | 0,63  | 0,22  | 0,76  | -0,29 | -0,07 | -0,22 | -0,05 | 0,34  | 0,16  | 0,37  | 0,00  | 0,24  | -0,05 | 0,02  |
| Ba | 0,85  | 0,25  | 1,00  | 0,83  | 0,63  | 0,70  | -0,27 | 0,78  | 0,61  | 0,89  | 0,54  | 0,49  | -0,05 | 0,49  | 0,39  | 0,90  | -0,45 | 0,86  | 0,63  | 0,48  | 0,79  | 0,12  |
| Co | 0,98  | 0,42  | 0,83  | 1,00  | 0,39  | 0,94  | -0,78 | 0,84  | 0,77  | 0,88  | 0,71  | 0,28  | -0,40 | 0,01  | 0,21  | 0,92  | -0,29 | 0,99  | 0,31  | 0,55  | -0,19 | -0,15 |
| Cr | 0,42  | -0,12 | 0,63  | 0,39  | 1,00  | 0,21  | -0,78 | 0,55  | 0,21  | 0,68  | 0,17  | 0,53  | 0,11  | 0,65  | 0,30  | 0,45  | -0,51 | 0,43  | 0,64  | 0,44  | 0,45  | 0,22  |
| Cu | 0,93  | 0,59  | 0,70  | 0,94  | 0,21  | 1,00  | -1,00 | 0,79  | 0,84  | 0,74  | 0,81  | 0,19  | -0,50 | -0,19 | 0,14  | 0,80  | -0,15 | 0,90  | 0,18  | 0,54  | -0,28 | -0,22 |
| Li | -0,78 | -1,00 | -0,27 | -0,78 | -0,78 | -1,00 | 1,00  | 0,33  | -0,78 | -0,78 | -1,00 | 0,33  | -0,78 | -0,78 | -0,33 | 0,33  | 0,33  | -0,78 | 0,82  | 0,33  | 0,33  | -0,78 |
| Mn | 0,85  | 0,21  | 0,78  | 0,84  | 0,55  | 0,79  | 0,33  | 1,00  | 0,71  | 0,82  | 0,63  | 0,53  | -0,49 | 0,12  | 0,13  | 0,81  | -0,22 | 0,84  | 0,48  | 0,78  | 0,07  | -0,31 |
| Mo | 0,80  | 0,63  | 0,61  | 0,77  | 0,21  | 0,84  | -0,78 | 0,71  | 1,00  | 0,64  | 0,80  | 0,30  | -0,42 | -0,12 | -0,01 | 0,69  | 0,00  | 0,73  | 0,24  | 0,52  | -0,08 | -0,18 |
| Ni | 0,89  | 0,22  | 0,89  | 0,88  | 0,68  | 0,74  | -0,78 | 0,82  | 0,64  | 1,00  | 0,52  | 0,44  | -0,22 | 0,34  | 0,30  | 0,90  | -0,47 | 0,90  | 0,54  | 0,46  | 0,09  | 0,02  |
| Pb | 0,72  | 0,76  | 0,54  | 0,71  | 0,17  | 0,81  | -1,00 | 0,63  | 0,80  | 0,52  | 1,00  | 0,09  | -0,43 | -0,16 | 0,09  | 0,61  | -0,16 | 0,66  | 0,33  | 0,63  | 0,03  | -0,28 |
| Sr | 0,33  | -0,29 | 0,49  | 0,28  | 0,53  | 0,19  | 0,33  | 0,53  | 0,30  | 0,44  | 0,09  | 1,00  | -0,35 | 0,37  | -0,25 | 0,40  | -0,33 | 0,32  | 0,48  | 0,30  | 0,26  | -0,49 |
| Ti | -0,41 | -0,07 | -0,05 | -0,40 | 0,11  | -0,50 | -0,78 | -0,49 | -0,42 | -0,22 | -0,43 | -0,35 | 1,00  | 0,57  | 0,28  | -0,27 | -0,05 | -0,36 | -0,04 | -0,45 | 0,33  | 0,83  |
| V  | 0,05  | -0,22 | 0,49  | 0,01  | 0,65  | -0,19 | -0,78 | 0,12  | -0,12 | 0,34  | -0,16 | 0,37  | 0,57  | 1,00  | 0,41  | 0,24  | -0,46 | 0,09  | 0,70  | -0,02 | 0,72  | 0,54  |
| Zn | 0,23  | -0,05 | 0,39  | 0,21  | 0,30  | 0,14  | -0,33 | 0,13  | -0,01 | 0,30  | 0,09  | -0,25 | 0,28  | 0,41  | 1,00  | 0,14  | -0,66 | 0,21  | 0,27  | -0,02 | 0,09  | 0,39  |
| Al | 0,92  | 0,34  | 0,90  | 0,92  | 0,45  | 0,80  | 0,33  | 0,81  | 0,69  | 0,90  | 0,61  | 0,40  | -0,27 | 0,24  | 0,14  | 1,00  | -0,29 | 0,96  | 0,51  | 0,48  | 0,06  | -0,09 |
| Ca | -0,31 | 0,16  | -0,45 | -0,29 | -0,51 | -0,15 | 0,33  | -0,22 | 0,00  | -0,47 | -0,16 | -0,33 | -0,05 | -0,46 | -0,66 | -0,29 | 1,00  | -0,31 | -0,48 | 0,01  | -0,15 | -0,25 |
| Fe | 0,97  | 0,37  | 0,86  | 0,99  | 0,43  | 0,90  | -0,78 | 0,84  | 0,73  | 0,90  | 0,66  | 0,32  | -0,36 | 0,09  | 0,21  | 0,96  | -0,31 | 1,00  | 0,36  | 0,52  | -0,13 | -0,13 |
| K  | 0,39  | 0,00  | 0,63  | 0,31  | 0,64  | 0,18  | 0,82  | 0,48  | 0,24  | 0,54  | 0,33  | 0,48  | -0,04 | 0,70  | 0,27  | 0,51  | -0,48 | 0,36  | 1,00  | 0,37  | 0,79  | -0,05 |
| Mg | 0,54  | 0,24  | 0,48  | 0,55  | 0,44  | 0,54  | 0,33  | 0,78  | 0,52  | 0,46  | 0,63  | 0,30  | -0,45 | -0,02 | -0,02 | 0,48  | 0,01  | 0,52  | 0,37  | 1,00  | 0,22  | -0,43 |
| Na | -0,12 | -0,05 | 0,24  | -0,19 | 0,45  | -0,28 | 0,33  | 0,07  | -0,08 | 0,09  | 0,03  | 0,26  | 0,33  | 0,72  | 0,09  | 0,06  | -0,15 | -0,13 | 0,79  | 0,22  | 1,00  | 0,14  |
| Si | -0,17 | 0,02  | 0,12  | -0,15 | 0,22  | -0,22 | -0,78 | -0,31 | -0,18 | 0,02  | -0,28 | -0,49 | 0,83  | 0,54  | 0,39  | -0,09 | -0,25 | -0,13 | -0,05 | -0,43 | 0,14  | 1,00  |





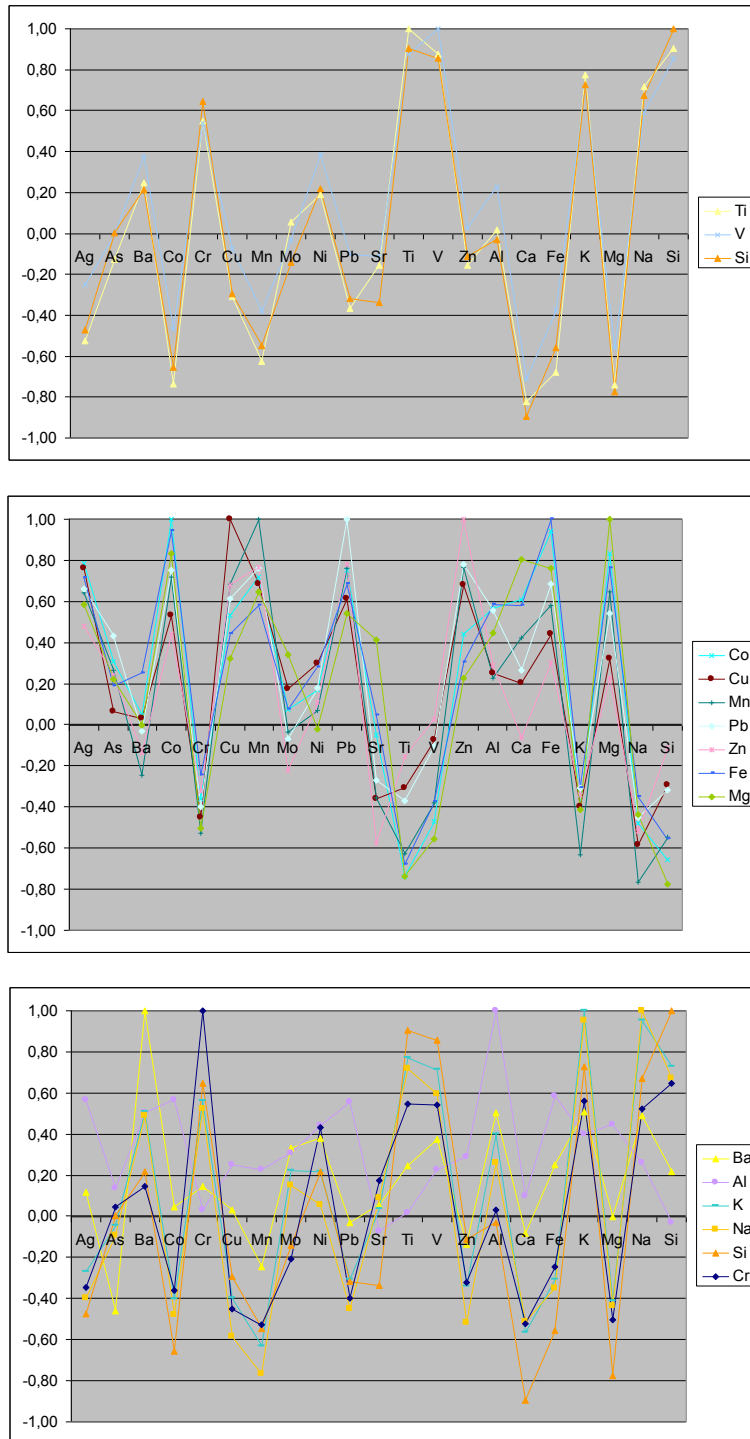
**Рис. 2.37.** Ассоциации элементов в верхнем горизонте лежалых хвостов Артемовской ЗИФ.

Корреляционные связи химических элементов из нижнего горизонта техногенной толщи Советской ЗИФ отличаются от таковых из верхнего горизонта. Результаты расчета коэффициента корреляции представлены в таблице 2.19. По значениям расчетных показателей, установлены три ассоциации химических элементов (рис. 2.40).

Ассоциации Fe – Co – Ni – Cu – Pb – Ba – Ag и As-Mo-Fe-Mg-Al обладают сильными корреляционными связями 0,8 – 0,9 ед. Состав первой ассоциации отражает наличие в нижнем горизонте, как сульфидных минералов, так и гидроксидов железа и сульфатов. Набор элементов образующих вторую ассоциацию указывает на присутствие сульфоарсенатов. Третья ассоциация Cr – V – Mn – Ti, по набору элементов сохраняется без изменений. Однако, по сравнению с ассоциацией верхнего горизонта видно, что связи между элементами ослабевают до средних показателей 0,45 – 0,6 ед.

Таблица 2.17 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в нижнем горизонте лежалых хвостов Артемовской ЗИФ

|    | Ag    | As    | Ba    | Co    | Cr    | Cu    | Mn    | Mo    | Ni    | Pb    | Sr    | Ti    | V     | Zn    | Al    | Ca    | Fe    | K     | Mg    | Na    | Si    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ag | 1,00  | 0,27  | 0,12  | 0,78  | -0,35 | 0,76  | 0,64  | 0,13  | 0,26  | 0,66  | -0,21 | -0,52 | -0,25 | 0,48  | 0,57  | 0,45  | 0,71  | -0,27 | 0,58  | -0,40 | -0,47 |
| As | 0,27  | 1,00  | -0,46 | 0,31  | 0,04  | 0,07  | 0,27  | -0,37 | -0,23 | 0,43  | 0,00  | -0,13 | 0,00  | 0,24  | 0,14  | -0,01 | 0,19  | -0,04 | 0,22  | -0,09 | 0,00  |
| Ba | 0,12  | -0,46 | 1,00  | 0,04  | 0,14  | 0,03  | -0,25 | 0,33  | 0,38  | -0,03 | 0,06  | 0,25  | 0,37  | -0,13 | 0,50  | -0,08 | 0,25  | 0,51  | 0,00  | 0,49  | 0,22  |
| Co | 0,78  | 0,31  | 0,04  | 1,00  | -0,36 | 0,53  | 0,72  | 0,07  | 0,17  | 0,75  | -0,05 | -0,74 | -0,47 | 0,44  | 0,56  | 0,61  | 0,95  | -0,40 | 0,83  | -0,48 | -0,66 |
| Cr | -0,35 | 0,04  | 0,14  | -0,36 | 1,00  | -0,45 | -0,53 | -0,21 | 0,43  | -0,40 | 0,17  | 0,55  | 0,54  | -0,32 | 0,03  | -0,52 | -0,25 | 0,56  | -0,50 | 0,52  | 0,65  |
| Cu | 0,76  | 0,07  | 0,03  | 0,53  | -0,45 | 1,00  | 0,68  | 0,17  | 0,30  | 0,61  | -0,36 | -0,31 | -0,08 | 0,68  | 0,25  | 0,20  | 0,44  | -0,40 | 0,32  | -0,59 | -0,29 |
| Mn | 0,64  | 0,27  | -0,25 | 0,72  | -0,53 | 0,68  | 1,00  | -0,04 | 0,07  | 0,76  | -0,35 | -0,63 | -0,38 | 0,77  | 0,23  | 0,42  | 0,58  | -0,63 | 0,65  | -0,77 | -0,55 |
| Mo | 0,13  | -0,37 | 0,33  | 0,07  | -0,21 | 0,17  | -0,04 | 1,00  | 0,34  | -0,07 | 0,39  | 0,05  | -0,03 | -0,22 | 0,31  | 0,27  | 0,08  | 0,22  | 0,34  | 0,15  | -0,14 |
| Ni | 0,26  | -0,23 | 0,38  | 0,17  | 0,43  | 0,30  | 0,07  | 0,34  | 1,00  | 0,18  | -0,03 | 0,19  | 0,39  | 0,11  | 0,44  | -0,08 | 0,28  | 0,22  | -0,02 | 0,05  | 0,22  |
| Pb | 0,66  | 0,43  | -0,03 | 0,75  | -0,40 | 0,61  | 0,76  | -0,07 | 0,18  | 1,00  | -0,27 | -0,37 | -0,10 | 0,78  | 0,56  | 0,27  | 0,68  | -0,31 | 0,54  | -0,45 | -0,32 |
| Sr | -0,21 | 0,00  | 0,06  | -0,05 | 0,17  | -0,36 | -0,35 | 0,39  | -0,03 | -0,27 | 1,00  | -0,16 | -0,11 | -0,57 | -0,08 | 0,65  | 0,04  | 0,04  | 0,42  | 0,09  | -0,34 |
| Ti | -0,52 | -0,13 | 0,25  | -0,74 | 0,55  | -0,31 | -0,63 | 0,05  | 0,19  | -0,37 | -0,16 | 1,00  | 0,87  | -0,16 | 0,02  | -0,82 | -0,68 | 0,77  | -0,74 | 0,72  | 0,91  |
| V  | -0,25 | 0,00  | 0,37  | -0,47 | 0,54  | -0,08 | -0,38 | -0,03 | 0,39  | -0,10 | -0,11 | 0,87  | 1,00  | 0,03  | 0,23  | -0,71 | -0,37 | 0,71  | -0,56 | 0,59  | 0,86  |
| Zn | 0,48  | 0,24  | -0,13 | 0,44  | -0,32 | 0,68  | 0,77  | -0,22 | 0,11  | 0,78  | -0,57 | -0,16 | 0,03  | 1,00  | 0,29  | -0,06 | 0,31  | -0,34 | 0,23  | -0,52 | -0,11 |
| Al | 0,57  | 0,14  | 0,50  | 0,56  | 0,03  | 0,25  | 0,23  | 0,31  | 0,44  | 0,56  | -0,08 | 0,02  | 0,23  | 0,29  | 1,00  | 0,10  | 0,59  | 0,40  | 0,45  | 0,26  | -0,03 |
| Ca | 0,45  | -0,01 | -0,08 | 0,61  | -0,52 | 0,20  | 0,42  | 0,27  | -0,08 | 0,27  | 0,65  | -0,82 | -0,71 | -0,06 | 0,10  | 1,00  | 0,58  | -0,57 | 0,80  | -0,51 | -0,90 |
| Fe | 0,71  | 0,19  | 0,25  | 0,95  | -0,25 | 0,44  | 0,58  | 0,08  | 0,28  | 0,68  | 0,04  | -0,68 | -0,37 | 0,31  | 0,59  | 0,58  | 1,00  | -0,31 | 0,76  | -0,35 | -0,56 |
| K  | -0,27 | -0,04 | 0,51  | -0,40 | 0,56  | -0,40 | -0,63 | 0,22  | 0,22  | -0,31 | 0,04  | 0,77  | 0,71  | -0,34 | 0,40  | -0,57 | -0,31 | 1,00  | -0,41 | 0,95  | 0,73  |
| Mg | 0,58  | 0,22  | 0,00  | 0,83  | -0,50 | 0,32  | 0,65  | 0,34  | -0,02 | 0,54  | 0,42  | -0,74 | -0,56 | 0,23  | 0,45  | 0,80  | 0,76  | -0,41 | 1,00  | -0,44 | -0,78 |
| Na | -0,40 | -0,09 | 0,49  | -0,48 | 0,52  | -0,59 | -0,77 | 0,15  | 0,05  | -0,45 | 0,09  | 0,72  | 0,59  | -0,52 | 0,26  | -0,51 | -0,35 | 0,95  | -0,44 | 1,00  | 0,67  |
| Si | -0,47 | 0,00  | 0,22  | -0,66 | 0,65  | -0,29 | -0,55 | -0,14 | 0,22  | -0,32 | -0,34 | 0,91  | 0,86  | -0,11 | -0,03 | -0,90 | -0,56 | 0,73  | -0,78 | 0,67  | 1,00  |



**Рис. 2.38.** Ассоциации элементов в нижнем горизонте лежалых хвостов Артемовской ЗИФ.

Различие в составе и характере корреляционных связей элементов в ассоциациях, объясняется тем, что по геохимическим параметрам хвосты верхнего горизонта тесно связаны с веществом, поступающим в хвостохранилище из пульпопровода и генетически отражают вещественный состав перерабатываемой на ЗИФ рудной массы. Геохимические параметры

хвостов нижнего горизонта меняются под влиянием вторичных процессов, преобразующих техногенное вещество.

Таблица 2.18 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в верхнем горизонте лежащих хвостов Советской ЗИФ.

|    | As   | Cd   | Co   | Cr   | Cu   | Li   | Mn   | Mo   | Ni   | Pb   | Ti   | V    | Zn   | Al  | Fe   | Si   |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| As | 1,0  | -0,3 | 0,8  | 0,6  | 0,4  | -0,4 | 0,6  | 0,6  | 0,8  | -0,1 | 0,5  | 0,5  | -0,5 | 0,5 | 0,8  | 0,4  |
| Cd | -0,3 | 1,0  | 0,0  | -0,3 | 0,3  | -0,1 | -0,3 | -0,1 | -0,3 | 0,6  | 0,1  | -0,1 | 0,7  | 0,4 | 0,1  | 0,0  |
| Co | 0,8  | 0,0  | 1,0  | 0,4  | 0,6  | -0,5 | 0,6  | 0,4  | 0,8  | 0,0  | 0,7  | 0,4  | -0,1 | 0,7 | 0,9  | 0,4  |
| Cr | 0,6  | -0,3 | 0,4  | 1,0  | 0,2  | 0,3  | 0,7  | 0,9  | 0,7  | -0,2 | 0,3  | 0,9  | -0,4 | 0,6 | 0,7  | 0,6  |
| Cu | 0,4  | 0,3  | 0,6  | 0,2  | 1,0  | -0,2 | 0,3  | 0,6  | 0,6  | 0,4  | 0,3  | 0,4  | 0,3  | 0,6 | 0,5  | 0,2  |
| Li | -0,4 | -0,1 | -0,5 | 0,3  | -0,2 | 1,0  | 0,1  | 0,3  | -0,3 | 0,0  | -0,5 | 0,4  | 0,0  | 0,1 | -0,3 | 0,1  |
| Mn | 0,6  | -0,3 | 0,6  | 0,7  | 0,3  | 0,1  | 1,0  | 0,6  | 0,7  | -0,5 | 0,4  | 0,6  | -0,4 | 0,5 | 0,7  | 0,7  |
| Mo | 0,6  | -0,1 | 0,4  | 0,9  | 0,6  | 0,3  | 0,6  | 1,0  | 0,6  | -0,2 | 0,2  | 0,9  | -0,4 | 0,6 | 0,6  | 0,5  |
| Ni | 0,8  | -0,3 | 0,8  | 0,7  | 0,6  | -0,3 | 0,7  | 0,6  | 1,0  | -0,2 | 0,6  | 0,6  | -0,3 | 0,6 | 0,8  | 0,6  |
| Pb | -0,1 | 0,6  | 0,0  | -0,2 | 0,4  | 0,0  | -0,5 | -0,2 | -0,2 | 1,0  | 0,0  | 0,0  | 0,7  | 0,1 | -0,1 | -0,2 |
| Ti | 0,5  | 0,1  | 0,7  | 0,3  | 0,3  | -0,5 | 0,4  | 0,2  | 0,6  | 0,0  | 1,0  | 0,2  | 0,1  | 0,4 | 0,8  | 0,7  |
| V  | 0,5  | -0,1 | 0,4  | 0,9  | 0,4  | 0,4  | 0,6  | 0,9  | 0,6  | 0,0  | 0,2  | 1,0  | -0,2 | 0,7 | 0,6  | 0,5  |
| Zn | -0,5 | 0,7  | -0,1 | -0,4 | 0,3  | 0,0  | -0,4 | -0,4 | -0,3 | 0,7  | 0,1  | -0,2 | 1,0  | 0,2 | -0,1 | -0,1 |
| Al | 0,5  | 0,4  | 0,7  | 0,6  | 0,6  | 0,1  | 0,5  | 0,6  | 0,6  | 0,1  | 0,4  | 0,7  | 0,2  | 1,0 | 0,8  | 0,5  |
| Fe | 0,8  | 0,1  | 0,9  | 0,7  | 0,5  | -0,3 | 0,7  | 0,6  | 0,8  | -0,1 | 0,8  | 0,6  | -0,1 | 0,8 | 1,0  | 0,7  |
| Si | 0,4  | 0,0  | 0,4  | 0,6  | 0,2  | 0,1  | 0,7  | 0,5  | 0,6  | -0,2 | 0,7  | 0,5  | -0,1 | 0,5 | 0,7  | 1,0  |

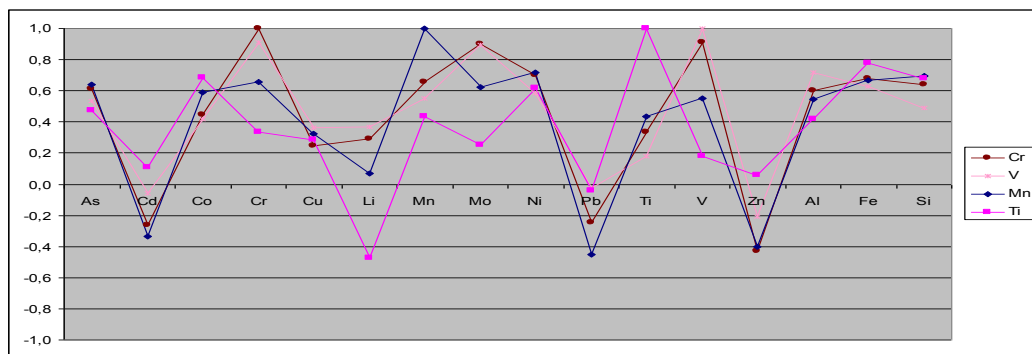
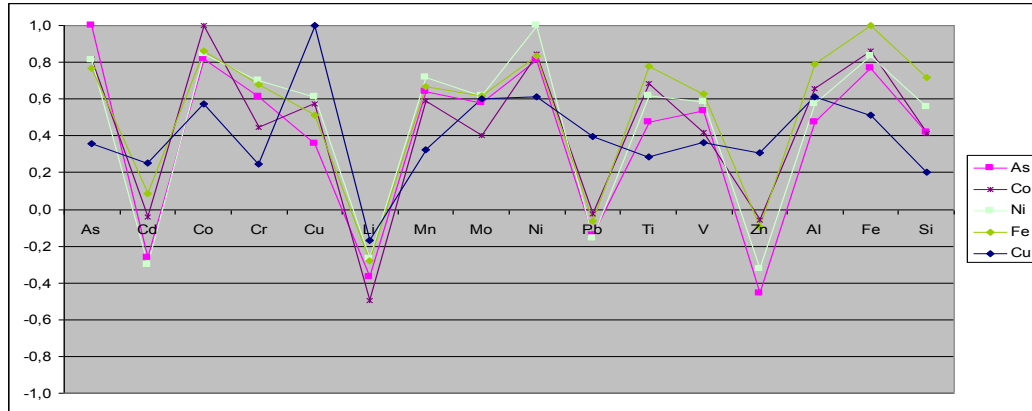


Рис. 2.39. Ассоциации элементов в верхнем горизонте лежащих хвостов Советской ЗИФ.

Таблица 2.19 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в нижнем горизонте лежащих хвостов Советской ЗИФ.

|    | Ag  | As  | Ba  | Co  | Cr  | Cu  | Mn  | Mo  | Ni  | Pb   | Ti  | V   | Zn  | Al  | Fe  | K   | Mg  | Si  |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ag | 1,0 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,0 | 0,9 | 0,5 | 0,9 | 0,9 | 0,9  | 0,5 | 0,3 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,0 |
| As | 0,7 | 1,0 | 0,7 | 0,7 | 0,1 | 0,6 | 0,5 | 0,8 | 0,7 | 0,7  | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,1 |
| Ba | 0,9 | 0,7 | 1,0 | 0,9 | 0,2 | 0,9 | 0,5 | 0,9 | 0,9 | 0,9  | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,1 |
| Co | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 0,2 | 0,9 | 0,6 | 0,9 | 1,0 | 0,9  | 0,5 | 0,3 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,1 |
| Cr | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 1,0 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,0  | 0,5 | 0,7 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,7 |
| Cu | 0,9 | 0,6 | 0,9 | 0,9 | 0,1 | 1,0 | 0,4 | 0,9 | 0,9 | 0,9  | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,0 |
| Mn | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 1,0 | 0,5 | 0,6 | 0,4  | 0,4 | 0,2 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| Mo | 0,9 | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 0,2 | 0,9 | 0,5 | 1,0 | 0,9 | 0,9  | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,2 |
| Ni | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 0,2 | 0,9 | 0,6 | 0,9 | 1,0 | 0,9  | 0,5 | 0,3 | 0,8 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,1 |
| Pb | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,0 | 0,9 | 0,4 | 0,9 | 0,9 | 1,0  | 0,4 | 0,3 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,1 |
| Ti | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,4  | 1,0 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,6 |
| V  | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,7 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | 0,3  | 0,6 | 1,0 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,5 |
| Zn | 0,7 | 0,5 | 0,7 | 0,8 | 0,1 | 0,7 | 0,8 | 0,6 | 0,8 | 0,7  | 0,5 | 0,2 | 1,0 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,1 |
| Al | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 0,9 | 0,1 | 1,0 | 0,5 | 0,9 | 1,0 | 0,9  | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,0 |
| Fe | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 1,0 | 0,2 | 0,9 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 0,9  | 0,4 | 0,3 | 0,7 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 0,1 |
| K  | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,2 | 0,9 | 0,4 | 0,9 | 0,9 | 0,9  | 0,5 | 0,5 | 0,7 | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 0,9 | 0,1 |
| Mg | 0,9 | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 0,1 | 0,9 | 0,5 | 0,9 | 0,9 | 0,9  | 0,4 | 0,3 | 0,7 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 0,1 |
| Si | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,7 | 0,0 | 0,6 | 0,2 | 0,1 | -0,1 | 0,6 | 0,5 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 1,0 |

### 2.2.3. Минеральный состав

Минеральный состав лежащих хвостов довольно однообразен. Техногенные осадки представляют собой светло-серую средне и тонкозернистую массу, состоящую из породообразующих и рудных минеральных форм (рис. 2.41). По результатам исследований, проведенных рентгенофазовым анализом хвосты сложены кварцем, полевыми шпатами, слюдисто-гидроslюдистыми выделениями, а также рудными минералами, в составе которых преобладают пирит, пирротин, арсенопирит и вторичные минеральные фазы (табл. 2.20 и табл. 2.21).

На дифрактограммах (рис. 2.42 и рис. 2.43) наличие кварца зафиксировано максимумами  $d = 4,25; 3,34; 1,817 \text{ \AA}$ . Полевые шпаты отражаются пиками  $d = 4,04, 3,77, 3,19, \text{ \AA}$ , JCPDS, 41-1480, мусковит и хлорит устанавливаются по дифракционным максимумам  $d = 9,91, 4,98, 1,995 \text{ \AA}$  и  $d = 14,05; 7,02; 3,52 \text{ \AA}$ , доломит пиками  $d = 2,89; 2,19; 1,787 \text{ \AA}$ , JCPDS, 36-426).

Сульфидные рудные минералы фиксируются дифракционными максимумами пирита  $d = 3,12, 2,71, 1,63 \text{ \AA}$ , пирротина  $d = 2,06 \text{ \AA}$ , JCPDS, 17-201. Гематит идентифицируется максимумами  $d = 2,69; 2,52; 1,48 \text{ \AA}$  (рис. 3.6). Из вторичных минералов по дифракционным максимумам определяются каолинит  $d = 7,10; 3,55 \text{ \AA}$ , JCPDS, 29-1488, гетит  $d = 4,17; 2,69; 1,72 \text{ \AA}$ , JCPDS, 17-536, бассанит (полуводный гипс)  $d = 6,01; 3,48; 3,01 \text{ \AA}$ , JCPDS, 24-1068.

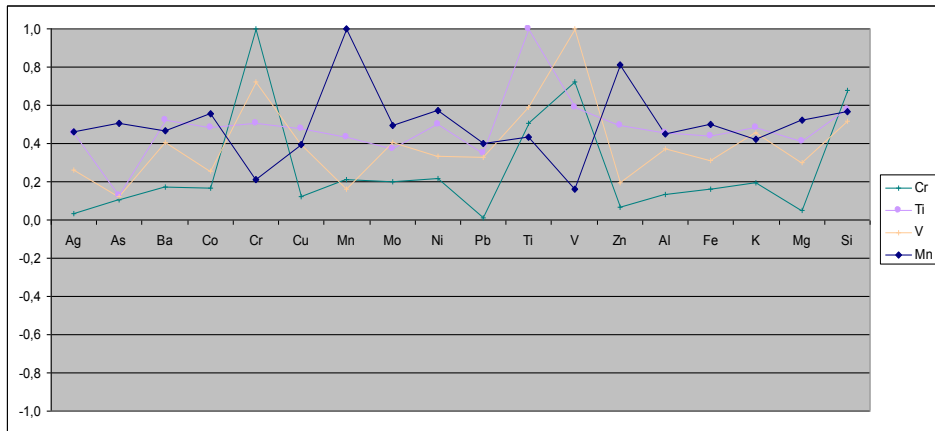
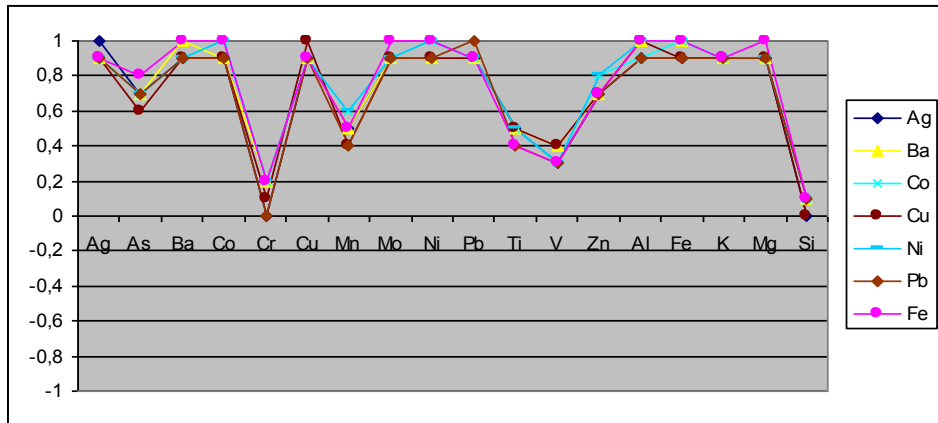
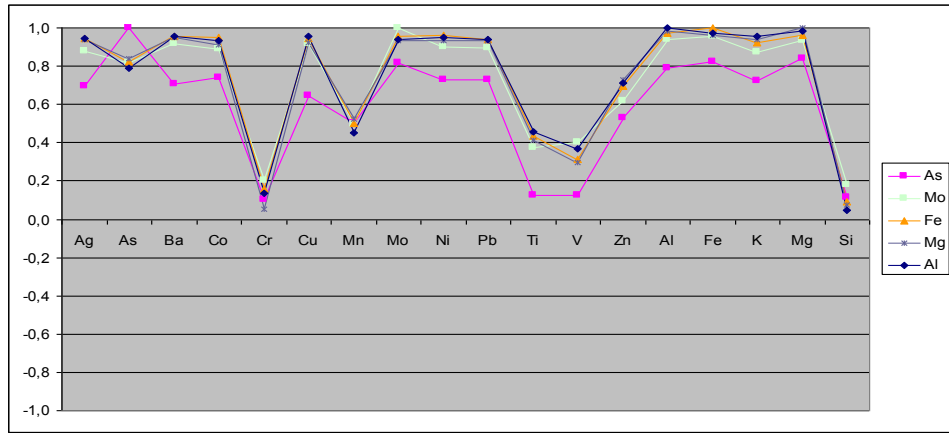


Рис. 2.40. Ассоциации элементов в нижнем горизонте лежалых хвостов Советской ЗИФ.



Рис. 2.41. Общий вид лежалых хвостов из хвостохранилища Советской ЗИФ.

Таблица 2.20 Результаты рентгенофазового анализа лежалых хвостов Советской ЗИФ

| Места отбора проб     | Минералы, группы минералов                                                           |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Пляжная зона          | Кварц, гидрослюдистые образования (серицит), хлорит, пирит, арсенопирит, гетит, гипс |
| Зона пруда отстойника | Гидрослюдистые образования (серицит, иллит), хлорит, кварц, каолинит, гипс           |

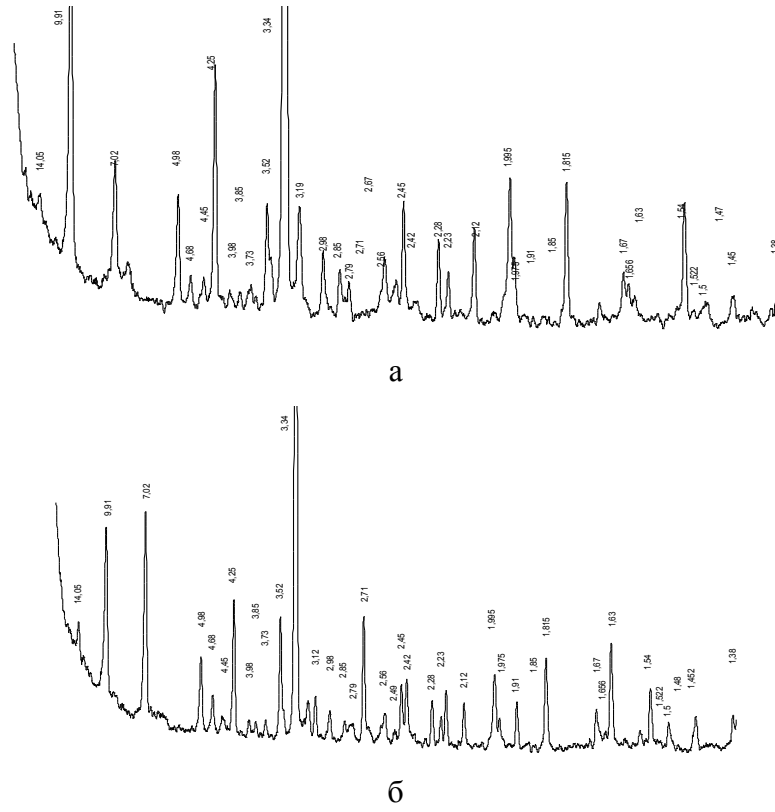
Таблица 2.21 Результаты рентгенофазового анализа лежалых хвостов Артемовской ЗИФ

| Места отбора проб     | Минералы, группы минералов                                                                                                                                   |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Пляжная зона          | Кварц, полевые шпаты, карбонаты (доломит, кальцит) слюдисто-гидрослюдистые образования (биотит, мусковит, хлорит), пирротин, пирит, халькопирит, гетит, гипс |
| Зона пруда отстойника | Полевые шпаты, карбонаты (доломит, кальцит), слюдисто-гидрослюдистые образования (биотит, мусковит, хлорит), кварц, каолинит, гипс                           |

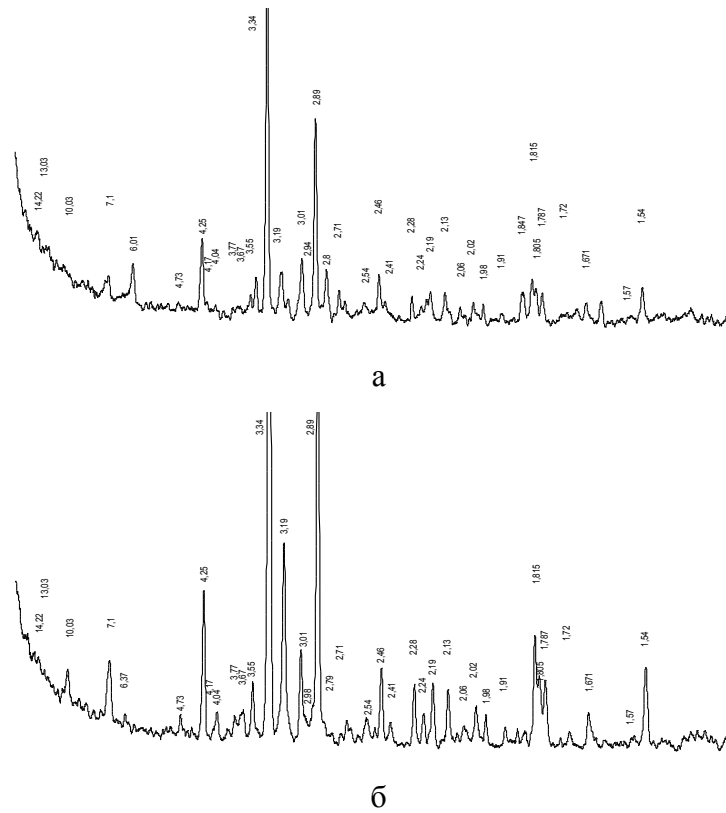
Результаты количественного минералогического анализа приведены в таблице 2.22. Содержание породообразующих минералов в техногенных осадках изменяется от 42,05 % до 60,3%, рудных минералов от 26,4 % до 37,01 %. Большой частью минеральный состав хвостов определяется вещественным составом рудного сырья, поступающего на ЗИФ для переработки. Основное отличие в составе породообразующих минералов проявляется в том, что для хвостов Советской ЗИФ более характерен кварц-слюдисто-гидрослюдистый состав, а для хвостов Артемовской ЗИФ кварц-полевошпатово-карбонатный.

Содержание рудных минералов в техногенных толщах близки. Однако, по минеральному составу заметны отличия, обусловленные типом используемых в производстве руд. В хвостах Советской ЗИФ в составе сульфидов преобладает пирит и марказит, содержание которых достигает 20,1 %, реже встречается арсенопирит до 11 %. Доля пирротина и сульфидов меди (халькопирита, ковеллина) незначительная и не превышает 0,3 %. В единичных зернах отмечаются галенит и сфалерит. В хвостах Артемовской ЗИФ преобладают пирит до 15,93 % и пирротин до 20,61 %. Арсенопирит и халькопирит присутствуют в значительно меньшем количестве от 0,1 до 0,5 %.





**Рис. 2.42.** Дифрактограммы проб лежалых хвостов Советской ЗИФ.  
**а** – верхний горизонт скважина 4; **б** – нижний горизонт скважина 4.



**Рис. 2.43.** Дифрактограммы проб лежалых хвостов Артемовской ЗИФ.  
**а** – верхний горизонт скважина 5; **б** – нижний горизонт скважина 6.

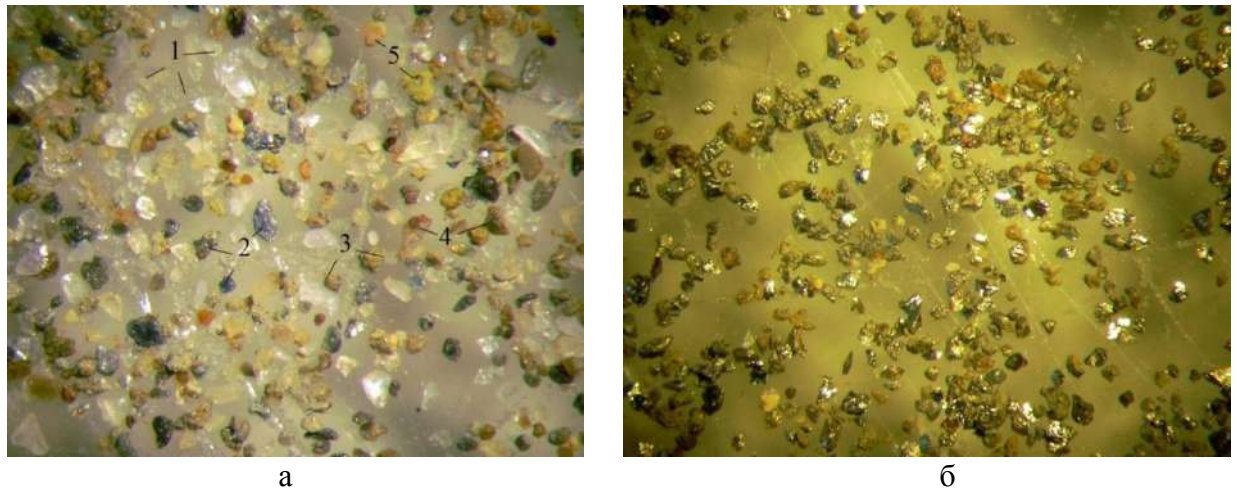
Таблица 2.22 Минеральный состав лежалых хвостов

| Минералы, группы минералов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Советская ЗИФ               | Артемовская ЗИФ             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Массовая доля, %            |                             |
| <b>Породообразующие, в т.ч.:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>31,9-60,3</b>            | <b>42,05 – 49,98</b>        |
| Кварц, SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 18,0-30,0                   | 33,93 – 36,8                |
| Полевые шпаты K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1,8-2,0                     | 2,18 – 5,82                 |
| Слюды-гидрослюды:<br>Биотит K(Mg,Fe) <sub>3</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ][F,OH] <sub>2</sub><br>Хлорит (Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> *(Mg,Fe) <sub>3</sub> *(OH) <sub>6</sub><br>Серицит KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub><br>Мусковит KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 12,0-28,0                   | 1,24 – 1,81                 |
| Карбонаты:<br>Кальцит CaCO <sub>3</sub> ; Доломит CaCO <sub>3</sub> *MgCO <sub>3</sub><br>Анкерит Ca(Mg, Fe)[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 0,1-0,3                     | 4,7 – 5,55                  |
| <b>Акцессорные минералы:</b><br>Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Ильменит Fe <sub>3</sub> TiO <sub>3</sub><br>Пироксен CaMg[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]<br>Роговая обманка<br>Ca <sub>2</sub> Na(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>4</sub> (Al,Fe <sup>3+</sup> )[(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> [OH] <sub>2</sub><br>Эпидот Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ][SiO <sub>4</sub> ][OH]<br>Турмалин (Na,Ca)(Mg,Al) <sub>6</sub> [B <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> (O,OH) <sub>30</sub><br>Сфен CaTi[SiO <sub>4</sub> ]O, Рутил TiO <sub>2</sub> ;<br>Лейкоксен mTiO <sub>2</sub> ·nSiO <sub>2</sub> ; Циркон ZrSiO <sub>4</sub><br>Дистен Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]O, Альмандин Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub><br>Апатит Ca <sub>5</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (F, Cl, OH) | Редкие и<br>единичные зерна | Редкие и<br>единичные зерна |
| <b>Рудные минералы сульфиды</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>26,4-33,9</b>            | <b>30,94 – 37,01</b>        |
| Пирит Fe <sub>2</sub> S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 17,9-20,1                   | 13 – 15,93                  |
| Пирротин Fe <sub>1-x</sub> S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,1-0,3                     | 17,34 – 20,61               |
| Халькопирит CuFeS <sub>2</sub> ; ковеллин CuS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0,1-0,2                     | 0,2 – 0,1                   |
| Арсенопирит FeAsS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 7,2-11,0                    | 0,4 – 0,37                  |
| Галенит PbS, сфалерит ZnS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1,1-2,3                     | -                           |
| <b>Вторичные минералы:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>12,4-34,2</b>            | <b>18,8 – 21,22</b>         |
| Гидроксиды железа: Гетит FeO(OH), гидрогетит                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 6,0-9,8                     | 10,3 – 10,42                |
| Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1,5-4,5                     | 0,4 – 0,5                   |
| Гипс (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O);                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,2-1,2                     | 2,6 – 3,5                   |
| Глинистые агрегаты;<br>Алюминит (Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O);<br>Каолин (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> );<br>Монтмориллонит<br>(Na,Ca) <sub>0,3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,1-2,0                     | 2,1 – 2,6                   |
| Мелантерит FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; Корнелит Fe <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·15H <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0,1-2,8                     | 2,1 – 2,5                   |
| Ярозит KFe <sup>III</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 0,5-2,7                     | 1,1 – 1,3                   |
| Скородит FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O;<br>Туелеит Fe <sub>6</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O;<br>Закаит Fe <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH·5H <sub>2</sub> O;<br>Серментит Fe <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> )OH·5H <sub>2</sub> O;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 3,0-8,5                     | 0,1 – 0,2                   |
| Англезит PbSO <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0,5-1,2                     | -                           |
| Сера самородная S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 0,5-1,5                     | 0,1 – 0,2                   |

Вторичные минеральные фазы, появившиеся в процессе изменения первичного вещества лежалых хвостов, в количественном выражении могут достигать 21,2 – 34,2 %. Минеральный состав Артемовской ЗИФ представлен ассоциацией гидроксидов железа и глинисто-сульфатной минеральной фазой, в хвостах Советской ЗИФ – гидроксидов железа и сульфоарсенатными минеральными формами. В подчиненном количестве присутствуют гипс, гематит и самородная сера.

По гранулометрическим параметрам наиболее представительным является класс крупности менее 0,5 мм. Исследования минерального состава в данном классе выполнены отдельно для легкой и тяжелой фракций. Лежалые хвосты на 70 % представлены легкой фракцией и на 30 % тяжелой. Учитывая имеющиеся различия в литологическом и химическом составе техногенных осадков, исследования минеральных форм и комплексов проведены отдельно для верхних и нижних горизонтов осадочных толщ.

В легкой фракции лежалых хвостов из верхнего горизонта преобладает кварц, обломки сланцев, полевых шпатов и доломита. Кроме этого широко развиты агрегаты, состоящие из породообразующих минералов, ассоциирующих с гидроксидами железа (рис 2.44а). Бурую окраску обломочному материалу придают пленки и корочки гидроксидов железа, развитые по поверхности минеральных форм и по плоскостям сланцеватости.



**Рис. 2.44.** Минеральный состав легкой и тяжелой фракции верхнего горизонта лежалых хвостов Советской ЗИФ.

**а** – легкая фракция, класс крупности  $-0,25+0,1$ мм, сформирована преимущественно кварцем (1), уплощенными обломками слюдяных сланцев (2) и гидроксидами железа (3-4-5). Увел.  $16,3^x$  (МБС-10).

**б** – тяжелая фракция, класс крупности  $-0,25+0,1$ мм, сформирована преимущественно зернами сульфидов и гидроксидов железа. Бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $16,3^x$  (МБС-10).

Кварц, встречается в виде сростков и самостоятельных зерен. Изометричные и удлиненные зерна, часто содержат тонкие включения рудных минералов. На поверхности кварца в микротрещинах присутствуют глинистые минералы и гидроксиды железа. Доля свободных зерен составляет от 50 до 70 %. Сростки с кварцем образуют рудные минералы, хлориты и карбонаты.

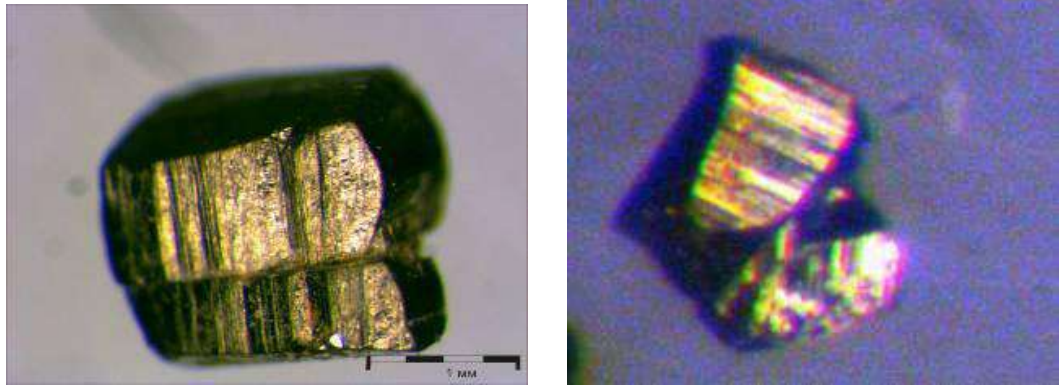
Полевые шпаты представлены преимущественно альбитом. При исследовании методом оптической микроскопии выявлены призматические и таблитчатые зерна альбита. Существенных вторичных изменений минералов не выявляется.

Слюдистые сланцы наблюдаются в виде уплощенных обломков от светло-серого до темно-серого цвета. Серицит проявляется чешуйчатыми образованиями серебристо-желтого цвета, хлорит фиксируется в виде трояно-зеленых чешуйчато-зернистых агрегатов. Часто слюдистые минеральные выделения, ассоциируя с глинистой массой, образуют плотные комковатые агрегаты. Доломит представлен светло-серыми, иногда с желтоватым оттенком ромбовидными кристаллами, а также зернистыми агрегатами.

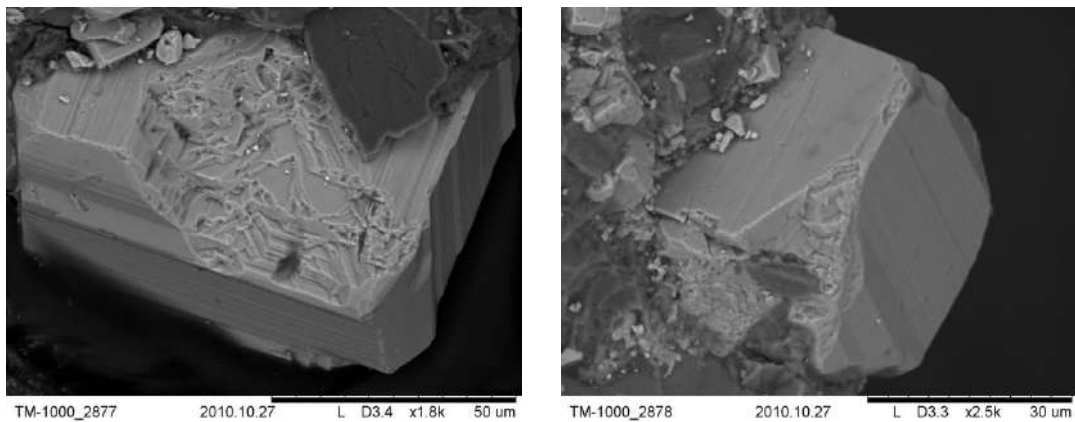
В тяжелой фракции преобладают свободные зерна сульфидов (рис. 2.44 б). В подчиненном количестве встречаются гидроксиды железа. Как правило, сульфиды в верхнем горизонте слабо подвергнуты процессам вторичного преобразования.

Пирит представлен в основном светло-латунными и светло-желтыми кристаллами кубической формы и угловатыми обломками (рис. 2.45). Кристаллы пирита повсеместно претерпевают механическое разрушение, что хорошо видно при их изучении под электронным микроскопом. В качестве примера на рисунке 2.46 показаны стадии дезинтеграции первичных зерен. Поверхность минералов существенно деформирована, отчетливо проявлены сколы граней кристаллов, обнажающие внутренние зоны зерен. В ряде случаев по поверхности кристаллических форм развиваются пленки гидроксидов железа. Методом микрозондового анализа установлено, что в химическом составе пирита преобладают железо 49,3 % и сера 42,5 %, в значительно меньшем количестве фиксируется медь 0,7 % (рис. 2.47).

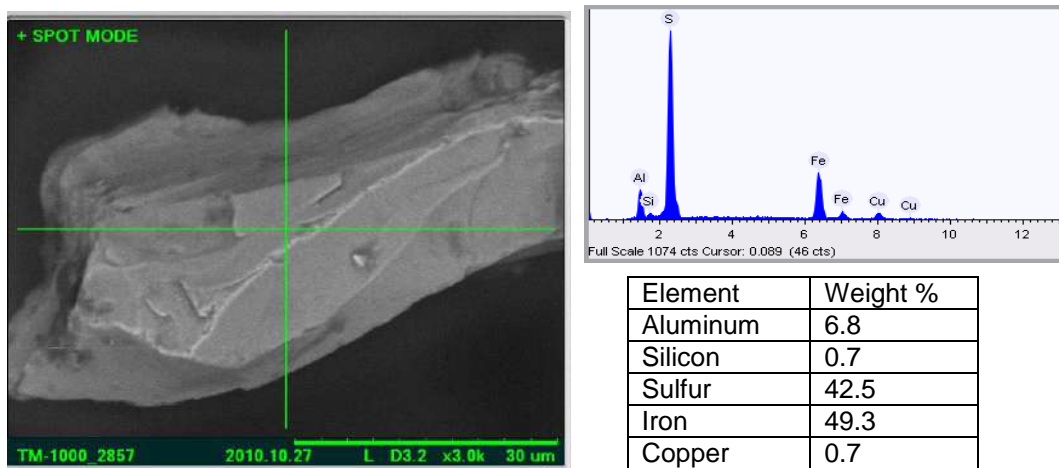
Пирротин преимущественно представлен в виде таблитчатых и пластинчатых обломков бронзово-желтого цвета с бурой побежалостью. Часто пирротин ассоциирован с пиритом, который в виде кубиков вкраплен внутрь зерен пирротина. Химический состав минерала отличается высокими показателями железа 64,5 % и серы 30,1 %. Концентрация меди не превышает 0,9 %. Алюминий и кварц фиксируются в составе глинистых примазок, развитых на поверхности минералов, в концентрациях 3,7 % и 0,7 % соответственно (рис. 2.48).



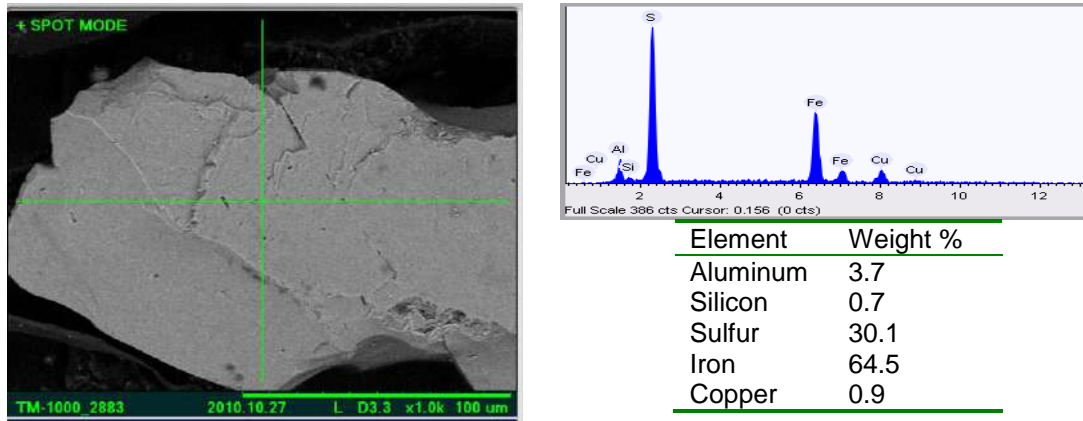
**Рис. 2.45.** Сrostки кристаллов пирита. Биноклярный микроскоп, отраженный свет. Увел. 32,4<sup>x</sup> (МБС-10).



**Рис. 2.46.** Механическое разрушение кристаллов пирита в верхнем горизонте лежалых хвостов, с начальной стадией окисления до гидроксидов железа. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



**Рис. 2.47.** Химический состав пирита из верхнего горизонта лежалых хвостов Советской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.



**Рис. 2.48.** Химический состав пирротина из верхнего горизонта лежалых хвостов Артемовской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Арсенопирит встречается в виде обломков кристаллов призматической формы стального и серого цвета с металлическим блеском, а также в виде агрегатов. Реже проявляются пирамидальные и призматические кристаллы. На гранях зерен арсенопирита повсеместно присутствуют сколы, образованные в результате механического воздействия. В химическом составе первичных зерен арсенопирита доминируют железо 44,5 %, мышьяк 28 %, сера 20,3 % (рис. 2.49). Из элементов примесей, присутствуют кобальт, никель, медь. Местами на поверхности минерала установлены глинистые фазы с высокими концентрациями алюминия, кремния и кальция.

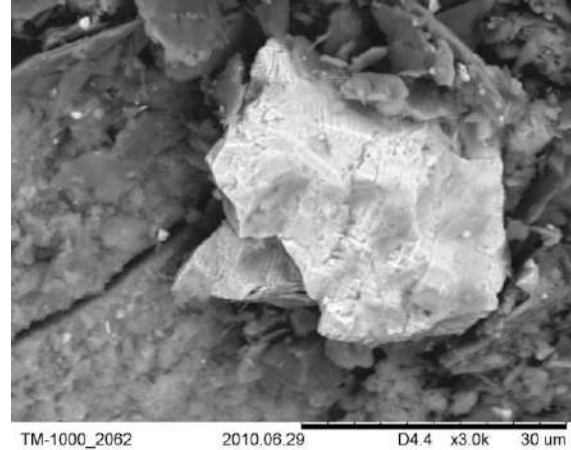
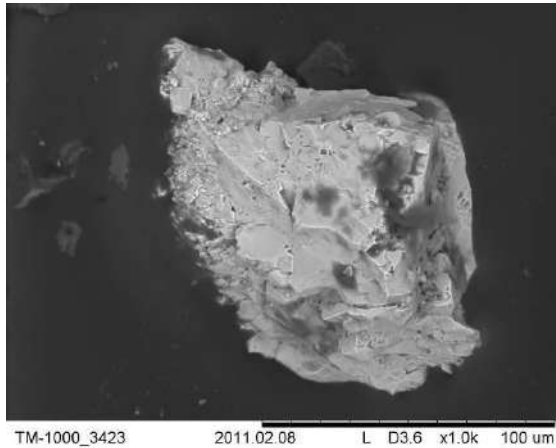
В нижнем горизонте лежалых хвостов минеральный состав как легкой, так и тяжелой фракций заметно меняется. Легкая фракция крупностью менее 0,5 мм состоит из зерен кварца, обломков слюдястых сланцев, полевых шпатов и доломита. В меньшей степени присутствуют уплотненные комковатые агрегаты глинистых минералов, растительные остатки, углистые обломки, скрытокристаллические агрегаты скородита, серы и гидроксидов железа (рис. 2.50).

Вторичные изменения доломита в нижнем горизонте хвостов отчетливо фиксируются методом электронной микроскопии. Зерна доломита расслаиваются, его поверхность покрывают кристаллы гипса и местами вторичные минеральные фазы гидроксидов железа (рис. 2.51).

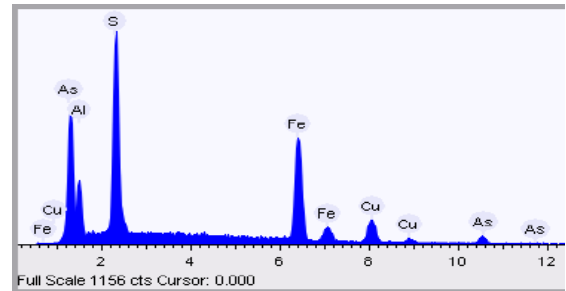
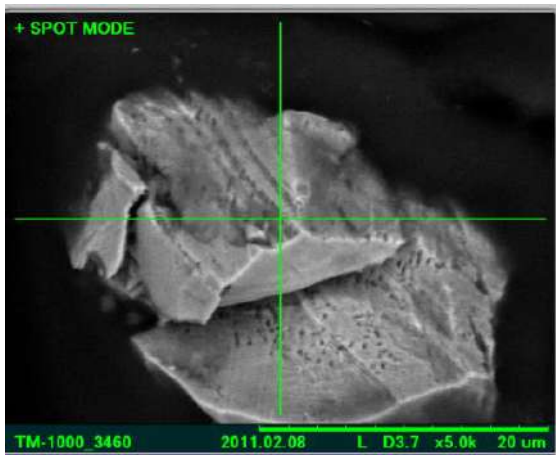
Тяжелая фракция состоит из сульфидных минералов, в разной степени окисленных. Частично сульфиды сцементированы субмикроскопическими выделениями серы, сульфатно-глинистыми и глинисто-железистыми минеральными фазами в плотные



агрегаты. В меньшей мере встречаются скрытокристаллические агрегаты скородита, самородная сера, гидроксиды железа, комковатые плотные обломки, состоящие из аморфных минеральных фаз сульфоарсенатов и сульфатов железа, ассоциированных с глинистыми минералами (рис. 2.52). Значительно реже в тяжелой фракции отмечаются ожелезненные обломки слюдистых сланцев и полевых шпатов.



а



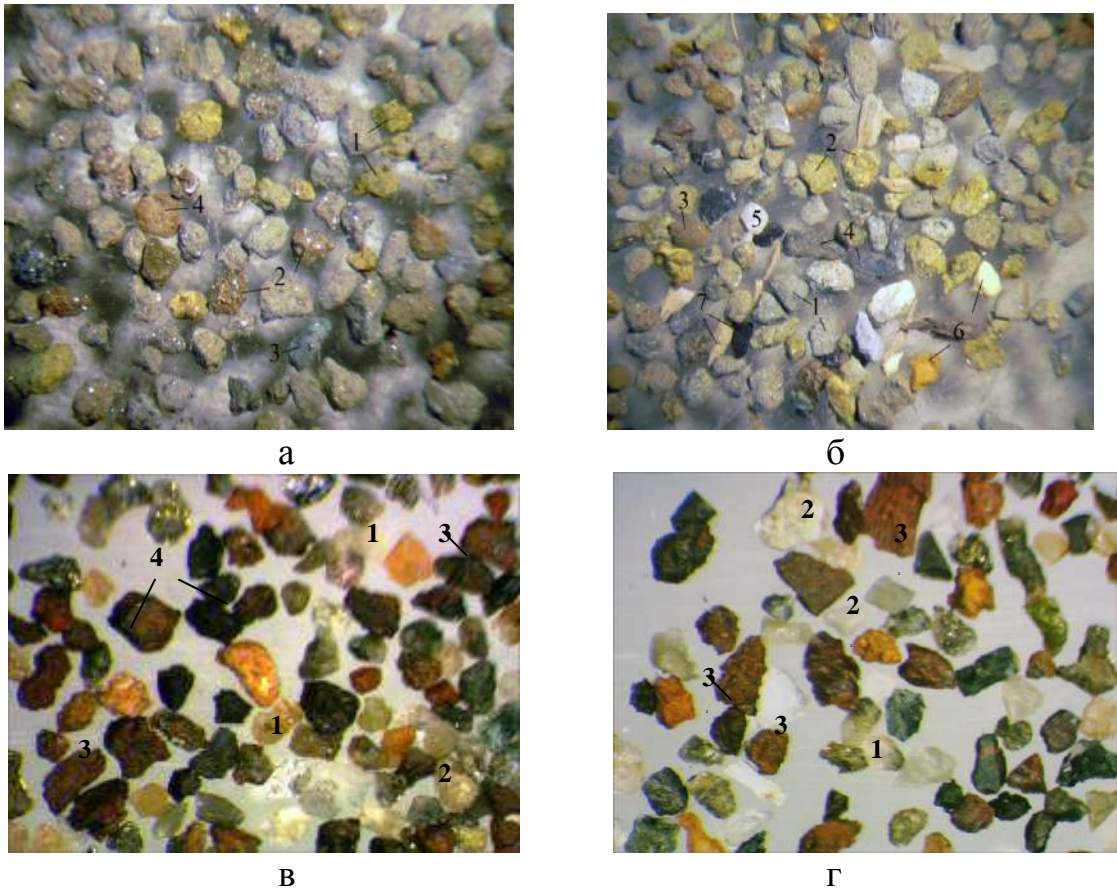
| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 7.0      |
| Sulfur   | 20.3     |
| Iron     | 44.5     |
| Copper   | 0.2      |
| Arsenic  | 28.0     |

б

**Рис. 2.49.** Морфология (а) и химический состав арсенопирита (б) из верхнего горизонта лежащих хвостов Советской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Зерна пирита (рис. 2.53 а), пирротина (рис. 2.53 б) и арсенопирита (рис. 2.53 в) в разной степени вторично изменены. Преобразования пирита происходят в несколько стадий. Как правило, процесс окисления начинает развиваться в зонах механического повреждения зерен. На деформированных гранях и плоскостях формируются окисные корочки, которые впоследствии покрывают поверхность минерала целиком.





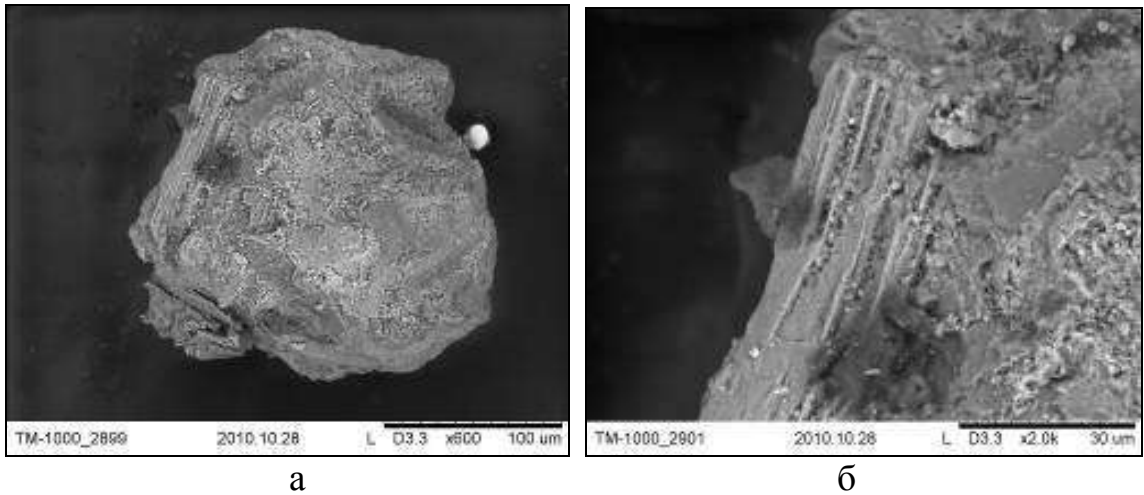
**Рис. 2.50.** Минеральный состав легкой фракции нижнего горизонта лежалых хвостов Советской ЗИФ (а, б) и Артемовской ЗИФ (в, г).

**а, б** – Фракция класс крупности –  $0,5 + 0,25$  мм. Представлена кварцем, хлритом, алмандином, рудными минералами, гидроксидами железа. Минеральные агрегаты в разной степени пропитаны выделениями серы (1), гидроксидами железа (2), ковеллином (3). Отмечаются ожелезненные обломки слюдистых сланцев (4), кварца (5), скородит (6). Биноклярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $28,6^x$  (МБС-10).

**в, г** – Фракция класс крупности –  $0,5 + 0,25$  мм состоит из зерен кварца (1), и доломита 2 с примесью гидроксидов железа (3). Присутствуют сростки псевдоморфоз пирита (4). Биноклярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $28,6^x$  (МБС-10).

Химический состав окисных корочек отличается заметным увеличением содержания железа и уменьшением серы по отношению к первичным зернам пирита. На завершающей стадии происходит полное разложение минерала до стадии гидроксида железа, однако с сохранением первоначальной морфологии зерна. Содержание железа в продуктах замещения пирита резко доминирует над серой и другими ингредиентами.

На рисунке 2.54 отражены изменения химического состава пирита на последовательных стадиях его вторичного преобразования. Изначально железо и сера присутствуют в пирите на уровне 50,3% и 48,3% соответственно (рис. 2.54 а).



**Рис. 2.51.** Особенности вторичных изменений доломита в нижнем горизонте лежалых хвостов Артемовской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

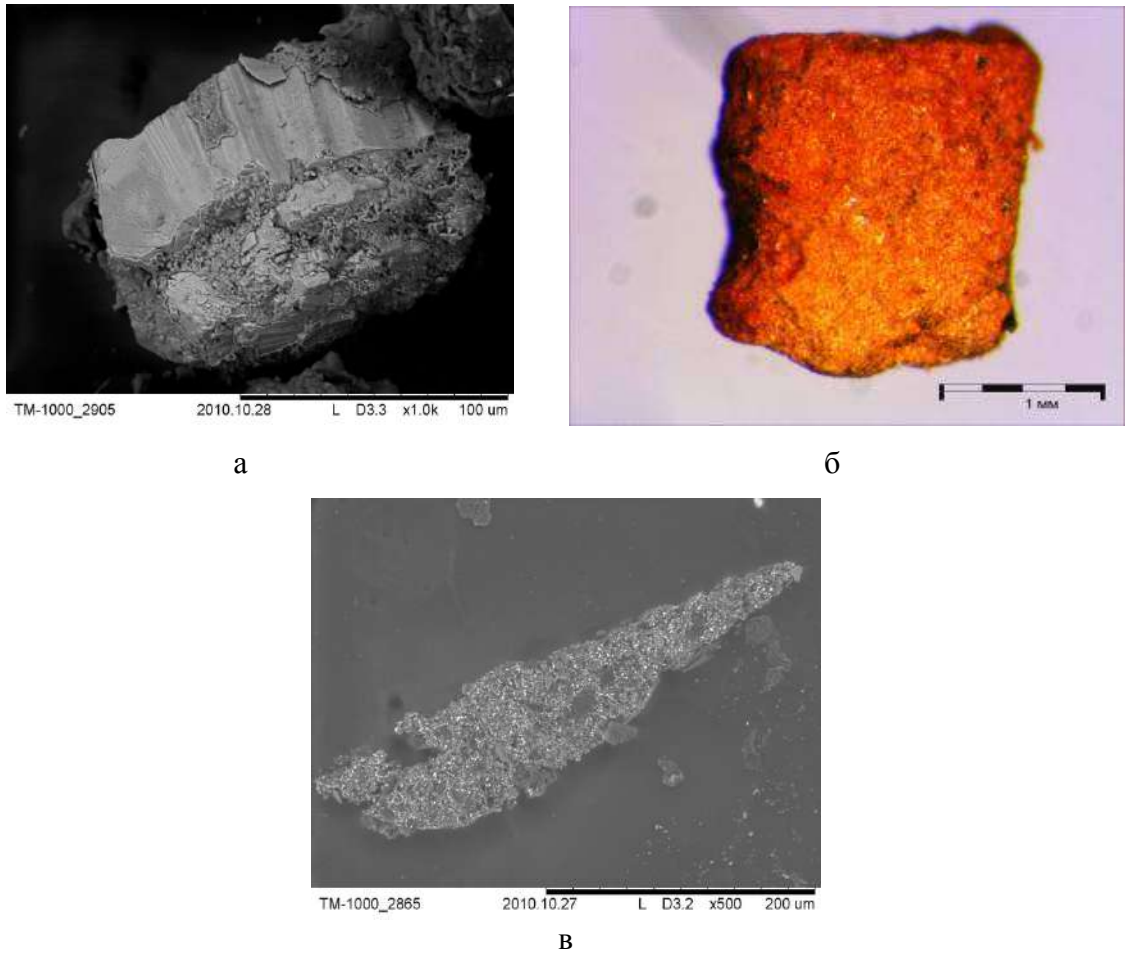
**а** – субкристаллические формы гипса, покрывающие поверхность доломита;  
**б** – структуры расслоения внутренних зон зерен доломита.



**Рис. 2.52.** Тяжелая фракция лежалых хвостов из нижнего горизонта Советской ЗИФ.

**а** – класс крупности –  $0,5 + 0,25$  мм, хвосты сформированы преимущественно самородной серой (1), гидроксидами железа (2), обломками слюдястых сланцев (3), углистыми обломками (4). Биноклярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $28,6^{\times}$  (МБС-10).

**б** – класса крупности –  $0,5 + 0,25$  мм, хвосты сформированы преимущественно самородной серой (1), гидроксидами железа (2), ковелином (3), обломками слюдястых сланцев (4). Биноклярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $16,3^{\times}$  (МБС-10).



**Рис. 2.53.** Изменение зерен сульфидов в нижнем горизонте лежалых хвостов.

**а** – разрушение кристаллов пирита с замещением его землистым гидрогетитом по деформированным зонам. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

**б** – псевдоморфоза гидроксидов железа по пириту с сохранением первичной кубической формы. Бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $32,4^x$  (МБС-10).

**в** – Псевдоморфоза гидроксидов железа по арсенопириту. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

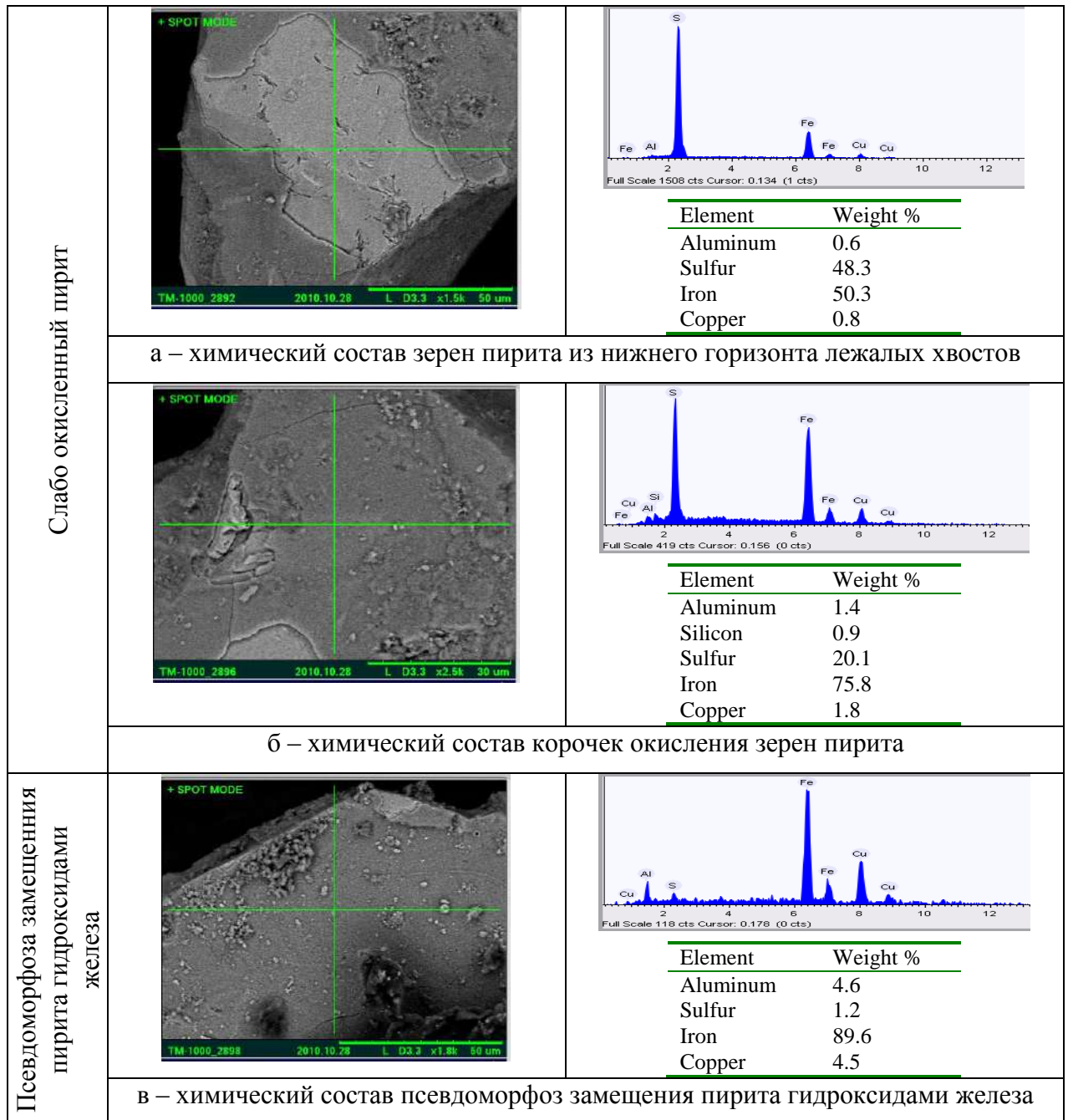
В окисных корочках содержание железа увеличивается до 75,8 %, а серы уменьшилось до 20,1 % (рис. 2.54 б). В псевдоморфозах содержание железа доминирует до 89,6 %, а серы падает до минимума 1,2 % (рис. 2.54 в).

Помимо псевдоморфоз, окисление пирита способствует полной деструкции первичных зерен. Это обусловлено тем, что корочки окисления начинают отслаиваться от поверхности минералов. Потеря периферийных частиц изменяет как объем, так и форму зерен, что в конечном итоге приводит к преобразованию первичных кристаллических сульфидных минеральных форм в тонкие агрегаты.

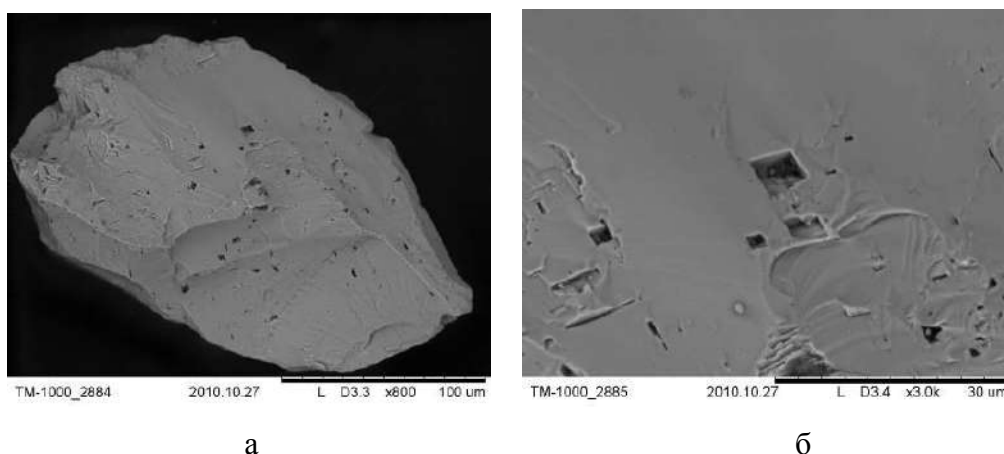
Вторичные изменения пирротина также отчетливо проявлены. На начальной стадии окисления поверхность пирротина освобождается от кристаллических зерен



пирита (рис. 2.55), что приводит к образованию кубических полостей и каверн, открывающих пути проникновения окисляющих растворов вглубь зерна.



**Рис. 2.54.** Изменение химического состава пирита на последовательных стадиях его вторичного преобразования в нижнем горизонте лежалых хвостов Советской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.



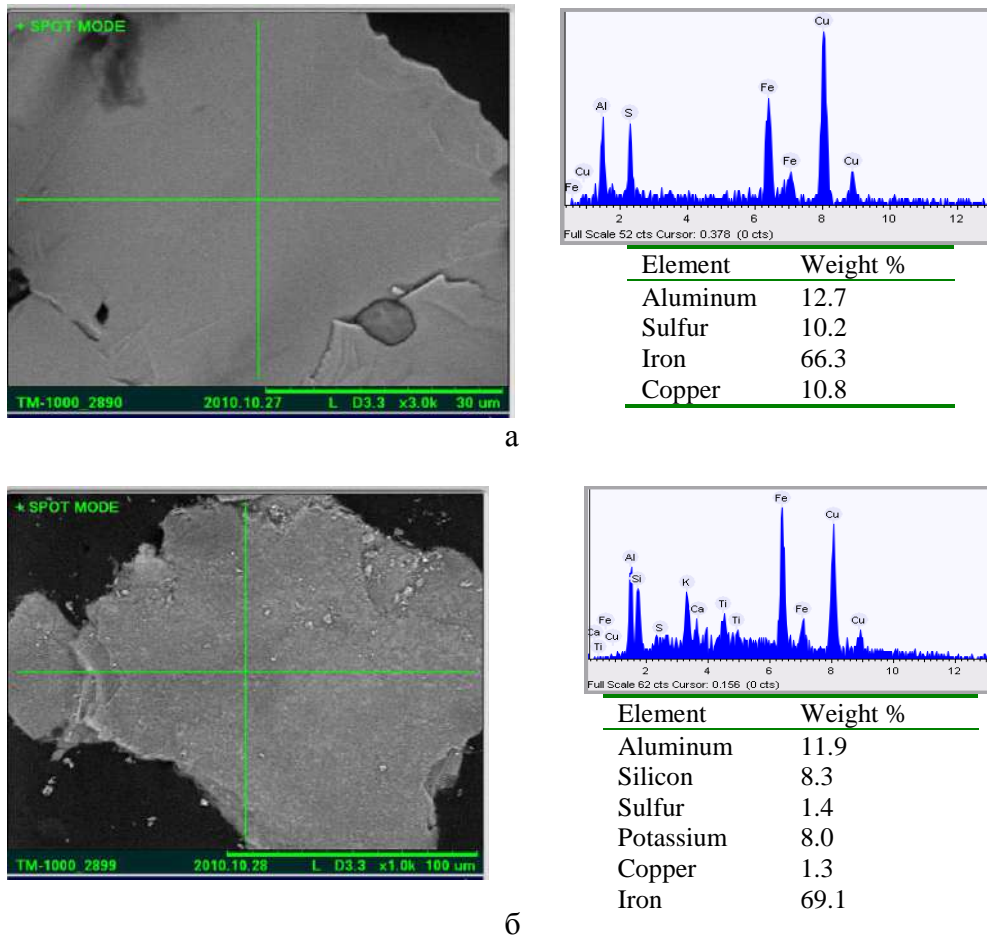
**Рис. 2.55.** Начальная стадия вторичного преобразования пирротина в нижнем горизонте лежалых хвостов Артемовской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

**а** – общий вид;

**б** - полости кубической формы на поверхности пирротина, образованные при выщелачивании пирита.

В зависимости от активности окисляющих растворов преобразование пирротина происходит либо на ограниченных участках, которыми, как правило, являются наиболее деформированные зоны поверхности зерна, либо по всему зерну, превращая его в землистую массу гидроксидов железа. В процессе вторичного преобразования пирротина концентрация серы в минерале снижается от 10 % до 1,4 %, меди от 10,8 % до 1,3 %. Кроме этого на поверхность зерен, подвергшихся процессам окисления, выносятся титан, калий и другие ингредиенты (рис. 2.56).

Арсенопирит, как и другие сульфиды, также подвержен заметным вторичным преобразованиям. На начальной стадии на поврежденных гранях и сколах зерен минерала образуются землистые скопления скородита, местами ассоциирующего с глинистым веществом. На более поздних стадиях вторичными процессами разрушаются не только периферийные, но и центральные части минеральных форм, в контурах которых образуются псевдоморфозы гидроксидов железа. Динамика изменения химического состава арсенопирита на разных стадиях вторичного преобразования отражена на рисунке 2.57.



**Рис. 2.56.** Химический состав пирротина в нижнем горизонте лежалых хвостов Артемовской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

**а** - начальная стадия вторичного преобразования

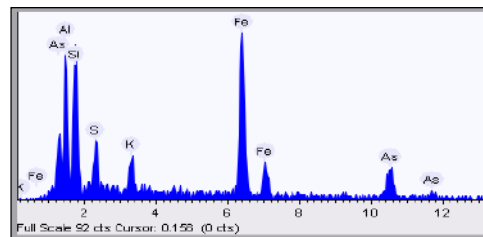
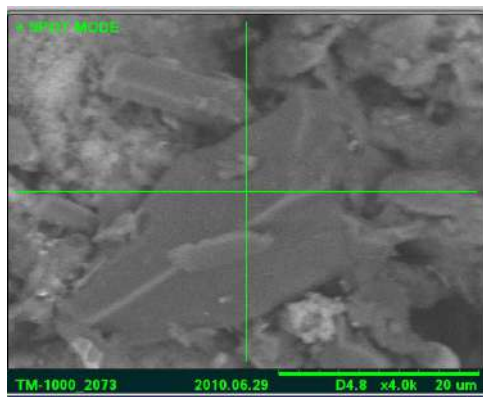
**б** - псевдоморфоза замещения пирротина гидроксидами железа

На начальных стадиях процесса из арсенопирита выщелачиваются мышьяк и сера. Их концентрация в минерале падает от 10,4 % до 1,6 % и от 3,9 % до 1,2 % соответственно. Количественный показатель железа растет от 58,6 % до 88,0 %.

Помимо сульфидов, в тяжелой фракции фиксируются ассоциированные вторичные минеральные выделения гетита, скородита, гематита, самородной серы, гидроксидов железа. Морфологические особенности вторичных минеральных фаз отражены на рисунке 2.58.

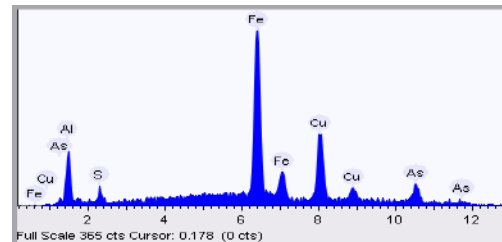
Гетит встречается в виде темно-серых плотных выделений, обладающих характерной сотовой и ячеистой поверхностью, а также в виде охр желто-бурого и коричневого оттенка, развитых на поверхности сульфидов. Скородит наблюдается в виде уплотненных землистых агрегатов, с примесью серы и глинистых минеральных фаз,

окрашенных гидроксидами железа в бурые цветовые гаммы. Гематит образует чешуйчатые агрегаты и почковидные выделения. Самородная сера в виде корочек желтого цвета находится в тесном сростании с аморфным кремнеземом и гидроксидами железа. Скрытокристаллические выделения серы в ассоциации с сульфатами и сульфоарсенатами железа часто выполняют роль цементирующей массы, скрепляя между собой рудные минералы и обломки горных пород.



| Element   | Weight % |
|-----------|----------|
| Aluminum  | 12.6     |
| Silicon   | 11.4     |
| Sulfur    | 3.9      |
| Potassium | 3.1      |
| Iron      | 58.6     |
| Arsenic   | 10.4     |

а



| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 8.0      |
| Sulfur   | 1.2      |
| Iron     | 88.0     |
| Copper   | 1.1      |
| Arsenic  | 1.6      |

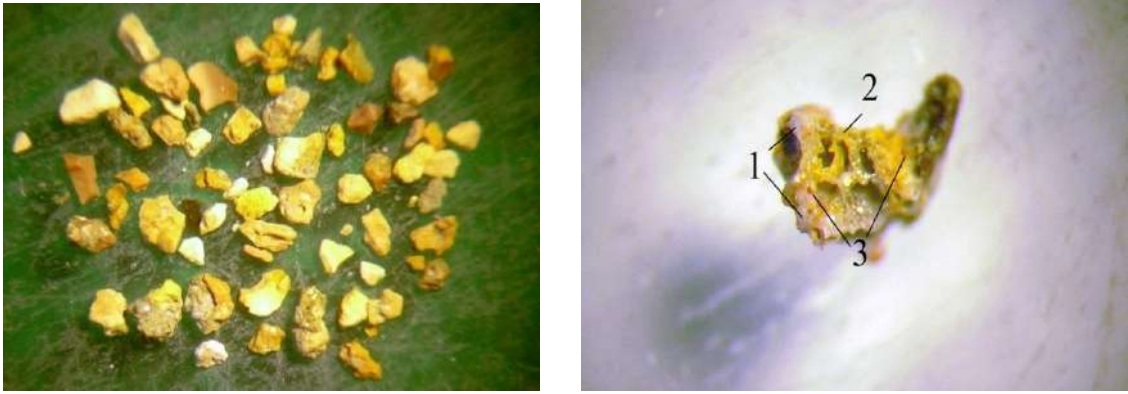
б

**Рис. 2.57.** Химический состав арсенопирита в нижнем горизонте лежалых хвостов Советской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

**а** – замещение поверхности арсенопирита гидроксидами железа;

**б** – псевдоморфоза замещения арсенопирита гидроксидами железа.





а

б

**Рис. 2.58.** Морфологические особенности вторичных минеральных фаз из нижнего горизонта лежалых хвостов Советской ЗИФ.

**а** – плотные землистые выделения скородита, с примесью самородной серы и глинистых минералов. Биноккулярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $28,6^{\times}$  (МБС-10).

**б** – выделения аморфного кремнезёма (1), серы (2), гидроксидов железа (3). Биноккулярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $16,3^{\times}$ .

### 2.3. Вещественный состав лежалых хвостов из хвостохранилищ железорудных горно-обогатительных комбинатов

#### 2.3.1. Литологический состав

Лежалые хвосты Краснокаменского хвостохранилища представляют собой рыхлые средне и тонкозернистые землистые отложения буро-коричневого цвета (рис. 2.59 а), содержащие комковатые пористые песчано-железистые агрегаты размером от 5 до 30 мм и вкрапления карбонатных минеральных фаз (рис. 2.59 б). В разрезе техногенной толщи хвосты визуально выглядят достаточно однородными и формируют субгоризонтальные слои, в которых присутствуют маломощные (0,5 – 3,0 см) прослои черных песков (рис. 2.60).

Результаты определения физико-механических параметров техногенных осадков проведены в таблице № 3. Пористость хвостов в пляжной зоне составляет 42,1 % – 46,34 %, плотность 1,2 – 1,5 г/см<sup>3</sup>, коэффициент фильтрации 0,000021 – 0,000034 см/сек. Фильтрационные параметры осадков, размещенных в зоне пруда отстойника, заметно меняются: пористость 29,7 %, плотность грунта 2,9 г/см<sup>3</sup>, коэффициент фильтрации до 0,000003 см/сек (табл. 2.23).

Вещество техногенных отложений хвостохранилища, в целом, однородно. Его основу составляют кварц, полевые шпаты и оксиды железа. В подчиненном количестве

присутствуют слоистые алюмосиликаты: хлорит, биотит. Вместе с тем, по гранулометрическим характеристикам и степени вторичных преобразований породообразующих и рудных минералов в разрезе массива лежалых хвостов четко выделяется два горизонта. Литологическая колонка техногенных отложений, приведена на рисунке 2.61.



**Рис. 2.59.** Общий вид лежалых хвостов из хвостохранилища Краснокаменского ГОКа.



**Рис. 2.60.** Градационная слоистость лежалых хвостов в хвостохранилище Краснокаменского ГОКа.

Таблица 2.23 Основные фильтрационные показатели лежалых хвостов

| Физико-механические параметры       | Пляжная зона |            | Пруд отстойник |
|-------------------------------------|--------------|------------|----------------|
|                                     | Скважина 6   | Скважина 3 | Скважина 9     |
| Пористость, %                       | 42,1         | 46,34      | 29,7           |
| Плотность грунта, г/см <sup>3</sup> | 1,2          | 1,5        | 2,9            |
| Коэффициент фильтрации, см/сек      | 0,000021     | 0,000034   | 0,000003       |

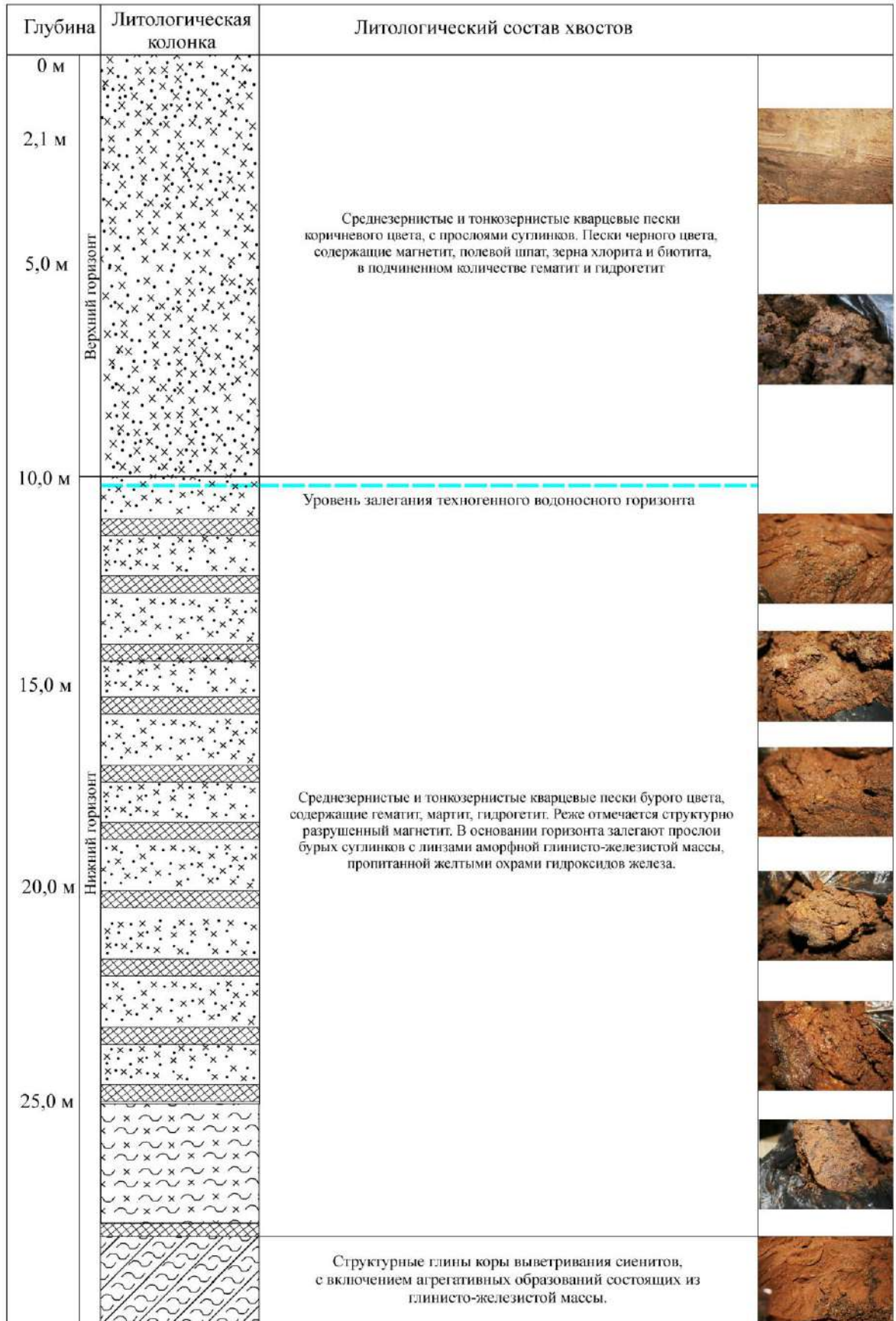
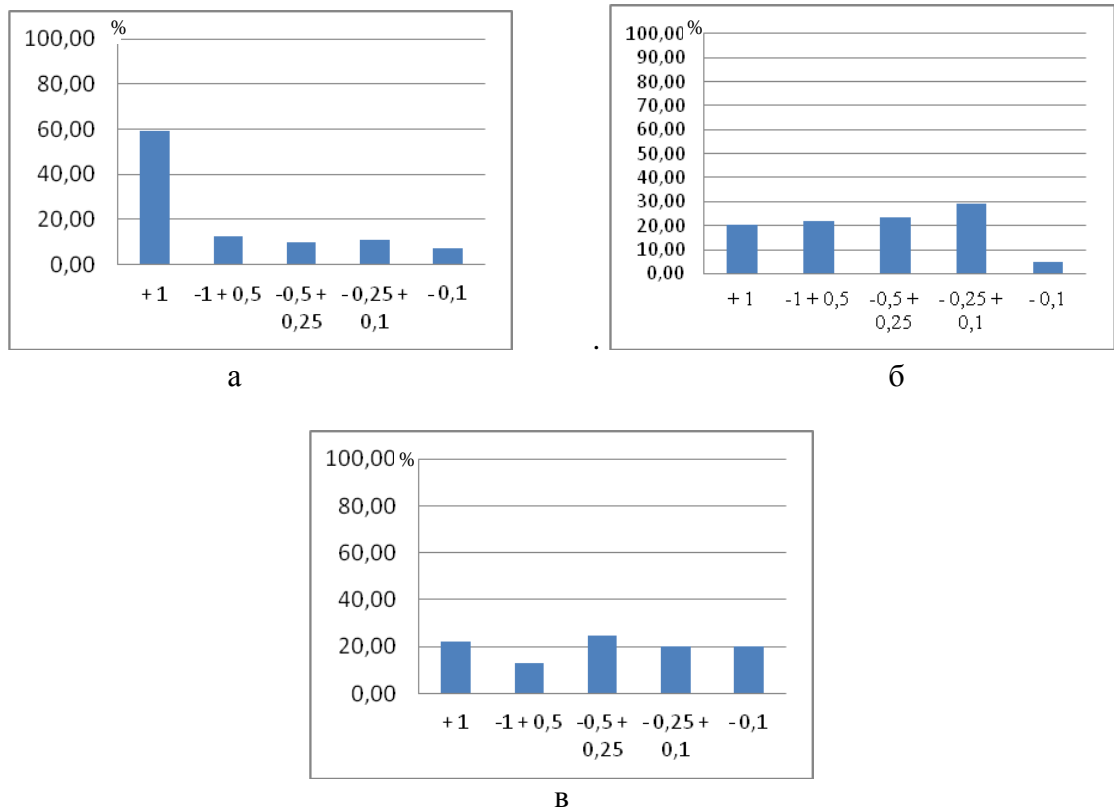


Рис. 2.61. Литологическая колонка лежалых хвостов из хвостохранилища Краснокаменского ГОКа.

В верхнем горизонте техногенной осадочной толщи, залегающем в интервале от 0,0 – 10,0 м, порядка 60 % приходится на материал крупностью более 1 мм, что обусловлено интенсивным агрегированием мелких зерен минералов в плотные комки, внутри которых они «склеены» материалом пелитовой размерности. Содержания материала в более мелких классах близко между собой и находится на уровне 10 – 15 % (рис. 2.62 а). При отмывке проб происходит дезинтеграция материала за счет того, что «склеивающий» компонент смывается и зерна освобождаются. В отмытых пробах класс крупности  $-0,25 + 0,1$  мм становится преобладающим (29,14 %). Остальные классы крупности характеризуются примерно равными содержаниями (20,40 – 23,57 %), за исключением класса крупности  $-0,1$ , количество которого незначительно 5,08 % (рис. 2.62 б).



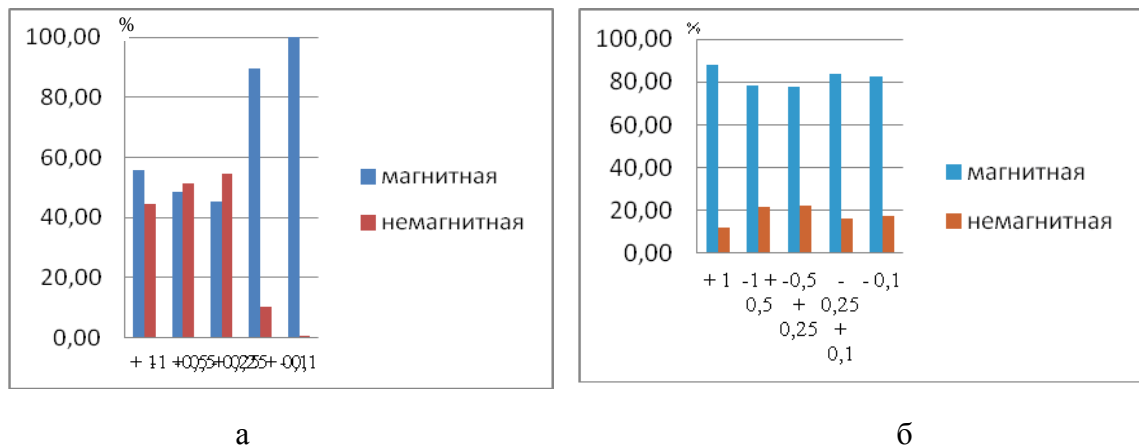
**Рис. 2.62.** Диаграммы гранулометрического состава лежалых хвостов.  
**а** - осадки верхнего горизонта; **б** - отмытые осадки верхнего горизонта;  
**в** - осадки нижнего горизонта.

Техногенные осадки нижнего горизонта лежалых хвостов, залегающие на глубине ниже 10 метров, отличаются более тонким и равномерным гранулярным составом (рис. 2.62 в). Содержание материала во всех классах крупности находится на уровне 18 – 20 %. Выделяется класс крупности  $-0,5 + 0,25$ , количественный показатель, которого составляет 23 %. В придонной части хвостохранилища в составе осадочных



отложений распространены маломощные бурые и желто-бурые прослои, сложенные тонкой агрегированной глинистой массой, в разной степени, пропитанной гидроксидами железа. Кроме того, отмечаются линзовидные тела, в которых глинисто-железистая фаза цементирует обломки горных пород и минеральных выделений.

Классифицированный материал проб из осадков верхнего и нижнего горизонтов подвергался фракционированию по магнитным свойствам. Результаты магнитной сепарации приведены на рисунке 2.63. Из диаграммы видно, что для осадков из верхнего горизонта характерно практически равное соотношение магнитной и немагнитной фракций в средних классах, и преобладание магнитной составляющей в тонких классах (рис. 2.63 а).



**Рис. 2.63** Диаграммы процентного соотношения магнитной и немагнитной фракций классифицированного материала лежалых хвостов.

**а** – осадки верхнего горизонта; **б** – осадки нижнего горизонта.

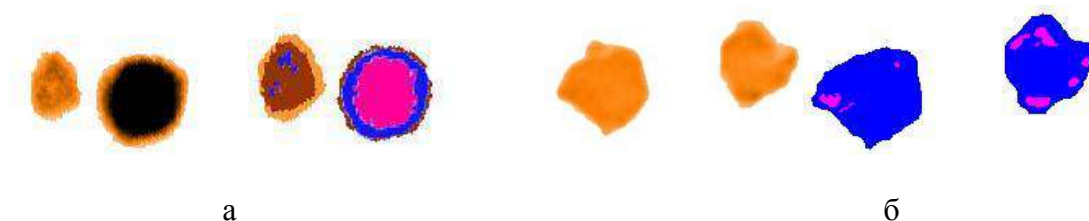
Относительно слабо выраженное содержание магнитной фракции в средних классах крупности обусловлено тем, что на зерна и обломки магнетита налипает большое количество немагнитных минералов пелитовой размерности. Для осадков из нижнего горизонта характерно явное преобладание магнитной фракции во всех классах ситового анализа, что связано с повышенным содержанием агрегатов магнетитового состава и свободных зерен магнетита (рис. 2.63 б).

Визуально магнетит в магнитных фракциях из верхнего и нижнего горизонтов лежалых хвостов внешне одинаков. Однако, при больших увеличениях проявляется некоторые различия. Зерна магнетита из верхнего горизонта по существу являются магнетит-гематит-гетитовыми агрегатами с переменным содержанием и различным взаимоотношением рудных минералов между собой. На поверхности свободных рудных

зерен часто отмечаются рыхлые выделения гидроксидов железа. В ряде случаев поверхность наиболее округлых частиц покрыта сплошной пленкой (скорлупой) окисления толщиной 0,05-0,25 мм. Зерна магнетита из нижнего горизонта имеют более выраженные кристаллические очертания. Ребра и вершины кристаллов немного сглажены, но в целом они сохраняют октаэдрическую форму. Вместе с тем, практически все кристаллические формы магнетита подвержены процессам мартитизации. Однако, мартит развивается внутри зерен магнетита по локальным зонам. На рисунке 2.64 приведены томограммы, которые визуальнo подчеркивают различия во внутреннем строении зерен магнетита из верхнего и нижнего горизонтов лежалых хвостов.

### 2.3.2. Химический состав

Химический состав хвостов определяется комплексом литофильных (породообразующих) и рудообразующих компонентов (табл. 2.24). Главными среди литофильных ингредиентов являются оксид кремния и оксид алюминия, суммарное содержание которых может достигать 50 %.



**Рис. 2.64.** Рентгенотомография свободных зерен магнетита из лежалых хвостов: томограмма, обработка по «TomAnalysis» (оранжевое – гидроксиды Fe, коричневое – гематит, малиновое — мартит, синее – магнетит).

**а.** – магнетит из верхнего горизонта хвостов, фракция -0,25+0,1;

**б** – магнетит из нижнего горизонта хвостов, фракция -0,25+0,1.

Доминирующее значение принадлежит оксиду кремния, количественные показатели которого слабо варьируют от 39,5% до 41 %. Относительно малые содержания характерны для CaO и MgO. Главные породообразующие компоненты SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и MgO входят в состав породообразующих минералов: полевых шпатов и слоистых алюмосиликатов. Кремнезем также образует самостоятельную минеральную форму – кварц.

В пробах хвостов отмечаются повышенные содержания микрокомпонентов Ni, Co, Cu, Zn, As, обусловленные сульфидной минерализацией, а также Ba, связанного с баритом.

Таблица 2.24 Химический состав лежалых хвостов

| Компонент                      | Содержание, масс. доля, % |                         |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
|                                | Верхний горизонт хвостов  | Нижний горизонт хвостов |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,06                      | 0,14                    |
| MgO                            | 0,28                      | 0,59                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,99                      | 9,00                    |
| SiO <sub>2</sub>               | 39,50                     | 41,00                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,37                      | 0,31                    |
| K <sub>2</sub> O               | 0,68                      | 0,98                    |
| CaO                            | 1,74                      | 0,78                    |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,85                      | 1,76                    |
| V                              | 0,02                      | 0,02                    |
| MnO                            | 1,27                      | 0,53                    |
| Fe <sub>общ</sub>              | 27,70                     | 30,40                   |
| FeO                            | 2,18                      | 3,55                    |
| Fe <sub>магн.</sub>            | 3,89                      | 7,56                    |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 1,50                      | 2,10                    |

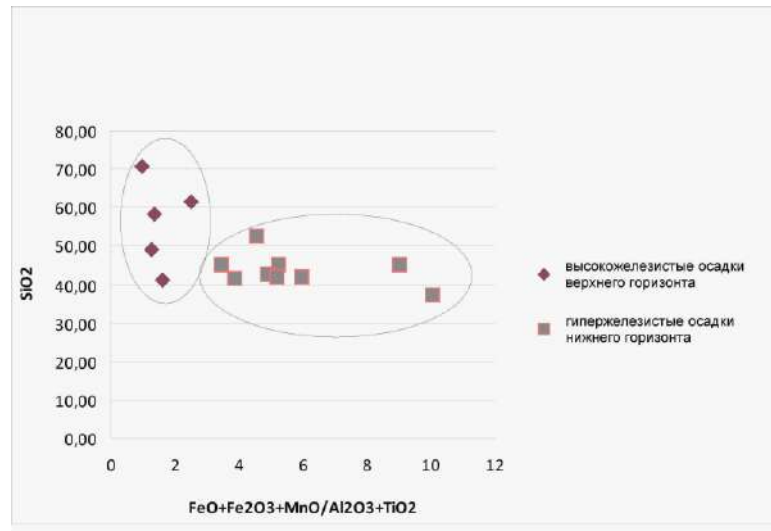
Главным рудным элементом в лежалых хвостах является железо.

Химический состав осадков по разрезу техногенной толщи изменяется незначительно. Некоторые отличительные особенности проявляются в количественных показателях железа, марганца и кальция. В верхнем горизонте хвостов концентрации этих компонентов выражены более отчетливо, чем в нижнем. Так по содержанию MnO это отношение выглядит как 1,27 % к 0,53 %, Fe<sub>общ</sub> 27,7 % к 30,4 %, а CaO 1,74 % к 0,78 %. Вместе с тем содержание закисного железа FeO в хвостах нижнего горизонта возрастает от 2,18 % до 3,55 %, а Fe<sub>магн.</sub> от 3,89 % до 7,56 %.

Поскольку техногенные осадки имеют кремнисто-железистую спецификацию, для определения типа химического состава лежалых хвостов использована методика Е.В. Складорова [158], в основе которой лежат расчеты показателя железистого модуля. Железистый модуль представляет собой отношение суммы оксидов железа и марганца к сумме оксидов алюминия и титана. В процессе выполнения расчетов установлено, что среднее значение железистого модуля для верхнего горизонта техногенного массива составляет 1,6 ед., а для нижнего горизонта 5,4 ед. (рис. 2.65). В соответствии с генетической классификацией Е.В. Складорова грунты верхнего горизонта относятся к кремнисто-высокожелезистому, а нижнего к кремнисто-гипержелезистому типу.

Наряду с основными химическими показателями в составе техногенных осадков установлено постоянное присутствие следующих микроэлементов: As, В, Ва, Со, Сг, Сu, Li, Mn, Мо, Ni, Pb, Ti, V, Zn. В таблице 2.25 представлены среднее (X), максимальное (Max) и минимальное (Min) содержание элементов.





**Рис. 2.65.** Химический состав лежалых хвостов по показателям железистого модуля.

Максимальные значения концентраций, лежащие в пределах от 0,1 до 1 % характерны для марганца и титана. В содержаниях от 0,01 до 0,1 % присутствуют мышьяк, барий, кобальт, медь, ванадий, цинк хром. Концентрации никеля и свинца находятся в интервале от 0,001 до 0,01 %, а молибдена от 0,00001 % до 0,001 %. Распределение валовых концентраций микроэлементов в разрезе массива хвостов отражено на геохимической диаграмме (рис. 2.66).

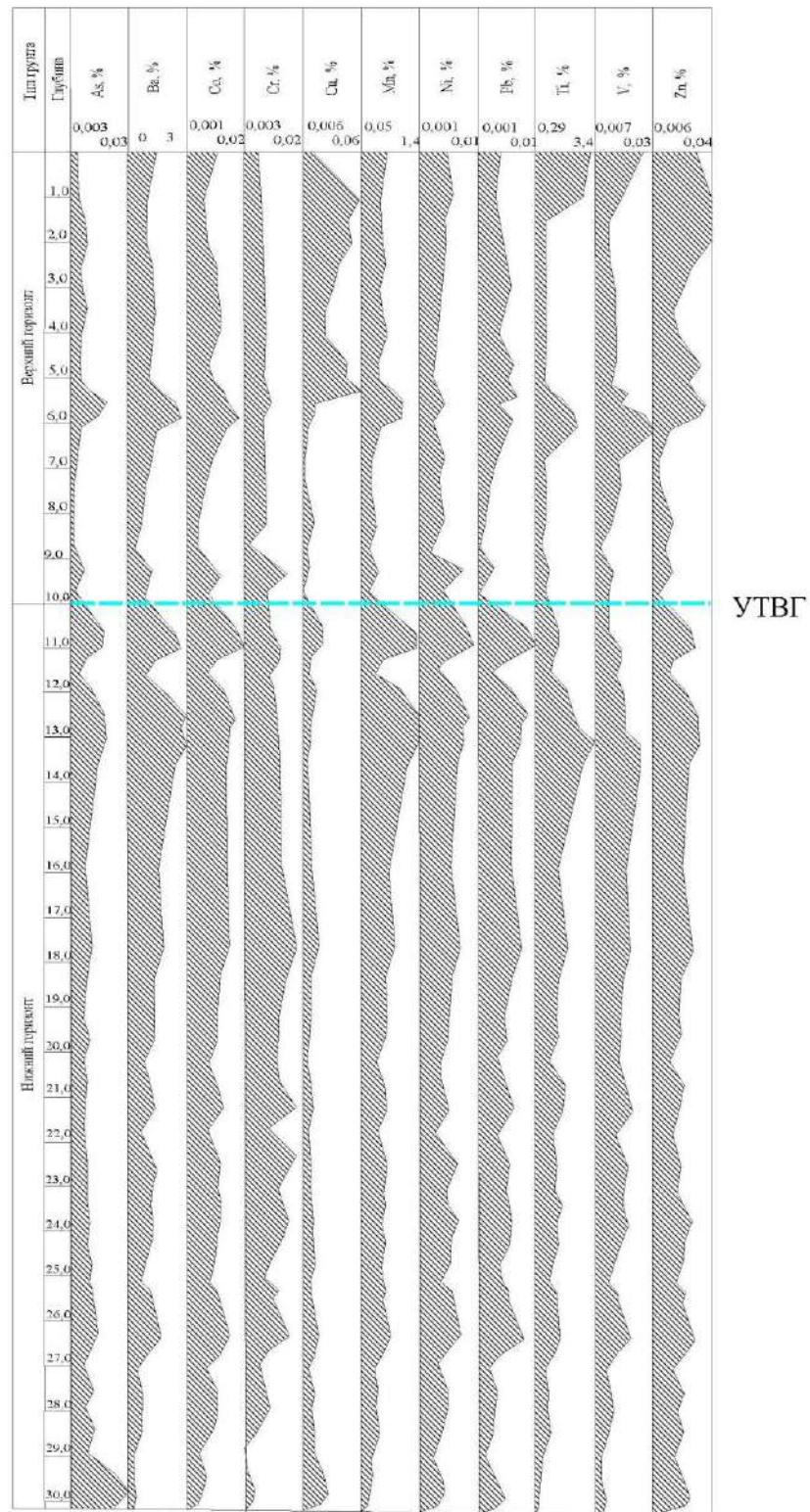
Особенности поведения элементов в разрезе массива хвостов подчеркивают неоднородность состава техногенных отложений. Ряд элементов Ti, V, Co, Cr, Mn, Ni, Pb характеризуется ростом концентраций в нижнем горизонте массива. Элементы As, Cu, Zn распределены равномерно по разрезу, с незначительными локальными колебаниями их концентраций.

Результаты расчетов коэффициентов корреляции элементов из верхнего горизонта техногенного массива представлены в таблице 2.26. Анализ корреляционных связей элементов между собой также указывает на неоднородность состава техногенной толщи. В верхнем горизонте лежалых хвостов (рис. 2.67) геохимические элементы образуют три ассоциации: Fe – Mn – Ti – V – Cr; As – Cu – Pb – Zn – Ni и Al – Ca – Mg – Cu – Mo.

Показатель внутренней связи ассоциации Fe – Mn – Ti – V – Cr находится на уровне от 0,8 ед. Сочетание элементов обусловлено наличием в верхнем горизонте большого количества рудных железистых оксидных минеральных форм. Ассоциация As – Cu – Pb – Zn – Ni представлена сильной связью на уровне 0,78 ед. Характеризует присутствие в лежалых хвостах сульфидных минералов. Ассоциации Al – Ca – Mg – Cu – Mo имеет среднюю связь 0,58 ед. Отражает специфику породообразующих минеральных форм, главными из которых являются полевые шпаты и слоистые алюмосиликаты.

Таблица 2.25 Содержание элементов в лежалых хвостах Краснокаменского ГОКа, %

|                                     | As     | Ba    | Co     | Cr     | Cu     | Li     | Mn    | Mo      | Ni     | Pb      | Ti   | V      | Zn     |
|-------------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|---------|--------|---------|------|--------|--------|
| Скважина № 2011                     |        |       |        |        |        |        |       |         |        |         |      |        |        |
| Мин                                 | 0,004  | 0,039 | 0,0051 | 0,006  | 0,0058 | 0,0011 | 0,16  | 0,0002  | 0,0016 | 0,00021 | 0,47 | 0,012  | 0,0012 |
| Макс                                | 0,024  | 0,11  | 0,024  | 0,018  | 0,14   | 0,0015 | 0,9   | 0,00096 | 0,01   | 0,0083  | 0,99 | 0,028  | 0,06   |
| X                                   | 0,011  | 0,069 | 0,012  | 0,011  | 0,027  | 0,0013 | 0,48  | 0,0004  | 0,006  | 0,0044  | 0,71 | 0,018  | 0,031  |
| Скважина № 3011                     |        |       |        |        |        |        |       |         |        |         |      |        |        |
| Мин                                 | 0,0041 | 0,033 | 0,0016 | 0,0054 | 0,0027 | 0,001  | 0,011 | 0,0002  | 0,0027 | 0,0016  | 0,38 | 0,0097 | 0,012  |
| Макс                                | 0,03   | 0,1   | 0,025  | 0,019  | 0,012  | 0,0019 | 0,87  | 0,0011  | 0,0093 | 0,017   | 1,0  | 0,024  | 0,083  |
| X                                   | 0,013  | 0,063 | 0,011  | 0,0087 | 0,0024 | 0,0014 | 0,49  | 0,0004  | 0,0048 | 0,0037  | 0,64 | 0,015  | 0,033  |
| Скважина № 1010                     |        |       |        |        |        |        |       |         |        |         |      |        |        |
| Мин                                 | 0,004  | 0,038 | 0,0042 | 0,0031 | 0,0065 | -      | 0,21  | 0,0002  | 0,0031 | 0,00013 | 0,46 | 0,0085 | 0,0098 |
| Макс                                | 0,031  | 0,13  | 0,02   | 0,017  | 0,058  | -      | 1,4   | 0,0006  | 0,011  | 0,0089  | 3,4  | 0,031  | 0,044  |
| X                                   | 0,011  | 0,071 | 0,011  | 0,0085 | 0,019  | -      | 0,61  | 0,0004  | 0,0064 | 0,0049  | 1,36 | 0,016  | 0,026  |
| Скважина № 5011                     |        |       |        |        |        |        |       |         |        |         |      |        |        |
| Мин                                 | 0,0047 | 0,056 | 0,0055 | 0,012  | 0,0023 | -      | 0,038 | 0,0004  | 0,0014 | 0,0028  | -    | 0,0013 | 0,0025 |
| Макс                                | 0,025  | 0,14  | 0,032  | 0,031  | 0,016  | -      | 0,35  | 0,0013  | 0,014  | 0,014   | -    | 0,045  | 0,09   |
| X                                   | 0,0091 | 0,081 | 0,014  | 0,0197 | 0,0041 | -      | 0,64  | 0,0006  | 0,0087 | 0,0069  | -    | 0,029  | 0,047  |
| Общее содержание по хвостохранилищу |        |       |        |        |        |        |       |         |        |         |      |        |        |
| Мин                                 | 0,004  | 0,033 | 0,0016 | 0,0031 | 0,0023 | 0,001  | 0,011 | 0,0002  | 0,0014 | 0,00013 | 0,42 | 0,0013 | 0,0012 |
| Макс                                | 0,031  | 0,14  | 0,032  | 0,031  | 0,16   | 0,0019 | 1,4   | 0,0013  | 0,014  | 0,014   | 3,4  | 0,045  | 0,09   |
| X                                   | 0,011  | 0,071 | 0,011  | 0,011  | 0,025  | 0,0014 | 0,44  | 0,0004  | 0,0063 | 0,0048  | 1,15 | 0,018  | 0,031  |

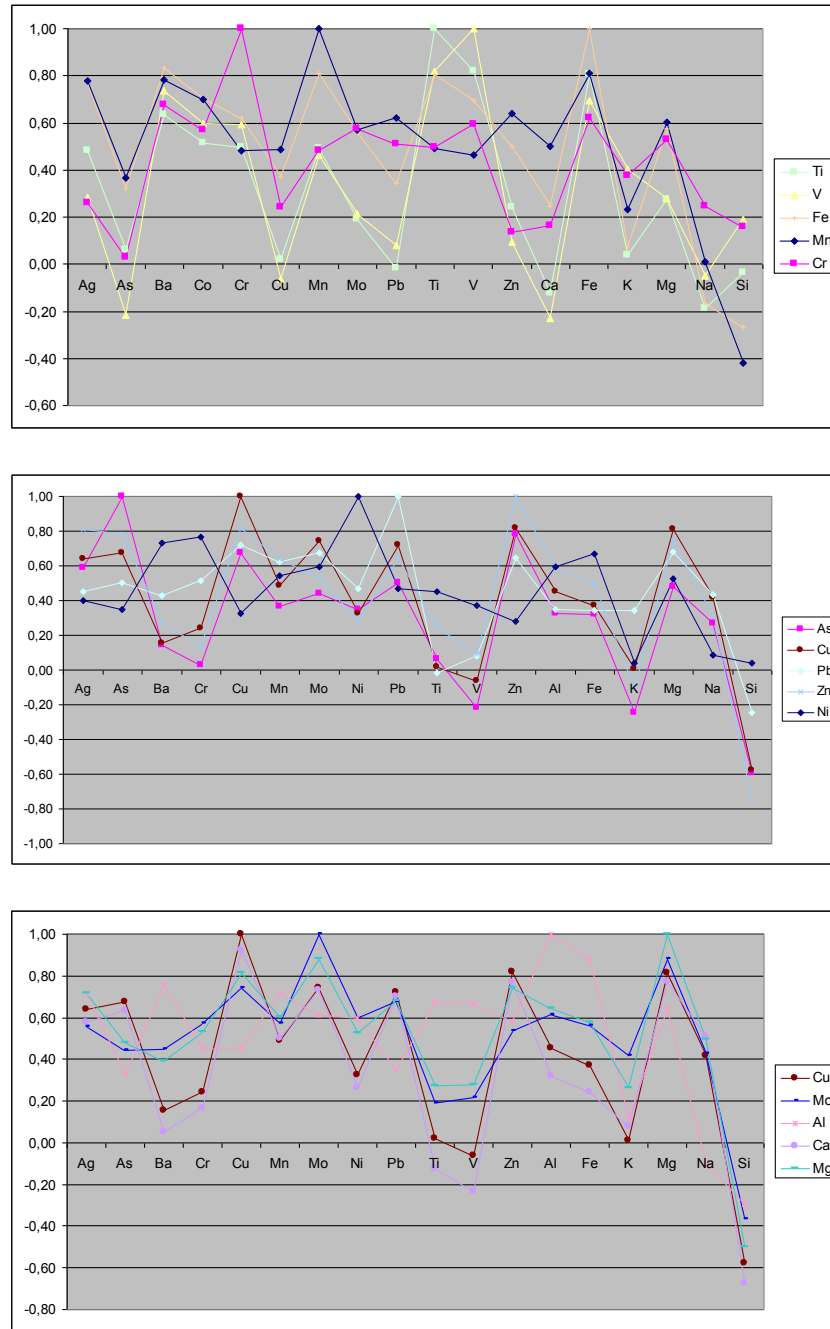


**Рис. 2.66.** Распределение концентраций элементов в вертикальном разрезе массива лежащих хвостов.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта.

Таблица 2.26 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в верхнем горизонте лежалых хвостов

|    | As    | Ba    | Co    | Cr   | Cu    | Mn    | Mo    | Ni   | Pb    | Ti    | V     | Zn    | Al    | Ca    | Fe    | K     | Mg    | Na    | Si    |
|----|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| As | 1,00  | 0,14  | 0,08  | 0,03 | 0,67  | 0,37  | 0,44  | 0,35 | 0,51  | 0,06  | -0,22 | 0,78  | 0,32  | 0,63  | 0,32  | -0,25 | 0,48  | 0,27  | -0,59 |
| Ba | 0,14  | 1,00  | 0,94  | 0,68 | 0,16  | 0,78  | 0,45  | 0,73 | 0,43  | 0,63  | 0,74  | 0,27  | 0,76  | 0,05  | 0,83  | 0,32  | 0,39  | -0,15 | 0,09  |
| Co | 0,08  | 0,94  | 1,00  | 0,57 | 0,02  | 0,70  | 0,35  | 0,66 | 0,36  | 0,51  | 0,60  | 0,09  | 0,60  | -0,06 | 0,71  | 0,31  | 0,19  | -0,29 | 0,26  |
| Cr | 0,03  | 0,68  | 0,57  | 1,00 | 0,24  | 0,48  | 0,57  | 0,77 | 0,51  | 0,50  | 0,59  | 0,13  | 0,45  | 0,16  | 0,62  | 0,37  | 0,53  | 0,25  | 0,16  |
| Cu | 0,67  | 0,16  | 0,02  | 0,24 | 1,00  | 0,49  | 0,74  | 0,32 | 0,72  | 0,02  | -0,06 | 0,82  | 0,45  | 0,92  | 0,37  | 0,01  | 0,81  | 0,42  | -0,58 |
| Mn | 0,37  | 0,78  | 0,70  | 0,48 | 0,49  | 1,00  | 0,57  | 0,54 | 0,62  | 0,49  | 0,46  | 0,64  | 0,71  | 0,50  | 0,81  | 0,23  | 0,60  | 0,01  | -0,42 |
| Mo | 0,44  | 0,45  | 0,35  | 0,57 | 0,74  | 0,57  | 1,00  | 0,60 | 0,67  | 0,19  | 0,22  | 0,53  | 0,61  | 0,73  | 0,56  | 0,42  | 0,88  | 0,43  | -0,37 |
| Ni | 0,35  | 0,73  | 0,66  | 0,77 | 0,32  | 0,54  | 0,60  | 1,00 | 0,47  | 0,45  | 0,37  | 0,28  | 0,60  | 0,26  | 0,67  | 0,04  | 0,53  | 0,09  | 0,04  |
| Pb | 0,51  | 0,43  | 0,36  | 0,51 | 0,72  | 0,62  | 0,67  | 0,47 | 1,00  | -0,02 | 0,08  | 0,64  | 0,35  | 0,70  | 0,34  | 0,34  | 0,68  | 0,43  | -0,25 |
| Ti | 0,06  | 0,63  | 0,51  | 0,50 | 0,02  | 0,49  | 0,19  | 0,45 | -0,02 | 1,00  | 0,82  | 0,24  | 0,68  | -0,12 | 0,81  | 0,04  | 0,27  | -0,19 | -0,04 |
| V  | -0,22 | 0,74  | 0,60  | 0,59 | -0,06 | 0,46  | 0,22  | 0,37 | 0,08  | 0,82  | 1,00  | 0,09  | 0,66  | -0,23 | 0,69  | 0,41  | 0,28  | -0,05 | 0,19  |
| Zn | 0,78  | 0,27  | 0,09  | 0,13 | 0,82  | 0,64  | 0,53  | 0,28 | 0,64  | 0,24  | 0,09  | 1,00  | 0,58  | 0,77  | 0,50  | -0,11 | 0,74  | 0,31  | -0,75 |
| Al | 0,32  | 0,76  | 0,60  | 0,45 | 0,45  | 0,71  | 0,61  | 0,60 | 0,35  | 0,68  | 0,66  | 0,58  | 1,00  | 0,32  | 0,88  | 0,12  | 0,64  | -0,10 | -0,29 |
| Ca | 0,63  | 0,05  | -0,06 | 0,16 | 0,92  | 0,50  | 0,73  | 0,26 | 0,70  | -0,12 | -0,23 | 0,77  | 0,32  | 1,00  | 0,24  | 0,08  | 0,77  | 0,51  | -0,67 |
| Fe | 0,32  | 0,83  | 0,71  | 0,62 | 0,37  | 0,81  | 0,56  | 0,67 | 0,34  | 0,81  | 0,69  | 0,50  | 0,88  | 0,24  | 1,00  | 0,08  | 0,57  | -0,17 | -0,27 |
| K  | -0,25 | 0,32  | 0,31  | 0,37 | 0,01  | 0,23  | 0,42  | 0,04 | 0,34  | 0,04  | 0,41  | -0,11 | 0,12  | 0,08  | 0,08  | 1,00  | 0,26  | 0,47  | 0,21  |
| Mg | 0,48  | 0,39  | 0,19  | 0,53 | 0,81  | 0,60  | 0,88  | 0,53 | 0,68  | 0,27  | 0,28  | 0,74  | 0,64  | 0,77  | 0,57  | 0,26  | 1,00  | 0,49  | -0,50 |
| Na | 0,27  | -0,15 | -0,29 | 0,25 | 0,42  | 0,01  | 0,43  | 0,09 | 0,43  | -0,19 | -0,05 | 0,31  | -0,10 | 0,51  | -0,17 | 0,47  | 0,49  | 1,00  | -0,26 |
| Si | -0,59 | 0,09  | 0,26  | 0,16 | -0,58 | -0,42 | -0,37 | 0,04 | -0,25 | -0,04 | 0,19  | -0,75 | -0,29 | -0,67 | -0,27 | 0,21  | -0,50 | -0,26 | 1,00  |



**Рис. 2.67.** Ассоциации элементов в верхнем горизонте лежащих хвостов.

В нижнем горизонте корреляционные связи между химическими элементами изменяются. Матрица парных коэффициентов корреляции представлена в таблице 2.27. Диаграммы, отражающие корреляционные связи между элементами, показаны на рисунке 2.68. Ассоциации Fe – V – Ti – Mn – Co – Ni и Si – Al – Fe – Pb – Ba обладают высоким показателем коэффициента корреляции на уровне 0,9 ед. Геохимическая спецификация ассоциаций отражает распределение элементов, обусловленное вторичным преобразованием магнетитов и полевых шпатов в мартиты и аморфные алюмосиликатно-железистые минеральные фазы.

Таблица 2.27

## Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в нижнем горизонте лежалых хвостов

|    | As    | Ba    | Co    | Cr    | Cu    | Mn    | Mo    | Ni    | Pb    | Ti    | V     | Zn    | Al    | Ca    | Fe    | K     | Mg    | Na    | Si    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| As | 1,00  | -0,01 | 0,02  | -0,27 | 0,08  | 0,03  | -0,15 | 0,04  | -0,05 | -0,06 | -0,21 | 0,11  | -0,04 | 0,04  | -0,02 | -0,32 | -0,08 | -0,14 | -0,10 |
| Ba | -0,01 | 1,00  | 0,93  | 0,71  | 0,02  | 0,95  | 0,40  | 0,88  | 0,90  | 0,89  | 0,82  | 0,56  | 0,84  | -0,19 | 0,90  | 0,10  | 0,16  | -0,42 | 0,79  |
| Co | 0,02  | 0,93  | 1,00  | 0,68  | 0,19  | 0,92  | 0,56  | 0,91  | 0,92  | 0,86  | 0,78  | 0,65  | 0,91  | -0,04 | 0,95  | 0,02  | 0,31  | -0,47 | 0,69  |
| Cr | -0,27 | 0,71  | 0,68  | 1,00  | -0,07 | 0,65  | 0,65  | 0,64  | 0,73  | 0,72  | 0,86  | 0,25  | 0,68  | 0,19  | 0,66  | 0,51  | 0,56  | -0,03 | 0,73  |
| Cu | 0,08  | 0,02  | 0,19  | -0,07 | 1,00  | 0,05  | 0,38  | 0,28  | 0,22  | -0,04 | -0,16 | 0,57  | 0,16  | 0,13  | 0,12  | -0,25 | 0,21  | -0,10 | 0,10  |
| Mn | 0,03  | 0,95  | 0,92  | 0,65  | 0,05  | 1,00  | 0,46  | 0,88  | 0,90  | 0,91  | 0,77  | 0,60  | 0,87  | -0,10 | 0,94  | -0,05 | 0,23  | -0,57 | 0,70  |
| Mo | -0,15 | 0,40  | 0,56  | 0,65  | 0,38  | 0,46  | 1,00  | 0,56  | 0,60  | 0,44  | 0,46  | 0,41  | 0,62  | 0,49  | 0,52  | 0,26  | 0,81  | -0,09 | 0,38  |
| Ni | 0,04  | 0,88  | 0,91  | 0,64  | 0,28  | 0,88  | 0,56  | 1,00  | 0,90  | 0,77  | 0,69  | 0,74  | 0,89  | -0,07 | 0,87  | -0,01 | 0,35  | -0,45 | 0,74  |
| Pb | -0,05 | 0,90  | 0,92  | 0,73  | 0,22  | 0,90  | 0,60  | 0,90  | 1,00  | 0,86  | 0,77  | 0,69  | 0,88  | -0,17 | 0,89  | 0,07  | 0,31  | -0,43 | 0,73  |
| Ti | -0,06 | 0,89  | 0,86  | 0,72  | -0,04 | 0,91  | 0,44  | 0,77  | 0,86  | 1,00  | 0,87  | 0,57  | 0,84  | -0,05 | 0,94  | -0,01 | 0,25  | -0,54 | 0,65  |
| V  | -0,21 | 0,82  | 0,78  | 0,86  | -0,16 | 0,77  | 0,46  | 0,69  | 0,77  | 0,87  | 1,00  | 0,42  | 0,76  | 0,04  | 0,80  | 0,34  | 0,39  | -0,19 | 0,73  |
| Zn | 0,11  | 0,56  | 0,65  | 0,25  | 0,57  | 0,60  | 0,41  | 0,74  | 0,69  | 0,57  | 0,42  | 1,00  | 0,71  | -0,12 | 0,69  | -0,26 | 0,24  | -0,44 | 0,43  |
| Al | -0,04 | 0,84  | 0,91  | 0,68  | 0,16  | 0,87  | 0,62  | 0,89  | 0,88  | 0,84  | 0,76  | 0,71  | 1,00  | 0,07  | 0,94  | -0,01 | 0,51  | -0,51 | 0,59  |
| Ca | 0,04  | -0,19 | -0,04 | 0,19  | 0,13  | -0,10 | 0,49  | -0,07 | -0,17 | -0,05 | 0,04  | -0,12 | 0,07  | 1,00  | -0,01 | 0,09  | 0,74  | 0,11  | -0,12 |
| Fe | -0,02 | 0,90  | 0,95  | 0,66  | 0,12  | 0,94  | 0,52  | 0,87  | 0,89  | 0,94  | 0,80  | 0,69  | 0,94  | -0,01 | 1,00  | -0,10 | 0,33  | -0,60 | 0,62  |
| K  | -0,32 | 0,10  | 0,02  | 0,51  | -0,25 | -0,05 | 0,26  | -0,01 | 0,07  | -0,01 | 0,34  | -0,26 | -0,01 | 0,09  | -0,10 | 1,00  | 0,28  | 0,76  | 0,31  |
| Mg | -0,08 | 0,16  | 0,31  | 0,56  | 0,21  | 0,23  | 0,81  | 0,35  | 0,31  | 0,25  | 0,39  | 0,24  | 0,51  | 0,74  | 0,33  | 0,28  | 1,00  | 0,07  | 0,21  |
| Na | -0,14 | -0,42 | -0,47 | -0,03 | -0,10 | -0,57 | -0,09 | -0,45 | -0,43 | -0,54 | -0,19 | -0,44 | -0,51 | 0,11  | -0,60 | 0,76  | 0,07  | 1,00  | -0,04 |
| Si | -0,10 | 0,79  | 0,69  | 0,73  | 0,10  | 0,70  | 0,38  | 0,74  | 0,73  | 0,65  | 0,73  | 0,43  | 0,59  | -0,12 | 0,62  | 0,31  | 0,21  | -0,04 | 1,00  |



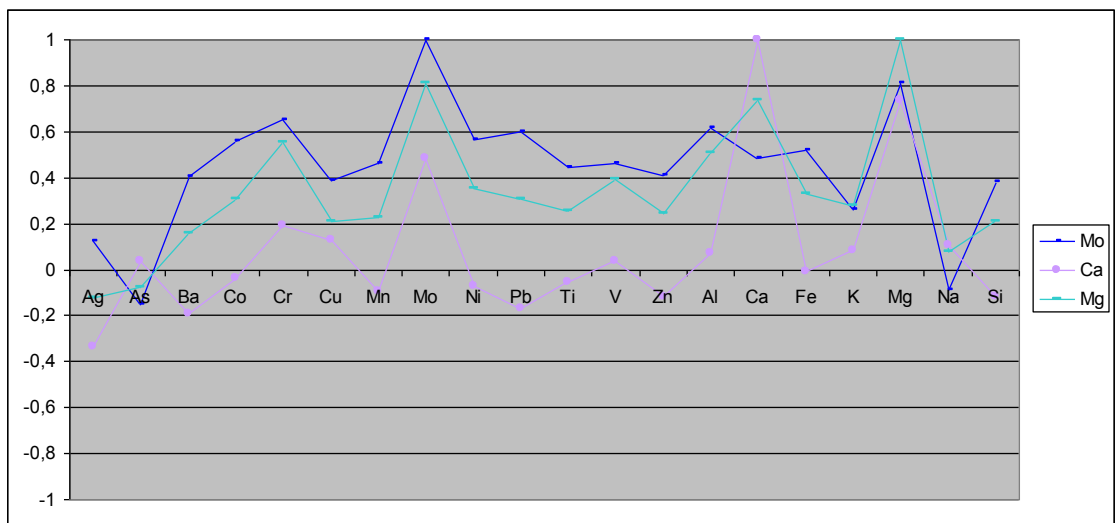
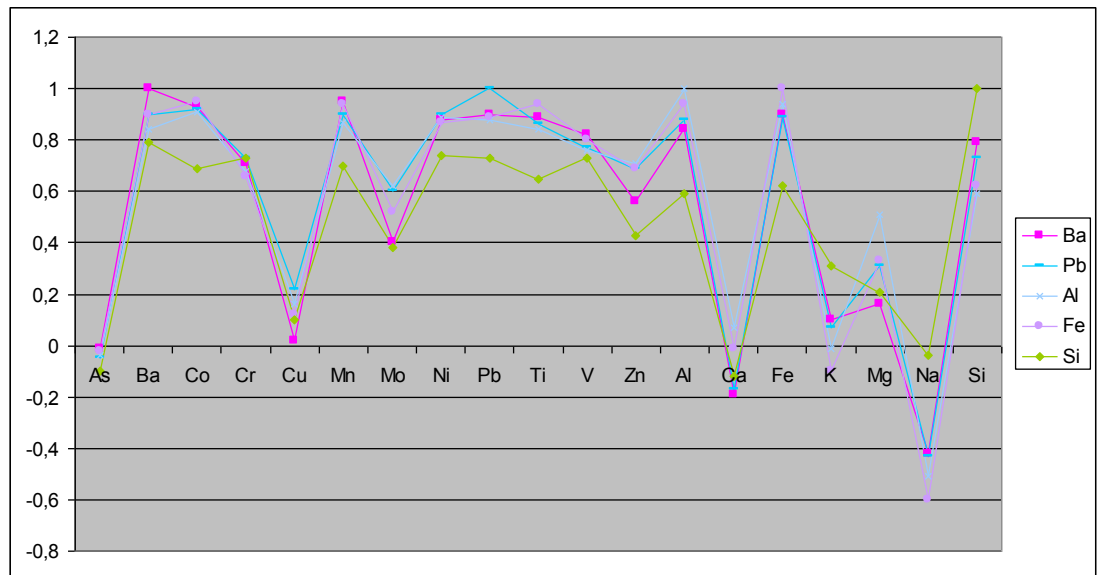
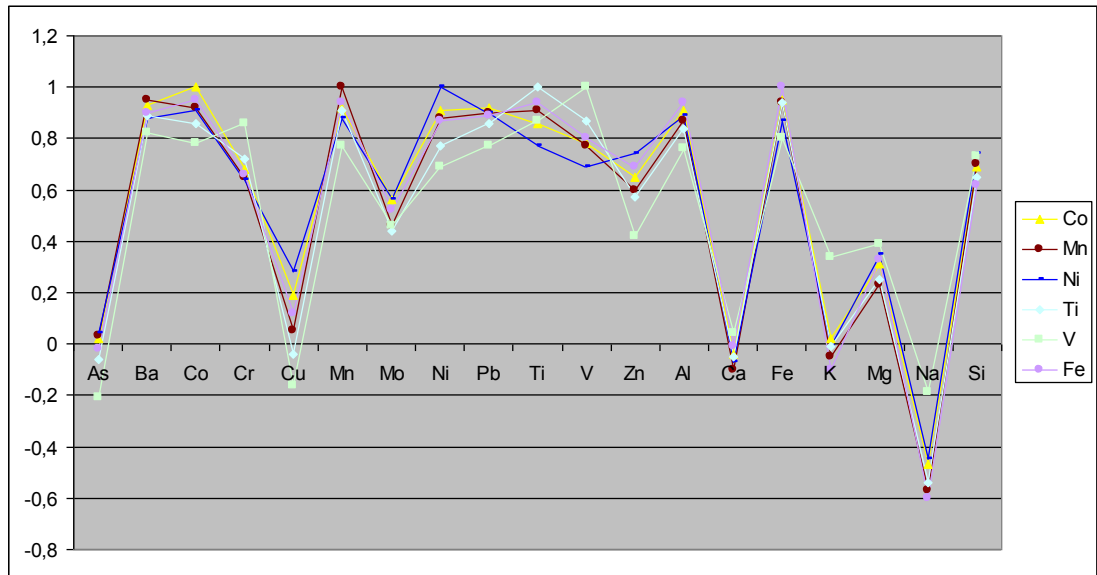


Рис. 2.68. Ассоциации элементов в нижнем горизонте лежалых хвостов.

Таблица 2.28. Значения коэффициентов концентрации элементов

| Элементы | Руда   | Хвосты  | $K_{\text{конц}}$ |
|----------|--------|---------|-------------------|
| As       | 0,01   | 0,011   | 1,1               |
| Ba       | 0,02   | 0,0711  | 3,6               |
| Co       | 0,01   | 0,015   | 1,5               |
| Cr       | 0,02   | 0,0107  | 0,5               |
| Cu       | 0,02   | 0,0352  | 1,8               |
| Li       | -      | 0,0014  | -                 |
| Mn       | 0,15   | 0,5672  | 3,8               |
| Mo       | -      | 0,0004  | -                 |
| Ni       | 0,007  | 0,006   | 0,9               |
| Pb       | 0,0043 | 0,0048  | 1,1               |
| Ti       | 0,85   | 1,75    | 2,1               |
| V        | 0,021  | 0,025   | 1,2               |
| Zn       | 0,02   | 0,032   | 1,6               |
| Sr       | -      | 0,0039  | -                 |
| U        | -      | 0,00052 | -                 |

Третья ассоциация Ca – Mg – Mo характеризуется коэффициентом корреляции 0,7 ед. Наличие данной группы обусловлено появлением кальцита и других карбонатных минералов.

Определение перечня элементов, имеющих тенденцию к накоплению в железистых хвостах, основано на результатах расчета коэффициента концентрации по известной методике [151]. Сведения по концентрации элементов в руде, поступающей на обогащение в Краснокаменский ГОК, получены из монографии Вахрушева В.А. [22]. Результаты расчета коэффициентов концентрации элементов приведены в таблице 2.28.

Полученные значения показывают, что в техногенных отложениях происходит накопление тяжелых металлов второго и третьего класса опасности. К элементам второго класса опасности относятся Co, Li, Mo, третьего класса опасности Ba, Cu, Mn, Ni, Zn.

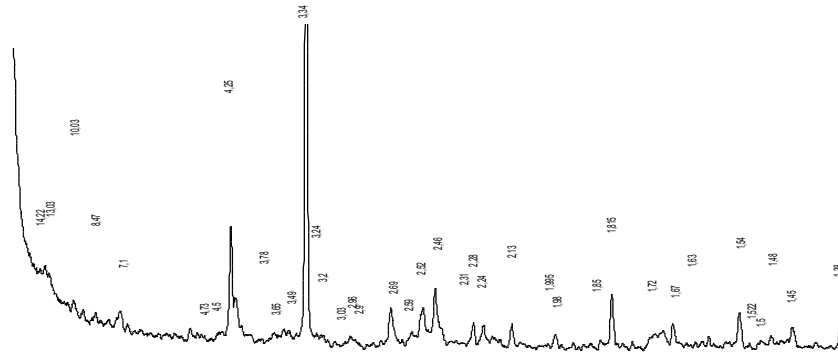
### 2.3.3. Минеральный состав

Минеральный состав железистых хвостов довольно однообразен. Визуально осадки представляют собой кварц-полевошпатовую минеральную массу, содержащую рудные выделения. Качественный минеральный состав исследован рентгенофазовым анализом и методами оптической микроскопии. Результаты рентгенофазового анализа отражены в таблице 2.29.

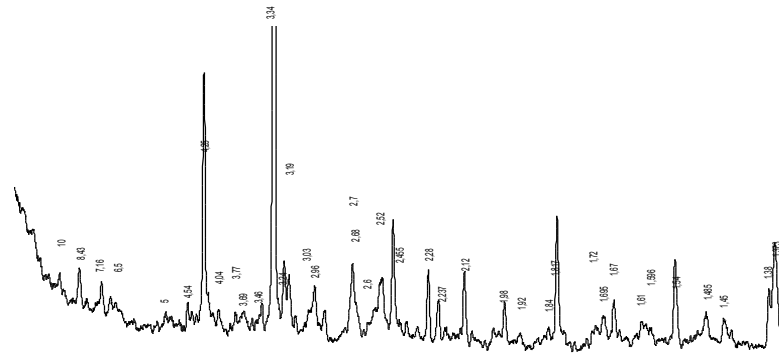
На дифрактограммах (рис. 2.69) породообразующие минералы представлены пиками кварца ( $d = 4,25, 3,34, 1,817 \text{ \AA}$ , JCPDS, 46-1045). Полевые шпаты регистрируются выделениями группы альбита - анортита, для которых характерны пики дифракционных максимумов  $d = 4,04, 3,77, 3,19, \text{ \AA}$ , JCPDS, 41-1480. На присутствие хлорита и мусковита

Таблица 2.29 Результаты рентгенофазового анализа лежалых хвостов

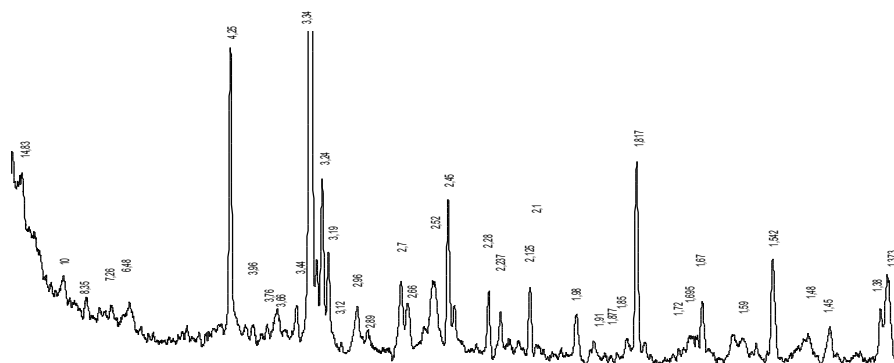
| Объект исследования                         | Минералы, группы минералов                                                             |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Хвостохранилище<br>Краснокаменского<br>ГОКа | Породообразующие минералы: кварц, полевые шпаты, амфиболы, слоистые алюмосиликаты      |
|                                             | Рудные минералы: магнетит, гематит                                                     |
|                                             | Вторичные минеральные фазы: гетит, гриналит, ферроактинолит, каолинит и монтмориллонит |



а



б



в

Рис. 2.69. Дифрактограммы проб лежалых хвостов Краснокаменского ГОКа.

а, б – лежалые хвосты из скважины 2; в – лежалые хвосты из скважины 7.

указывают пики  $d = 14,22; 7,10 \text{ \AA}$ , JCPDS, 46-1323 и  $d = 10,03; 2,56 \text{ \AA}$ , JCPDS, 7-25. Пики  $d = 3,76; 3,44; 3,24, \text{ \AA}$ , JCPDS, 10-361 и  $d = 8,43; 4,48 \text{ \AA}$ , JCPDS, 3-30 фиксируют наличие в хвостах амфиболов: анортклаза и актинолита.

Рудные минералы характеризуются дифракционными максимумами магнетита  $d = 2,96; 2,52; 2,09 \text{ \AA}$ , JCPDS, 19-629 и гематита  $d = 3,65; 2,69; 2,28 \text{ \AA}$ , JCPDS, 33-664. Пики  $d = 3,76; 3,44; 3,24, \text{ \AA}$ , JCPDS, 10-361 и  $d = 8,43; 4,48 \text{ \AA}$ , JCPDS, 3-30 фиксируют наличие в хвостах амфиболов: анортклаза и актинолита.

Вторичные минералы представлены железистыми минеральными фазами гетита с дифракционными максимумами  $d = 4,17; 1,72 \text{ \AA}$ , JCPDS, 17-536, гриналита,  $d = 7,16; 4,76; 2,17 \text{ \AA}$ , JCPDS, 45-1353 и ферроактинолита  $d = 8,35; 3,11; 2,31 \text{ \AA}$ , JCPDS, 45-1342. Вторичные слоистые алюмосиликаты зарегистрированы в виде пиков каолинита  $d = 7,10; 3,55 \text{ \AA}$ , JCPDS, 29-1488 и монтмориллонита  $d = 13,03; 2,59 \text{ \AA}$ , JCPDS, 12-204.

Изучение морфологии и основных свойств минеральных выделений лежалых хвостов методами оптической и электронной микроскопии показало, что осадочные толщи характеризуются полиминеральным составом. Результаты количественного анализа отражены в таблице 2.30. Количество породообразующих минералов изменяется от 35,92 % до 36,85 %. К числу основных относятся кварц, содержание которого варьирует в пределах от 30,14 до 31,8 % и полевые шпаты, представленные альбитом и анортитом от 3,79 до 4,06 %. В подчиненном количестве находятся слюдисто-хлоритовые выделения от 1,26 до 1,72 % и кальцит менее 1%.

Среди акцессорных минералов идентифицированы единичные зерна амфибола, пироксена, роговой обманки, эпидота, турмалина, сфена, лейкоксена, альмандина и других.

Содержание рудных минералов изменяется в пределах от 24,15 до 25,18 %. Концентрация магнетита составляет 11,35 %, гематита 7,3 % (табл. 2.30).

Вторичные минералы составляют около 39 %. Представлены на 9,8 % гетитом, гидроксидами железа, а также натечными и скрытокристаллическими формами гематита. В значительно меньшем количестве присутствует гриналит до 1,6 % и ферроактинолит до 1,2 %. Кроме минеральных форм железа в осадках идентифицируются глинистые минеральные фазы до 8 % и рентгеноаморфные железистые выделения до 12,4 %, а также образования вторичного оксида урана.

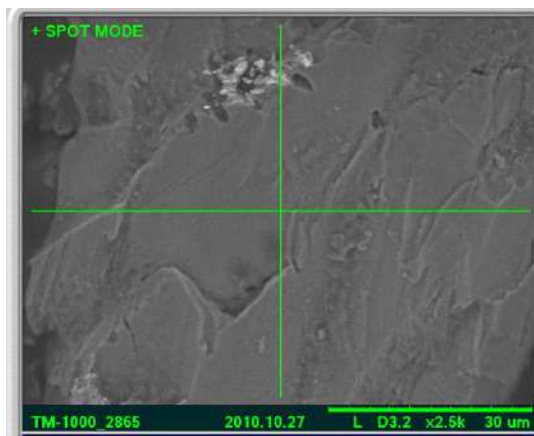
Кварц является главным породообразующим минералом. Его содержание в немагнитных фракциях достигает 80 %. Минерал встречается в виде окатанных обломков псаммитовой и алевритовой размерности, кристаллов удлиненного облика и зерен неправильной формы. Кроме этого, образует сростки, в том числе и с рудными минералами. По разрезу техногенной толщи распределен равномерно, без видимых изменений морфологического облика.

Таблица 2.30 Минеральный состав лежалых хвостов Краснокаменского ГОКа

| Минералы, группы минералов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Скважина 2               | Скважина 7               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Массовая доля, %         |                          |
| <b>Породообразующие, в т.ч.:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>35,92</b>             | <b>36,85</b>             |
| Кварц, SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 30,14                    | 31,8                     |
| Полевые шпаты Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ], Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 4,06                     | 3,79                     |
| Слюды-гидрослюды:<br>Биотит K(Mg,Fe) <sub>3</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ][F,OH] <sub>2</sub><br>Хлорит (Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> *(Mg,Fe) <sub>3</sub> *(OH) <sub>6</sub><br>Серицит KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub><br>Мусковит KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1,72                     | 1,26                     |
| <b>Акцессорные минералы:</b><br>Кальцит CaCO <sub>3</sub><br>Пироксен CaMg[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]<br>Роговая обманка<br>Ca <sub>2</sub> Na(Mg,Fe <sup>''</sup> ) <sub>4</sub> (Al,Fe <sup>''</sup> )[(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> [OH] <sub>2</sub><br>Эпидот Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ][SiO <sub>4</sub> ][OH]<br>Лейкоксен mTiO <sub>2</sub> ·nSiO <sub>2</sub><br>Циркон ZrSiO <sub>4</sub><br>Рутил TiO <sub>2</sub><br>Дистен Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]O<br>Альмандин Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub><br>Гроссуляр<br>Пирит Fe <sub>2</sub> S<br>Пирротин Fe <sub>1-x</sub> S<br>Халькопирит CuFeS <sub>2</sub><br>Ильменит Fe <sub>3</sub> TiO <sub>3</sub> | Редкие и единичные зерна | Редкие и единичные зерна |
| <b>Рудные железистые минералы</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>25,18</b>             | <b>24,15</b>             |
| Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 11,35                    | 11,18                    |
| Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 6,0                      | 7,3                      |
| Агрегаты магнетита сцементированные гетитом и гидрогетитом                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 7,83                     | 5,67                     |
| <b>Вторичные минералы:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>38,9</b>              | <b>39</b>                |
| Натечный и скрытокристаллический гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 7,3                      | 6,9                      |
| Гетит, гидрогетит FeO(OH)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 9,8                      | 9,0                      |
| Гриналит (Fe <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 1,3                      | 1,6                      |
| Ферроактинолит ((Ca,Na,R) <sub>2</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1,2                      | 1,1                      |
| Глинистые формы;<br>каолинит (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> );<br>монтмориллонит<br>((Na,Ca) <sub>0,3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O);                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 7,2                      | 8,0                      |
| Рентгеноаморфная железистая фаза                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 12,1                     | 12,4                     |
| Уранинит (UO <sub>2</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | ед. выделения            | ед. выделения            |

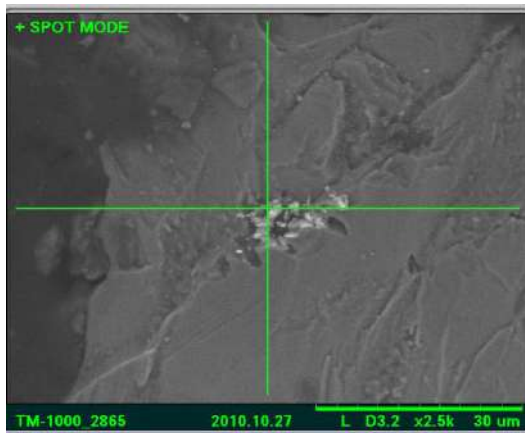
Полевой шпат представлен калишпатом и плагиоклазами. Калишпат присутствует в виде угловато-окатанных, в различной степени пелитизированных зерен. Иногда на их поверхности отмечаются налеты глинистых минералов. В составе плагиоклазов

преобладают альбит и анортит. В верхнем горизонте минеральные зерна имеют хорошо выраженные таблитчатые формы со сглаженными очертаниями поверхности. Внутри зерен отмечаются включения слюдястых и карбонатных минералов. В нижнем горизонте проявляются признаки вторичных изменений полевых шпатов. Дезинтеграция полевых шпатов сопровождается преобразованием их состава. На рисунке 2.70 отражена последовательность изменения химического состава альбита, обусловленная процессами вторичного преобразования зерна по трещинам, пересекающим поверхность минерала. По результатам микрозондового анализа фиксируется, что даже на начальной стадии разложения из альбита выносятся кальций, магний, медь, (рис. 2.70 а, б).



| Element   | Weight % |
|-----------|----------|
| Magnesium | 7.0      |
| Aluminum  | 8.5      |
| Silicon   | 32.8     |
| Calcium   | 32.1     |
| Iron      | 17.6     |
| Copper    | 2.0      |

а



| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 27,30    |
| Silicon  | 28,60    |
| Calcium  | 3,90     |
| Iron     | 38,80    |
| Copper   | 1,40     |

б

**Рис. 2.70.** Химический состав полевых шпатов. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

а – первичное зерно;

б – разложение зерна по деформации на границе двойников.



Главными рудными минералами железистых хвостов являются магнетит, гематит, гетит. В резко подчиненном количестве присутствуют гидрогетит, пирит, халькопирит и халькозин. Распространение основных рудных минералов по разрезу техногенных отложений не равномерное (табл. 2.31). Лежалые хвосты верхнего горизонта относятся к гематит-магнетит-гетитовому, а нижнего к гетит-гематит-магнетитовому минеральным типам.

Магнетит является основным рудным минералом. В верхнем горизонте лежалых хвостов его содержание составляет 10 %, в нижнем – 13 %. В магнитных фракциях доминирует, достигая 80 %. Обычно он представлен обломками черного цвета с металлическим блеском (рис. 2.71 а, б) и кристаллическими формами в виде октаэдров и ромбододекаэдров (рис. 2.71 в, д). Чаще всего частицы минерала имеют острые неровные края, свидетельствующие о механическом воздействии при дроблении руды. Реже проявляются зерна с полукатанными гранями. Как правило, грани октаэдрических форм доминируют у зерен, сохранившихся в виде включений в порообразующих минералах.

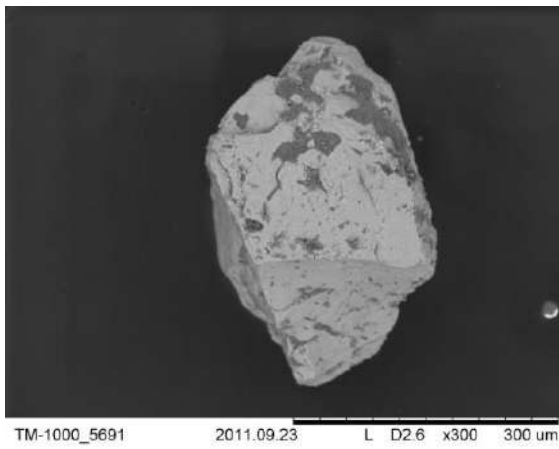
Поверхность кристаллов большей частью шероховатая, местами пористая, частично покрыта бурой пленкой гидроксидов железа (рис. 2.71 г). Форма, размер пор и трещин разнообразны. Иногда прослеживается система паутинообразных, разно ориентированных трещин толщиной менее 1 мкм (рис. 2.71 е). Повсеместно в полостях и трещинах отмечается повышенное содержание кремния и алюминия, что связано с присутствием в них слоистых алюмосиликатов. Результаты исследования химического состава магнетита микронзондовым анализом показали высокое содержание в нем железа 82,96 %. В значительно меньшем количестве отмечаются алюминий, кремний, титан (рис. 2.72).

Таблица 2.31 Содержание основных рудных минералов в массиве лежалых хвостов, %

| Минерал                                                         | Верхний горизонт | Нижний горизонт |
|-----------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|
| Магнетит                                                        | 10               | 13              |
| Гематит                                                         | 6                | 8               |
| Гетит                                                           | 13               | 8               |
| <b>Редкие минеральные формы:</b> пирит, халькопирит, халькозин. |                  |                 |

В верхнем горизонте лежалых хвостов структурное преобразование поверхности зерен магнетита явно связано с гипергенными процессами. Интенсивное воздействие природных факторов на магнетит выразилось не только в появлении трещиноватости, но и в образовании вторичных колломорфноподобных выделений на гранях кристаллических форм. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что вторичные минеральные

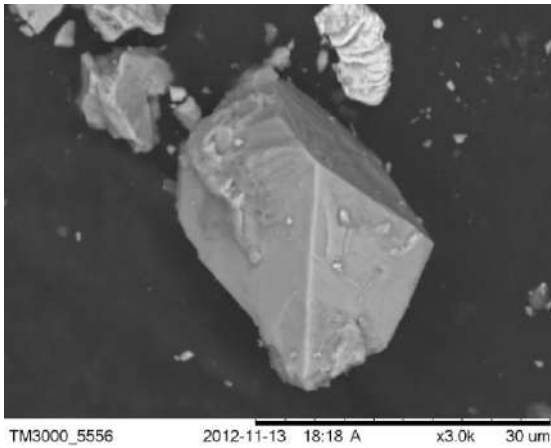
фазы отличаются более высокими содержаниями марганца, титана, кремния, алюминия, фосфора (рис.2.73 а, б).



а



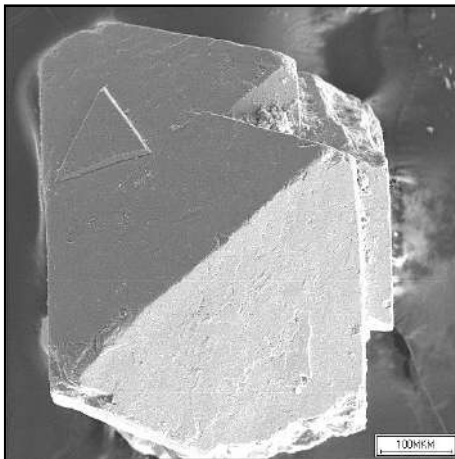
б



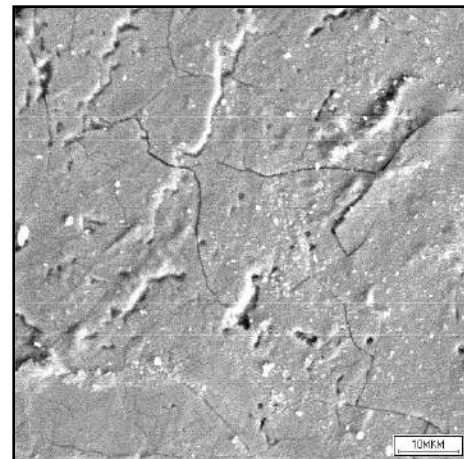
в



г



д



е

**Рис. 2.71.** Морфология зерен кристаллического магнетита. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

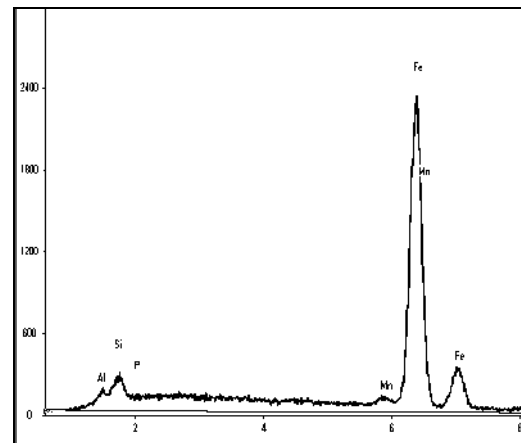
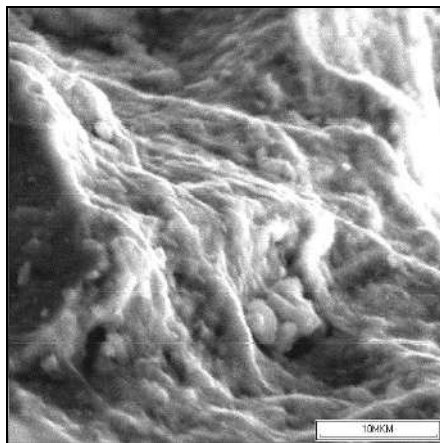
**а, б** – обломки зерен; **в** – кристаллические формы; **г** – зерна с микроячейистой поверхностью, покрытые гидроксидами железа; **д** – сросток октаэдрических кристаллов магнетита; **е** – структура поверхности грани октаэдрического кристалла магнетита.



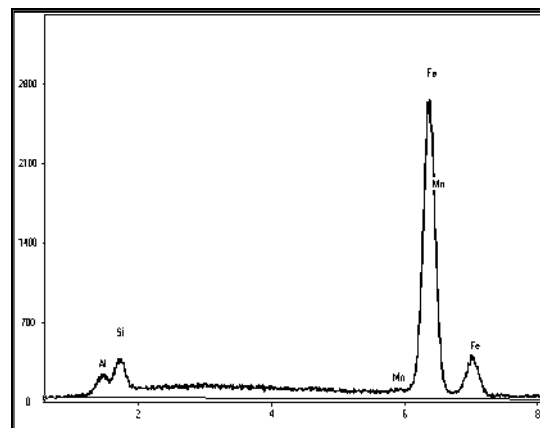
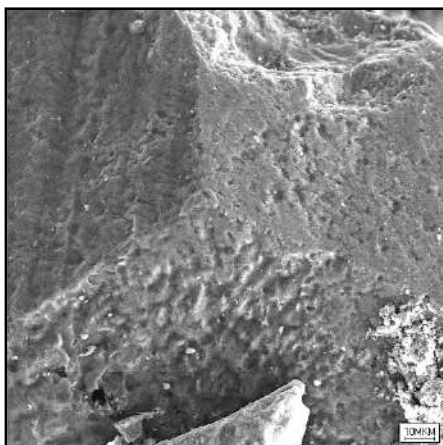
Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 82,96          | 60,97          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 13,26          | 34,02          |
| Aluminium | 13 | K-series | 1,72           | 2,61           |
| Silicon   | 14 | K-series | 1,14           | 1,67           |
| Manganese | 25 | K-series | 0,59           | 0,44           |
| Titanium  | 22 | K-series | 0,33           | 0,28           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

**Рис. 2.72.** Химический состав первичного магнетита. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.



а



б

**Рис. 2.73.** Морфологические особенности поверхности магнетита. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

**а** – клломорфноподобная структура поверхности скола на вершине кристалла магнетита и энергодисперсионный спектр; **б** – разная степень изменения граней кристалла магнетита и энергодисперсионный спектр.

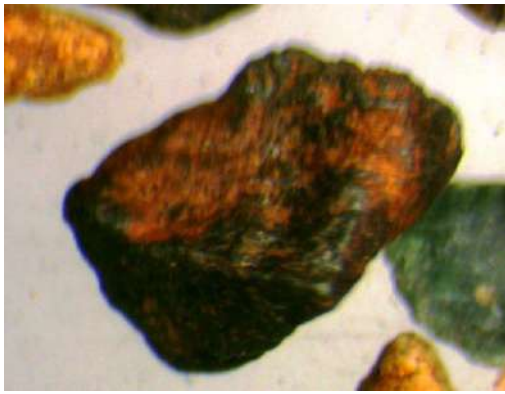
Магнетит неравномерно гематитизирован. Различные модификации магнетит-гематитовых минеральных форм хорошо идентифицируется при помощи обычных оптических методов исследования: как с помощью бинокюляра, так и в полированных шлифах в отраженном свете. Начало процесса замещения хорошо проявляется на поверхности зерен, где гематит формирует каймы, пленки и корочки (рис. 2.74 а, б). Центральная часть магнетита, как правило, остается не измененной. На последующих стадиях гематит проникает внутрь магнетитовых зерен, преимущественно вдоль трещин и плоскостей октаэдрической спаянности (рис. 2.74 в, г).

На заключительных стадиях преобразования магнетит практически полностью замещается гематитом, гетитом и гидрогетитом с сохранением контура первичных зерен (рис. 2.74 д, е). В химическом составе кайм и корочек гематита преобладает железо 73,4 %. В подчиненном количестве отмечаются медь 4,6 %, титан 2,1 %.

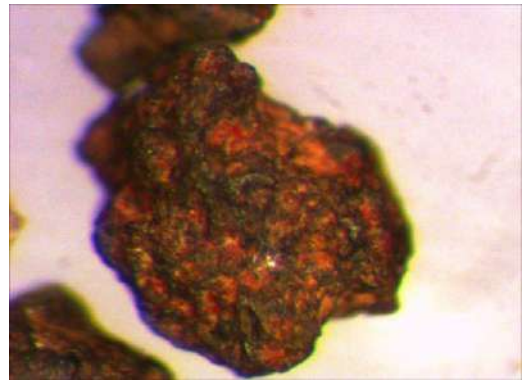
В нижнем горизонте вторичное преобразование магнетита развито более интенсивно. Электронно-микроскопическими исследованиями в магнетите выявлены более сложные вторичные структуры, связанные с разрушением внутренних частей зерен и образованием характерной скелетной решетки (рис. 2.75).

Структуры распада чаще всего отражают направления октаэдрической отдельности магнетита, реже ориентированы субпараллельно плоскостям микроблоков (рис. 2.76 а, б). Отчетливо особенности распада магнетита проявляются в энергодисперсионном спектре (рис. 2.76 в, г). Нередко структуры распада приводят к формированию трещин, способствующих раскалыванию минерала на микроблоки, в составе которых, наряду с железом, проявляются повышенные концентрации Mn, Ti (рис. 2.77 а). Стоит отметить, что железо и марганец преимущественно ассоциирует с микроблоками, а титан с зонами сетчатых структур распада. По сетчатым и решетчатым структурам распада формируются микрополости, заполненные тонкодисперсными агрегатами слоистых алюмосиликатов и гематита (2.77 б). По данным микронзондового анализа в составе заполнителя доминируют кремний и алюминий, в меньшей степени железо и марганец.

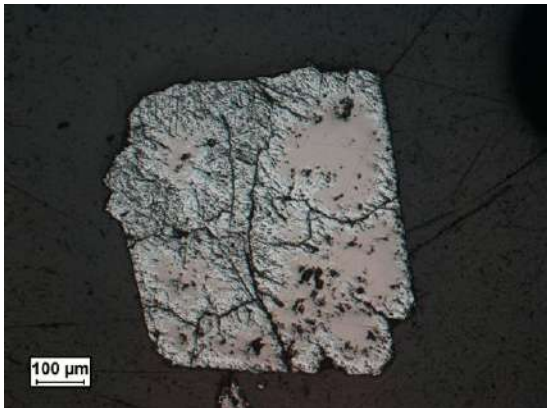
Первичные магнетиты и его мартитизированные фазы хорошо идентифицируются рентгеномографическим анализом. Наличие двух разновидностей минерала подчеркивается понижением линейного коэффициента ослабления (магнетит-1 с  $\alpha/\text{Al}= 5,1-5,9$  и магнетит-2 с  $\alpha/\text{Al}= 4,3-4,8$ ). Определение реального состава магнетита проведено методом Мессбауэровской спектроскопии (ЯГРС). Результаты математической обработки спектра представлены в таблице 2.32. На рисунке 2.78 приведены мессбауэровские спектры магнитных фракций проб из верхнего и нижнего горизонтов лежалых хвостов.



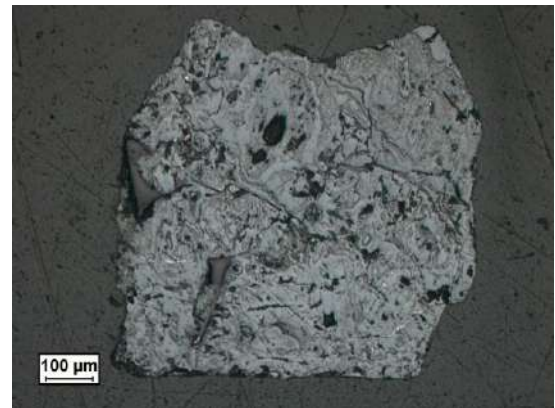
а



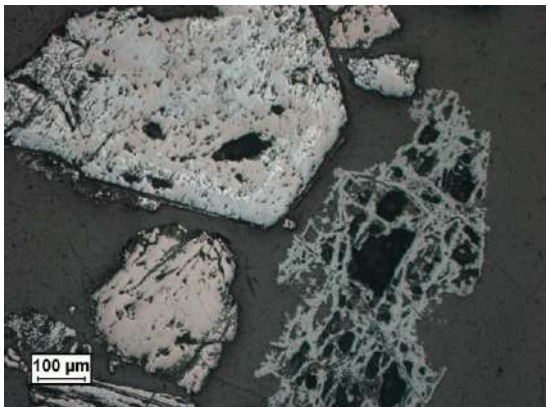
б



в



г



д



е

**Рис. 2.74.** Строение зерен магнетита.

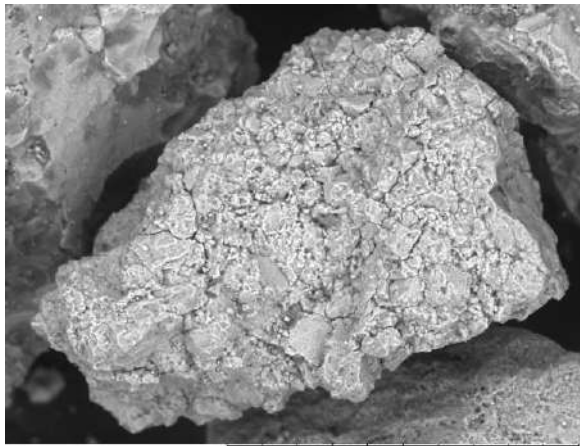
**а, б** – формирование корочек гематита на поверхности зерен магнетита, Бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел. 32,4х (МБС-10);

**в, г** – развитие гематита по трещинам внутри зерен магнетита, отраженный свет, николи параллельны;

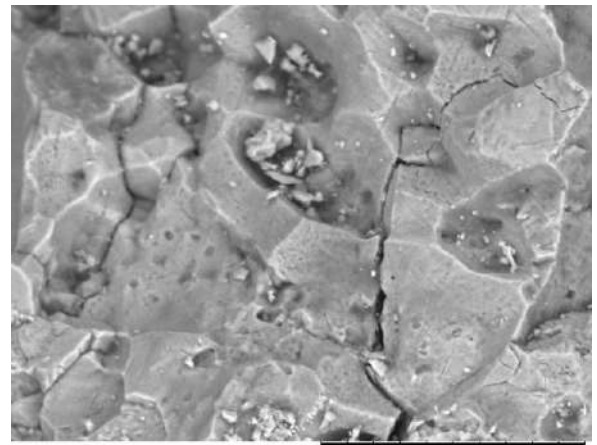
**д** – неизменный магнетит и магнетит, практически полностью замещенный гематитом с образованием структурной решетки, отраженный свет, николи параллельны;

**е** – зерно магнетита с каймами и прожилками гематита, отраженный свет, николи параллельны.

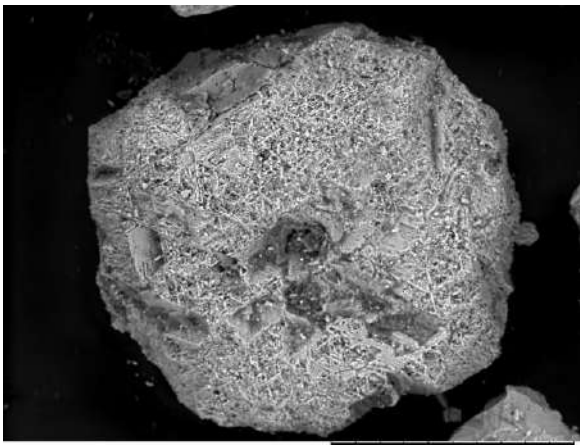




а



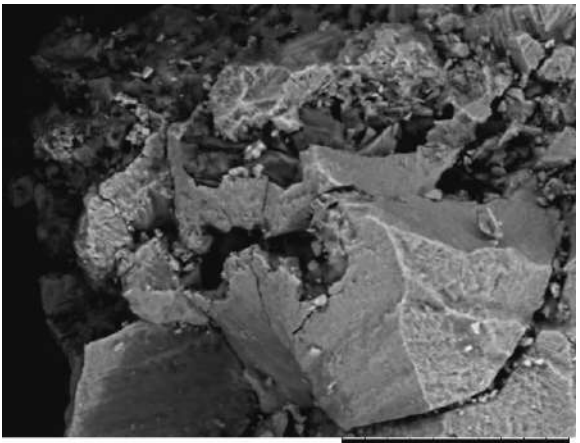
б



в



г



д

**Рис. 2.75.** Стадии разрушения зерен магнетита, приводящие к образованию структурной решетки и измельчению вещества. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

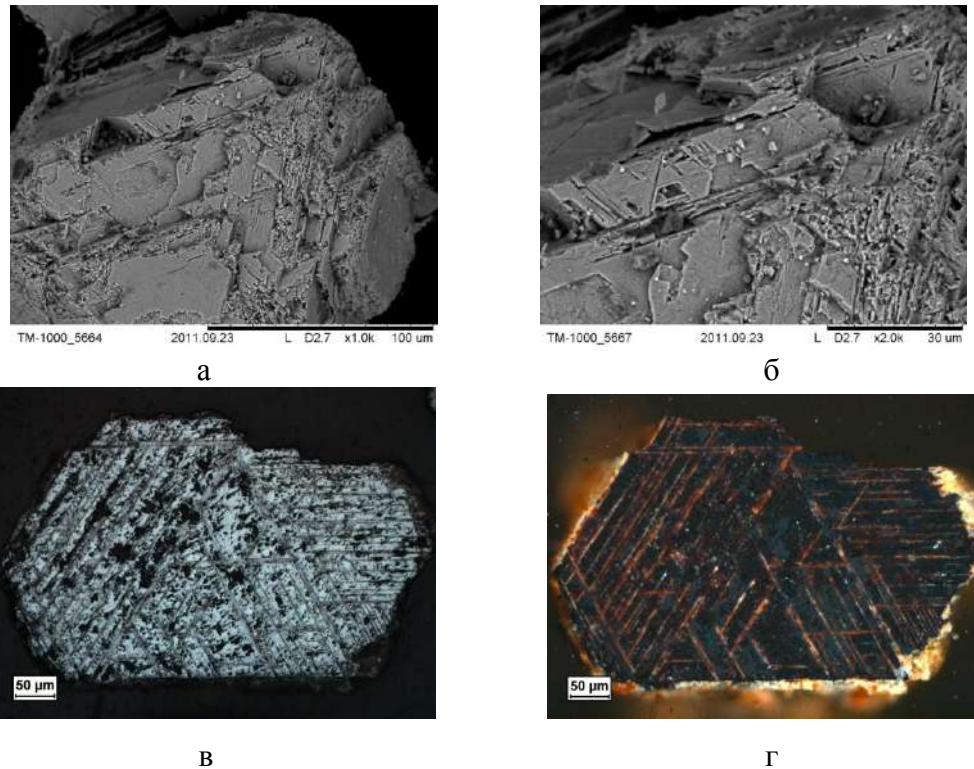
**а, б** – развитие пор, каверн и микротрещин на поверхности зерен магнетита;

**в, г** – структуры распада магнетита с образованием скелетной решетки;

**д** – распад микроблоковых сростков магнетита на отдельные зерна.

Секстеты S2 и S3 соответствуют магнетиту. Секстет S2 обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  тетраэдрической (А) позиции, поскольку этому соответствует изомерный сдвиг ( $\delta = 0,27$  мм/с), характерный для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  тетраэдрической координации, равное 0 значение квадрупольного расщепления, характерное для минералов с кубической структурой ( $\Delta = -0,01$  мм/с) и магнитное поле на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  ( $H = 490,19$  кЭ). Секстет S3 ( $\delta = 0,66$  мм/с,  $\Delta = -0,00$  мм/с,  $H = 462,52$  кЭ) обусловлен ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрической (В) позиции, которые связаны электронным обменом.

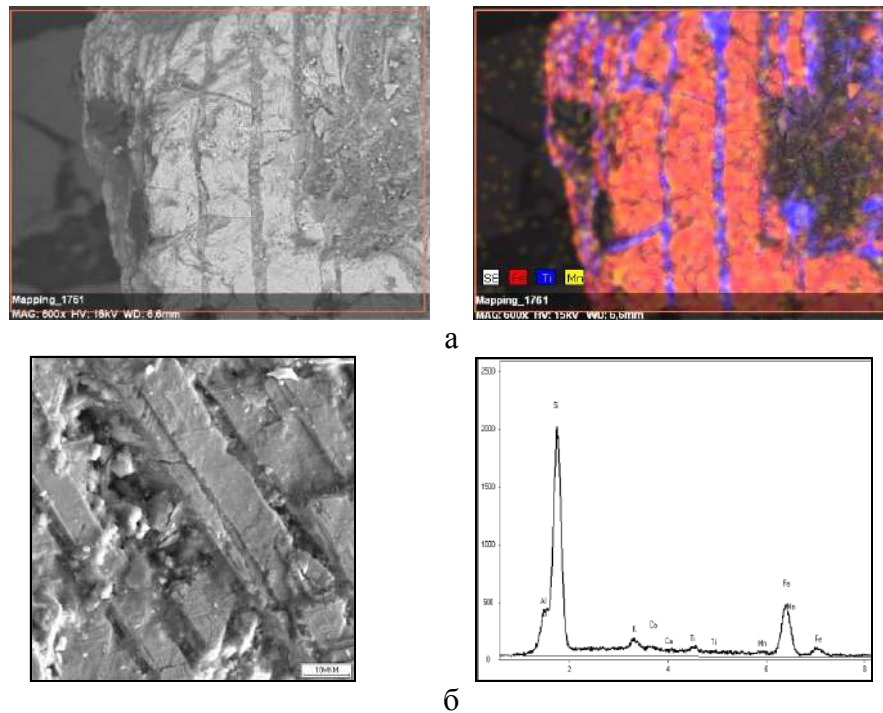
Наличие такого обмена между ионами железа подтверждается средним значением изомерного сдвига между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Теоретическое соотношение заселенностей А - и В - позиций ионами железа согласно кристаллической структуры равно 0,5. Реальное соотношение площадей от секстетов, соответствующих ионам железа этих позиций, в спектре для стехиометрического магнетита может достигать до 0,53, что обусловлено чуть большей величиной резонансного эффекта для ионов железа, локализованных в тетраэдрах. Из отношения площадей S2 и S3 секстетов для первой пробы, равного 0,69, следует, что в магнетите содержатся небольшие изоморфные примеси.



**Рис. 2.76.** Сетчатые и решетчатые структуры распада магнетита.

**а, б** – структуры распада магнетита СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах; **в** – структуры распада магнетит в отраженном свете, николи скрещены; **г** – структуры распада магнетита в энергодисперсионном спектре.





**Рис. 2.77.** Химический состав сетчатых и решетчатых структур распада магнетита. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

**а** – карта распределения Fe, Mn, Ti в решетчатых структурах распада магнетита;  
**б** – химический состав агрегатного вещества заполнителя сетчатых структур.

Мессбауэровские спектры магнетита верхнего и нижнего горизонтов техногенной толщи аналогичны. Различие состоит в интенсивности секстетов. Количество гематита и тонкодисперсных гидроксидов Fe в нижних горизонтах хвостов несколько больше (табл. 2.32) и отношение площадей секстетов магнетита здесь равно 0,67, что указывает на меньшее количество изоморфных примесей в нем.

Полученные данные подтверждают тот факт, что в верхнем горизонте техногенной толщи магнетит менее изменен в отличие от в значительной степени мартитизированного магнетита из нижнего горизонта лежалых хвостов.

Разрушение внутренней структуры в значительной мере влияет на магнитные и плотностные характеристики магнетита. Так удельная магнитная восприимчивость первичного магнетита равна:  $33400 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , плотность  $5,09 \text{ г}/\text{см}^3$ . Мартитизированный магнетит обладает более низкой удельной магнитной восприимчивостью  $25700 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  и плотностью  $4,77 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Гематит – второй по значимости рудный минерал. В связи с тем, что он преимущественно является продуктом изменения магнетита (процесс мартитизации), минерал встречается в тесном срастании с последним (рис.2.79 а, б). Отмечаются

частичные и полные псевдоморфозы гематита по магнетиту, при этом, как правило, сохраняется октаэдрическая и кубическая форма зерен.

Таблица 2.32. Результаты мессбауэровских исследований магнитных фракций

| Местоположение проб              | Компонента спектра | Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с | Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с | Магнитные поля на ядрах $Fe^{57}$ Н, кЭ | Площади компонент S, %. | Фаза                          |
|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Верхний горизонт лежалых хвостов | S1                 | 0,37                            | -0,19                                     | 515,57                                  | 31,99                   | Гематит                       |
|                                  | S2                 | 0,27                            | -0,01                                     | 490,19                                  | 12,8                    | Магнетит                      |
|                                  | S3                 | 0,66                            | -0,00                                     | 462,52                                  | 18,29                   |                               |
|                                  | S4                 | 0,38                            | -0,28                                     | 354                                     | 14,5                    | Гетит и гидрогетит            |
|                                  | S5                 | 0,40                            | -0,28                                     | 288,94                                  | 11,92                   |                               |
|                                  | D1                 | 0,38                            | 0,56                                      |                                         | 10,49                   | Тонкодисперсные гидроксиды Fe |
| Нижний горизонт лежалых хвостов  | S1                 | 0,37                            | -0,15                                     | 516,57                                  | 47,33                   | Гематит                       |
|                                  | S2                 | 0,30                            | -0,07                                     | 490                                     | 13,43                   | Магнетит                      |
|                                  | S3                 | 0,65                            | 0,02                                      | 459,54                                  | 19,77                   |                               |
|                                  | S4                 | 0,36                            | -0,28                                     | 358,95                                  | 3,13                    | Гетит и гидрогетит            |
|                                  | S5                 | 0,36                            | -0,28                                     | 294,77                                  | 4,69                    |                               |
|                                  | D1                 | 0,37                            | 0,60                                      |                                         | 11,65                   | Тонкодисперсные гидроксиды Fe |

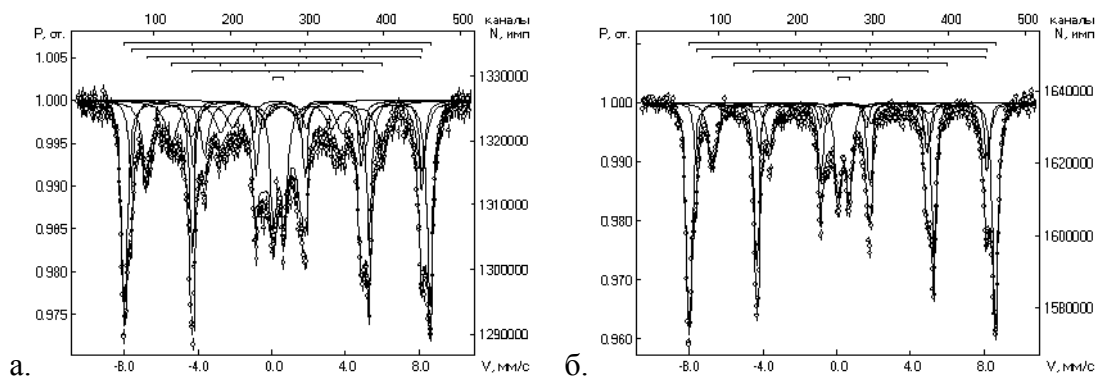


Рис. 2.78. Мессбауэровские спектры образцов магнитной фракции.

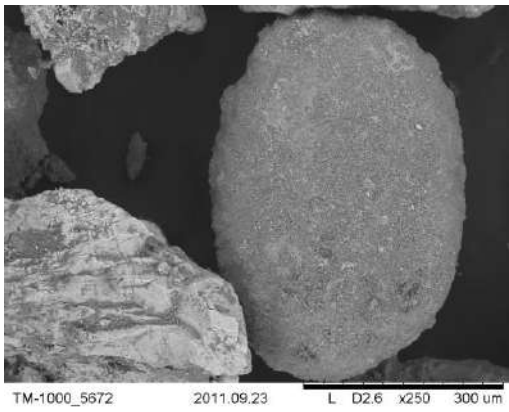
а – проба из верхнего горизонта; б – проба из нижнего горизонта.

Также в хвостах присутствуют обломки гематита угловатой, пластинчатой и полуокатанной форм. Цвет минерала изменяется от железно-черного до коричневатобурого, часто с желто-бурыми оттенками из-за примазок гетита. Сложный характер сростания гематита и магнетита, не позволяет селективно разделить единые полиминеральные рудные агрегаты на конкретные минеральные фазы. Поэтому однозначно можно говорить о негативном влиянии гематитизации на процессы селективного выделения магнетита. В химическом составе гематита установлено наличие железа от 68,4 % до 73,4%, алюминия от 15,3% до 16,1 %, кремния от 4,0% до 9,4 %, меди от 4,6% до 6,1 % (рис. 2.79 в, г).

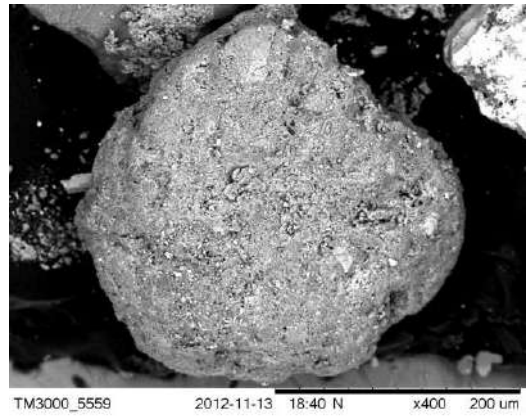
Гетит и гидрогетит образуют примазки, пленки и корки на поверхности гематита и магнетита. В меньшем количестве встречаются в виде зерен неправильной формы. Образуют землистые агрегаты темно-бурого и охристого цвета, в которых практически всегда присутствуют глинистые минералы. В большинстве случаев наблюдается тесная ассоциация гетита и гидрогетита со слоистыми алюмосиликатами, причем в этом случае минералы имеют, как правило, микрометровую и нанометровую размерность.

В основании нижнего горизонта развиты характерные линзовидные образования, состоящие из рентгеноаморфной глинисто-железистой минеральной фазы бурого цвета. Как показали исследования, проведенные с помощью больших увеличений, глинисто-железистая масса вмещает в себя обломки кварца, измененных полевых шпатов, разрушенных в разной степени минеральных форм магнетита и гематита. Связывающая обломочный материал рентгеноаморфная фаза представляет собой метаколлоидные (коломорфоподобные), тонкодисперсные агрегативные образования, состоящие из соединений гидроксидов железа и алюминия. В их химическом составе, наряду с высоким содержанием железа и алюминия, присутствует кальций (рис. 2.80).

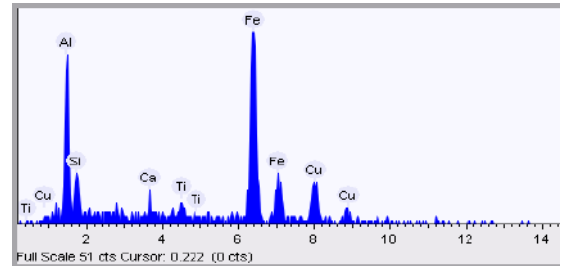
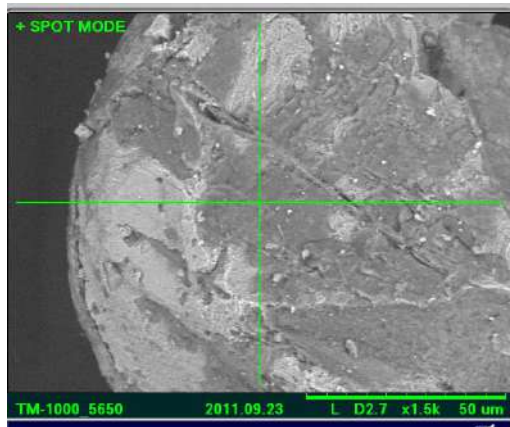
Пирит и халькопирит развиты в незначительном количестве (менее 1 %). Пирит встречается по всему разрезу лежалых хвостов. Присутствует в виде фрагментов зерен, часто остроугольных, с желтой побежалостью (рис. 2.81 а, б). Редко отмечаются панидиоморфные кристаллы. В отраженном свете в искусственном брикете отмечены единичные весьма мелкие и тонкие включения пирита и халькопирита в магнетите. Халькопирит проявлен в виде единичных зерен и их фрагментов, иногда частично замещается халькозином (рис. 2.81 в).



а

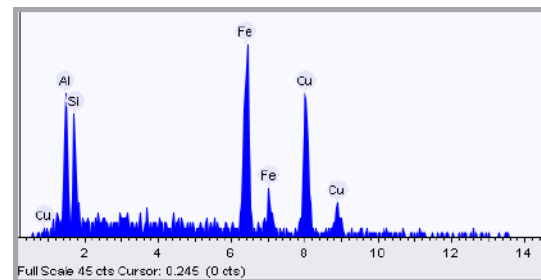
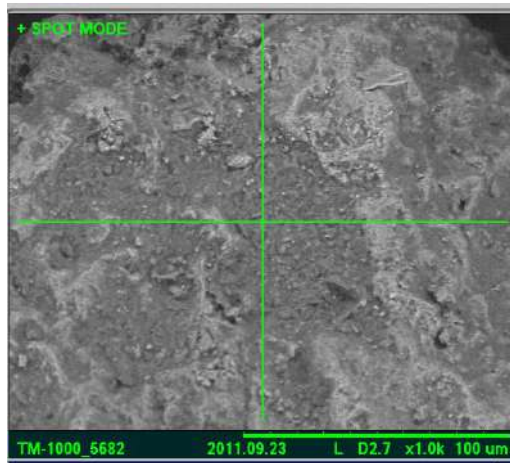


б



| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 15.3     |
| Silicon  | 4.0      |
| Calcium  | 0.6      |
| Titanium | 2.1      |
| Iron     | 73.4     |
| Copper   | 4.6      |

в



| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 16.1     |
| Silicon  | 9.4      |
| Iron     | 68.4     |
| Copper   | 6.1      |

г

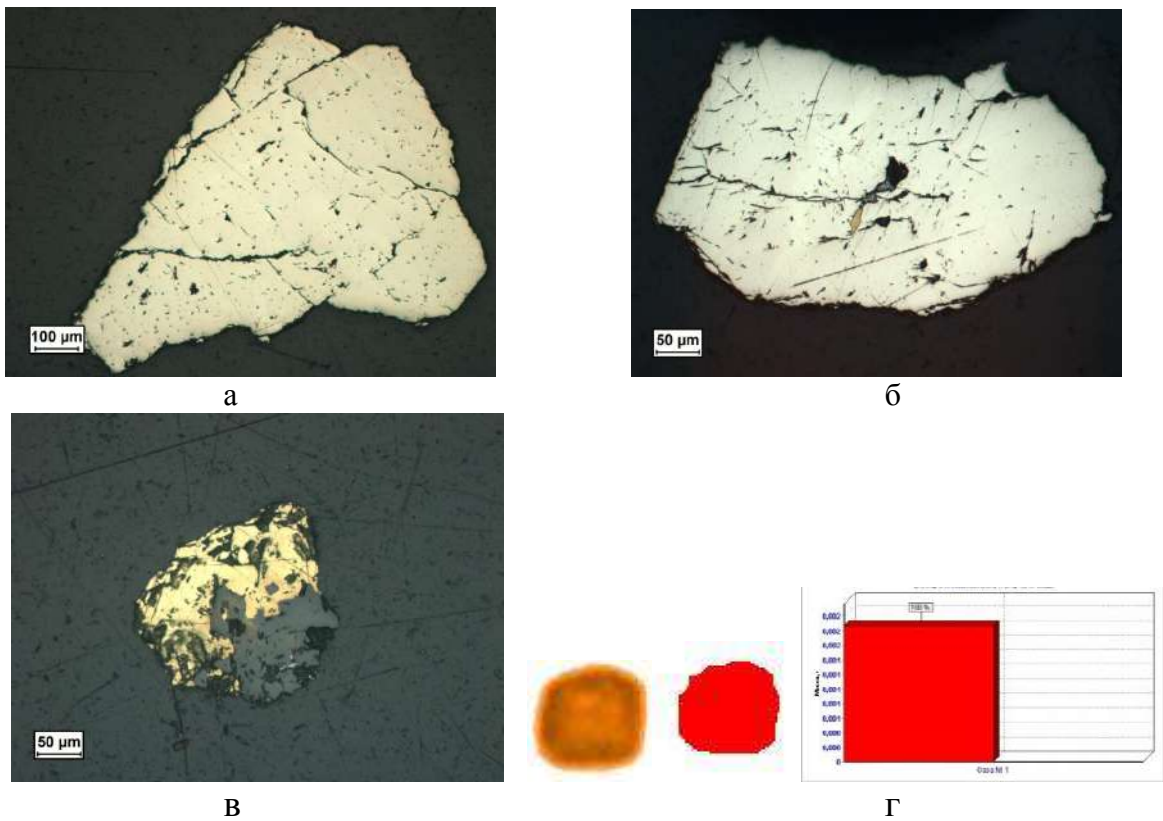
**Рис. 2.79.** Гематит из лежалых хвостов. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

**а, б** – срезки гематита и магнетита; **в, г** – химический состав гематита.



| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 46.06    |
| Iron     | 26.66    |
| Oxygen   | 19.55    |
| Silicon  | 6.40     |
| Calcium  | 1.33     |

**Рис. 2.80.** Химический состав аморфной глинисто-железистой массы. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.



**Рис. 2.81.** Строение зерен пирита.

**а** – зерно пирита, проба, отраженный свет, николи параллельны; **б** – пирит с включением халькопирита, отраженный свет, николи параллельны; **в** – зерно халькопирита, частично замещенное халькозином, отраженный свет, николи параллельны; **г** – рентгенотомография зерна пирита: томограмма, обработка по «TomAnalysis» и гистограмма процентного соотношения фаз (красное – пирит).

## 2.4. Выводы

1. Состав техногенных осадков, размещаемых в намывных золоотвалах и хвостохранилищах, определяется веществом перерабатываемого на промышленных объектах природного сырья.

Тип золовых осадков обусловлен качеством углей, сжигаемых на ТЭЦ и ГРЭС Восточной Сибири. Зола, образованные от сжигания углей Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна, относятся к кальциевому типу, в котором доминируют карбонатные минеральные формы и переплавленная кремнисто-стекловатая фаза.

Состав лежалых хвостов в значительной мере зависит от промышленного типа рудного сырья. Лежалые хвосты, образованные при переработке малосульфидных руд золото-кварцевой формации, относятся к кремнистому типу и характеризуются сульфидным кварцево-слюдисто-хлоритовым минеральным составом. Лежалые хвосты, сформированные при переработке руд золото-кварц-сульфидной формации, квалифицируются в кремнисто-кальциевый тип, в котором доминируют кварц, гидрослюды, сульфиды и карбонаты. Лежалые хвосты железорудного ГОКа, полученные в процессе обогащения скарно-магнетитового рудного сырья, принадлежат к высоко-железистому кремнистому типу и представляют собой кварц-полевошпатовую минеральную массу, вмещающую железорудные минеральные выделения.

2. Техногенные отложения в промышленных накопителях неоднородны по вещественному составу. Зональное строение обусловлено процессами вторичного преобразования осадков, залегающих в нижних горизонтах техногенных массивов. Произошедшие модификации минеральных выделений в техногенных осадках обусловлены процессами замещения первичных минералов вторичными образованиями и формированием новообразованных тонкокристаллических и аморфных минеральных фаз, цементирующих обломочный материал.

В золоотвалах химический состав зол в нижних горизонтах сдвигается от кальциевого к высоко-кальциевому типу. Преобразование минеральной массы выражено вторичными изменениями кальцита, полевых шпатов и алюмосиликатных глобул. В составе новообразованных минеральных фаз проявлены вторичный кальцит, гипс, слоистые алюмосиликаты, гидро-алюмосиликаты, гидроксиды железа, цеолиты, гелеобразные и аморфные карбонатно-глинистые массы.

В хвостохранилищах ЗИФ лежалые хвосты трансформируются из кремнистого в кремнисто-железистый тип. Изменения в минеральном составе проявляются в виде дезинтеграции и вторичного преобразования сульфидов: пирита, пирротина,



арсенопирита, халькопирита как по локальным зонам зерен, так до полного замещения их вторичными фазами. Сформировавшиеся новообразованные минеральные фазы включают мелантерит, самородную серу, гипс, сульфаты, сульфоарсенаты, тонкокристаллические и коллоидные фазы гидроксидов железа, а также аморфные сульфатные и сульфоарсенатные глинисто-железистые массы.

Химический состав железистых хвостов изменяется от кремнисто-железистого до кремнисто – гипержелезистого типа. Вторичные преобразования минерального состава проявлены в мартитизации магнетита, замещении полевых шпатов слоистыми алюмосиликатами. Новообразованные формы характеризуются появлением тонкокристаллических и коллоидных выделений гидроксидов железа и образованием аморфной глинисто-железистой минеральной массы.

3. Внутри техногенных массивов выделяется два осадочных горизонта, различающихся между собой по содержанию и спецификации геохимических элементов. В верхнем горизонте формируются ассоциации, генетически связанные с первичным минеральным составом отходов, поступающих в накопители от промышленных объектов. В нижнем горизонте характер ассоциаций меняется, первичные связи распадаются и формируются новые группы элементов, образование которых определяется процессами замещения первичных минералов на вторичные формы и появлением новообразованных минеральных фаз. Изменение минерального состава осадков нижнего горизонта сопровождается накоплением элементов опасного и умеренно опасного классов.

В золоотвалах, в верхнем горизонте золых осадков накапливаются Ba, Sr, Cr, Ti, V, Mn, Cu, Pb, Zn. Установлены четыре ассоциации элементов: Si-K-Na-Cr-Be; Ca-Mg-Ba-Sr-Mn-Pb; Si-Al-Ba-Co; Fe-Ti-V, состав которых отражает минералогию первичных зол, поступающих в накопители после сжигания углей. В нижнем горизонте наблюдается дифференциация элементов по содержанию. Концентрации Ba, Sr, Cr, Ti, V, Mn, Cu, Pb, Zn существенно снижаются, а Ca, Mg, Co, Ni, Mo увеличиваются. Корреляционные связи между элементами изменяются. Формируются три ассоциации элементов Fe-Ti-V-Cr, Ca-Co-Be-Ba, Al-Mg-Si-Ni-Cu-Mo-Zr. Вновь образованные элементные группы отражают накопление в нижнем горизонте черных металлов, а также появление вторичного карбоната кальция и новообразованных алюмосиликатных фаз.

В лежалых хвостах золотоизвлекающих фабрик развиты следующие элементы Au, Ag, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, Cr, Mn, Ti, V. В верхнем горизонте техногенных осадков Артемовской ЗИФ установлены тесные корреляционные связи между Ag-Cu-Ni-Fe-Pb и Si-V-Ti, в лежалых хвостах Советской ЗИФ As – Co – Ni – Fe - Cu и Cr – V – Mn – Ti. Сочетание элементов, формирующих ассоциации обусловлено минеральным составом

рудного сырья. В нижнем горизонте осадочных толщ содержания Au, Ag, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As значительно увеличиваются. Корреляционные связи между элементами меняются. В осадках Артемовской ЗИФ сформированы ассоциации, состоящие из Si-V-Ti, Mg-Fe-Zn-Pb-Mn-Cu-Co и K-Na-Al-Si-Ba-Cr, в осадках Советской ЗИФ Fe-Co-Ni-Cu-Pb-Ba-Ag, As-Mo-Fe-Mg-Al и Cr-V-Mn-Ti. Взаимосвязи элементов в ассоциациях обусловлены присутствием в хвостах вторичных минеральных фаз железа, сульфатов, сульфоарсенатов и слоистых алюмосиликатов.

В осадках железистых хвостов накапливаются As, B, Ba, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn. В верхних горизонтах лежалых хвостов геохимические элементы образуют ассоциации: Fe-Mn-Ti-V-Cr; As-Cu-Pb-Zn-Ni и Al-Ca-Mg-Cu-Mo. Корреляционные связи между элементами обусловлены железистыми оксидными минеральными формами, сульфидами и породообразующими минералами. В нижнем горизонте значительно увеличиваются содержания Ti, V, Co, Cr, Mn, Ni, Pb и образуются новые корреляционные связи: Fe-V-Ti-Mn-Co-Ni, Si-Al-Fe-Pb-Ba и Ca-Mg-Mo. Спецификация ассоциаций определяется вторичными преобразованиями магнетитов в мартиты, полевых шпатов в алюмосиликаты и аморфные алюмо-силикатно-железистые минеральные фазы.

На основе представленного материала следует следующее защищаемое положение:

**Массивы отложений в намывных накопителях промышленных отходов гетерогенны по вещественному составу. Техногенные отложения верхнего горизонта сложены первичным и слабоизменённым минеральным комплексом сбрасываемых отходов. Обводненные техногенные осадки нижнего горизонта характеризуется замещением первичного минерального состава на вторичные формы, появлением новообразованных веществ коллоидного и аморфно-глинистого состава, способных накапливать химические вещества опасного и умеренно опасного классов.**

### **Глава 3. Химический состав техногенных вод в намывных накопителях промышленных отходов**

В главе 1 показано, что комплекс техногенных вод в намывных накопителях включает в себя технические поверхностные воды и техногенный водоносный горизонт. Технические поверхностные воды формируются жидкой фазой пульпы и большей частью концентрируются в виде осветленных вод в границах прудов отстойников (рис. 3.1 а – г). Образование техногенного водоносного горизонта связано с фильтрацией технических вод из прудов отстойников через толщу техногенных осадков в придонную часть промнакопителей. При достижении фильтратом водоупорных отложений или горных пород, подстилающих днище промышленных бассейнов, формируются воды, постоянно циркулирующие в нижних горизонтах толщи техногенных отложений (рис. 3.1 д – е).

#### **3.1. Химический состав техногенных вод золоотвалов**

В соответствии с классификацией Курлова воды пульпы и пруда отстойника близки по составу. Тетриметрическим и атомно-абсорбционным анализами установлено, что в химическом составе технических поверхностных вод в значительных концентрациях присутствуют гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды и другие компоненты (табл. 3.1). Концентрация гидрокарбонатов в осветленных водах находится на уровне 177,5 – 210,2 мг/л, хлоридов 61 – 83,5 мг/л, сульфатов 42,5 – 91,3 мг/л, катионов кальция 45,8 – 140,3 мг/л, катионов натрия и калия 67,1 – 167,2 мг/л, железа 0,32 – 0,54 мг/л. Количественные показатели основных ионов и катионов в водах пруда отстойника слабо отличаются от их содержания в водной фазе золовой пульпы, где концентрация гидрокарбонатов составляет 80,6 – 121,2 мг/л, хлоридов 52,9 – 98,1 мг/л, сульфатов 51,8 – 84,4 мг/л, натрия и калия в сумме 52,4 – 194,3 мг/л, кальция 49,2 – 128,1 мг/л, магния 0,9 – 2,1 мг/л, железа 0,29 – 0,54 мг/л.

В соответствии с классификацией Курлова воды пульпы и пруда отстойника близки по составу, являются пресными с показателем минерализации 0,45 – 0,69 мг/л, относятся к хлоридно-гидрокарбонатному натриево-кальциевому типу, имеют щелочную среду с показателем рН 9,3 – 9,5 ед. (табл. 3.2).

## Технические поверхностные воды



а



б



в



г

## Техногенный водоносный горизонт



д



е

**Рис. 3.1.** Компоненты, формирующие техногенный водоносный комплекс в намывных накопителях промышленных отходов.

**а** – сброс пульпы в золоотвал Назаровской ГРЭС;

**б** – сброс пульпы в хвостохранилище Краснокаменского ГОКа;

**в** – пруд осветленных вод на золоотвале Красноярской ТЭЦ-1;

**г** – пруд осветленных вод хвостохранилища Советской ЗИФ;

**д** – вскрытый уровень залегания техногенного водоносного горизонта в нижней зоне массива техногенных осадков на золоотвале Красноярской ГРЭС-2;

**е** – вскрытый уровень залегания техногенного водоносного горизонта в нижней зоне массива техногенных осадков на хвостохранилище Артемовской ЗИФ.

Таблица 3.1 Химический состав техногенных вод золоотвалов (мг/г)

| Наименование вещества           | Золоотвалы основных теплоэнергетических объектов |            |                      |                  |            |                      |                  |            |                    |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|------------|----------------------|------------------|------------|----------------------|------------------|------------|--------------------|
|                                 | Красноярская ТЭЦ-3                               |            |                      | Назаровская ГРЭС |            |                      | Березовская ГРЭС |            |                    |
|                                 | Пульпа                                           | Пруд отст. | Техн. водн. горизонт | Пульпа           | Пруд отст. | Техн. водн. горизонт | Пульпа           | Пруд отст. | Техн. водн. гориз. |
| рН, ед.                         | 9,3                                              | 10,1       | 11,3                 | 9,8              | 10,1       | 12,6                 | 10,2             | 10,5       | 11,8               |
| Минерализация, г/л              | 0,75                                             | 0,45       | 1,68                 | 0,86             | 0,69       | 3,71                 | 0,95             | 0,65       | 4,62               |
| Cl <sup>-</sup>                 | 52,9                                             | 60,98      | 48,7                 | 84,2             | 79,9       | 42,7                 | 98,1             | 83,5       | 42,2               |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 51,8                                             | 42,5       | 13,5                 | 81,3             | 87,9       | 36,5                 | 84,4             | 91,3       | 36,5               |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 80,6                                             | 177,5      | <10                  | 117,6            | 196,9      | <10                  | 121,3            | 210,2      | <10                |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | <10                                              | <10        | 903                  | <10              | <10        | 2065,00              | <10              | <10        | 2556               |
| Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 52,4                                             | 67,10      | 500                  | 168,6            | 153,0      | 998                  | 194,3            | 167,2      | 1723               |
| Ca <sup>2+</sup>                | 49,2                                             | 45,8       | 203                  | 95,4             | 95,0       | 559                  | 128,1            | 140,3      | 315,30             |
| Mg <sup>2+</sup>                | 2,1                                              | 3,5        | 3,1                  | 1,2              | 2,1        | 3,1                  | 0,9              | 2,2        | 7,2                |
| Fe <sup>2+</sup>                | 0,29                                             | 0,32       | 4,5                  | 0,31             | 0,545      | 7,3                  | 0,54             | 0,4        | 0,3                |
| SiO <sub>2</sub>                |                                                  | 3,4        | 7,2                  |                  | 3,1        | 6,3                  |                  | 3,3        | 8                  |

По химическому составу воды техногенного водоносного горизонта заметно отличаются от технических поверхностных вод. Содержание карбонатов в них, по сравнению с водами пруда отстойника, увеличивается до 2556 мг/л. Повышаются концентрации натрия от 167 мг/л до 1723 мг/л, кальция от 140,3 мг/л до 559 мг/л, железа от 0,3 мг/л до 7,3 мг/л. Вместе с тем, уменьшаются содержания хлора в 2 - 3 раза и сульфатов от 91,3 мг/л до 13,5 мг/л. Водная среда из щелочной переходит в высокощелочную с показателем рН 12,6 ед.

Таблица 3.2 Классификация технических поверхностных вод по гидрохимическому составу

|                              |                                                                                   |        |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Золоотвал Красноярской ТЭЦ-3 | М 0,45 ————— HCO <sub>3</sub> 52 Cl 31 [SO <sub>4</sub> 16]                       | рН 9,3 |
|                              | Ca 50 Na 44 [Mg 5]<br>вода хлоридно-гидрокарбонатная натриево-кальциевая, пресная |        |
| Золоотвал Назаровской ГРЭС   | М 0,69 ————— HCO <sub>3</sub> 44 Cl 31 [SO <sub>4</sub> 25]                       | рН 9,5 |
|                              | Ca 65 Na 31<br>вода хлоридно-гидрокарбонатная натриево-кальциевая, пресная        |        |

Химическая формула воды по классификации Курлова сдвигается к гидрокарбонатно-кальциево-натриевому или гидрокарбонатно-натриевому типу. Отмечается повышение минерализации до 4,6 г/л, воды переходят в разряд солоноватых или соленых (табл. 3.3).

Изменение химического состава техногенных вод, циркулирующих в нижних горизонтах осадочных толщ золоотвалов, происходит в результате их активного взаимодействия с техногенными осадками. Большую роль при этом играют растворенные соли и углекислота  $\text{CO}_2$ . Для понятия специфики процессов, протекающих в системе «золовые осадки - техногенные воды» следует обратиться к результатам исследований, выполненных на природных объектах.

Особенности взаимодействия природных вод с минеральными комплексами детально изложены в работах А.М. Овчинникова [110], С.С.Виноградова [26], М.С. Швецова [197], Щербина В.В [201], А.И. Перельмана [126], Петтиджона Ф. Дж. [132], А.И. Перельмана [129], М.Ф. Максимовой, Е.М. Шмаровича [98], С.Р. Крайнова, Б.Н. Рыженко [71], В.А.Алексеева, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцева, В.П. Зверева [195]. Авторами показано, что природные воды, взаимодействующие с карбонатами и алюмосиликатами, обогащаются растворенными солями и создают неравновесные химической системы, что обуславливает повышенную растворимость минералов и горных пород. При воздействии  $\text{CO}_2$  на карбонат кальция, реакция протекает согласно формуле:



Таблица 3.3 Классификация вод техногенного водоносного горизонта по гидрохимическому составу

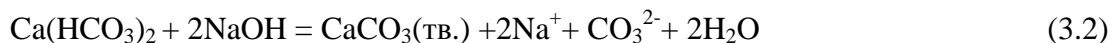
|                                    |                                                                       |         |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------|
| Золоотвал<br>Красноярской<br>ТЭЦ-3 | М 1,68 ————— $\text{CO}_3$ 95 [Cl 4]                                  | pH 11,3 |
|                                    | Na 61 Ca 33<br>вода гидрокарбонатная кальциево-натриевая, солоноватая |         |
| Золоотвал<br>Назаровской<br>ГРЭС   | М 3,71 ————— $\text{CO}_3$ 97[Cl 2]                                   | pH 12,6 |
|                                    | Na 58 Ca 39<br>вода гидрокарбонатная кальциево-натриевая, соленая     |         |
| Золоотвал<br>Березовской<br>ГРЭС   | М 4,62 ————— $\text{CO}_3$ 98 [Cl 2]                                  | pH 11,8 |
|                                    | Na 81 Ca 17 Mg 2<br>вода гидрокарбонатная натриевая, соленая          |         |

В результате взаимодействия карбоната кальция с содержащей углекислоту водой образуется легко растворимый бикарбонат кальция. При этом количество переходящего в раствор  $\text{CaCO}_3$  напрямую зависит от содержания углекислоты в воде. Полученный бикарбонат кальция легко взаимодействует с растворенными в воде щелочными или щелочноземельными элементами. Данный процесс протекает по следующей формуле (3.1).

По завершению данной реакции из жидкой фазы в твердый осадок выпадает кальцит, а высвободившийся натрий в растворенном состоянии обогащает техногенные воды. Как пишет Шварцев С.Л. [196196], при осаждении кальцита может выделиться до

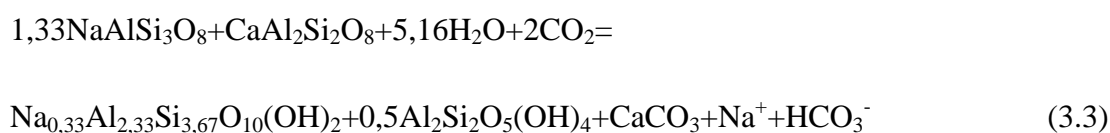


половины того же углекислого газа, который принимал участие в реакции гидролиза карбонатов и алюмосиликатов. Углекислый газ, пройдя стадию связывания в ион  $\text{HCO}_3^-$ , вновь оказывается в растворенной форме и способен повторно принимать участие в гидролизе карбонатов.



Учитывая результаты исследований, полученных на природных объектах, можно полагать, что в золоотвалах процессы растворения минеральных комплексов происходят аналогично. Воздействие на бикарбонат кальция, растворенных в техногенных водах солей, приводит к выпадению в осадок вторичного кальцита, что сопровождается ростом содержания его валовых показателей в техногенных осадках, залегающих в нижних горизонтах золовых толщ. Диаграмма вертикального распределения валового содержания элементов (рис. 2.7) наглядно указывает на двух и более кратное повышение содержания кальция в осадочных толщах зол, находящихся в непосредственном контакте с техногенным водоносным горизонтом. В свою очередь, выпадение кальцита в осадок сопровождается весьма ощутимым ростом содержания в воде ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , концентрация которых достигает 1700 мг/л и 2500 мг/л соответственно.

Рост содержания натрия в водах техногенного водоносного горизонта также может быть связан и с гидролизом содержащихся в золовых осадках алюмосиликатных минеральных форм, протекающим по следующей схеме:



Реакция алюмосиликатов с растворенным в воде  $\text{CO}_2$  приводит к образованию твердых осадков в виде бейделлита ( $\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) и кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ). В водный раствор выделяются ионы  $\text{Na}^+$ .

При оценке интенсивности растворения минеральных форм техногенными водами весьма эффективен расчет отношения  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ . Числовой показатель отношения  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  в пруде отстойнике соответствует 1,1 ед., а в водах техногенного водоносного горизонта повышается до 5,5 ед. Полученные значения свидетельствуют о росте содержания в воде техногенного водоносного горизонта  $\text{Na}^+$  и снижения  $\text{Ca}^{2+}$ , т.е. растворимость минеральных комплексов в нижних горизонтах осадочных толщ выше чем в верхних в пять раз.

Распределение микроэлементов в техногенных водах золоотвалов также подчеркивает отличие состава технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта.

Воды различаются как по содержанию в них малых элементов, так и по корреляционным связям элементов между собой. Содержание малых элементов в технических поверхностных водах представлено в таблице 3.4.

В первую группу элементов входят Al, Ba и Sr, концентрация которых изменяется от 1 до 40 мг/дм<sup>3</sup>. Вторую группу элементов, с содержанием менее 1 мг/дм<sup>3</sup>, составляют V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Fe, Li. Концентрация W, Nb, Bi, Cd, Ge, Yb, La, Y, Sn, как правило, вблизи либо ниже минимального порога чувствительности измеряемых приборов.

Таблица 3.4 Содержание элементов в техногенных водах золоотвалов (мг/г)

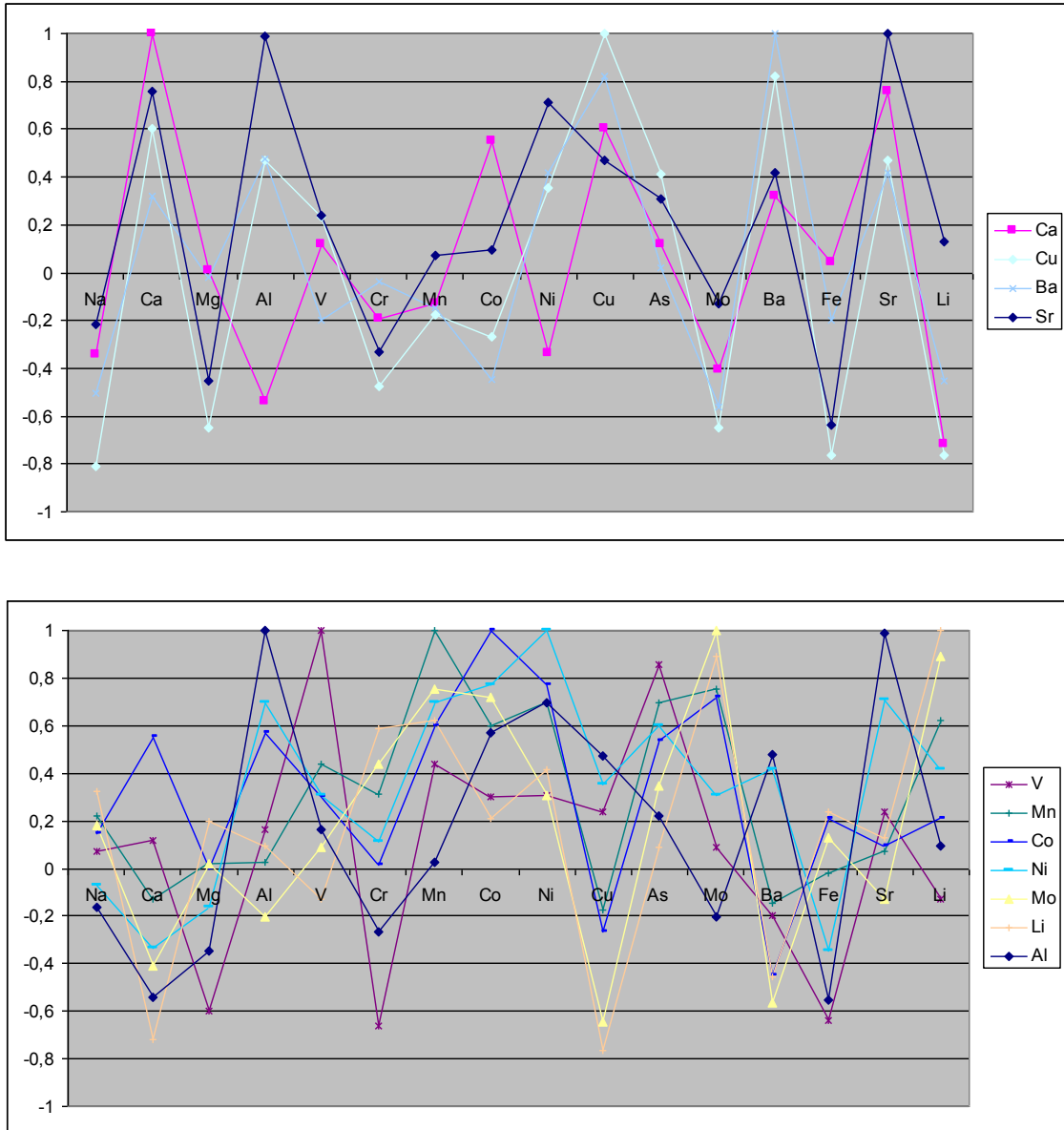
| Наименование вещества | Золоотвал                |                                 |                          |                                 |                          |                                 |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
|                       | Красноярская ТЭЦ-3       |                                 | Назаровская ГРЭС         |                                 | Березовская ГРЭС         |                                 |
|                       | Технические поверх. воды | Техногенный водоносный горизонт | Технические поверх. воды | Техногенный водоносный горизонт | Технические поверх. воды | Техногенный водоносный горизонт |
| Al                    | 0,95                     | 2,7                             | 1,3                      | 7,2                             | 0,86                     | 3,1                             |
| Ti                    | 0,12                     | 0,58                            | 0,034                    | 0,21                            | 0,019                    | 0,031                           |
| V                     | 0,008                    | 0,013                           | 0,0018                   | 0,016                           | 0,0034                   | 0,011                           |
| Cr                    | 0,012                    | 0,0074                          | 0,03                     | 0,008                           | 0,015                    | 0,0041                          |
| Mn                    | 0,0009                   | 0,0001                          | 0,00013                  | 0,054                           | 0,00028                  | 0,0032                          |
| Co                    | 0,0003                   | 0,0001                          | 0,0001                   | 0,0008                          | 0,0005                   | 0,0002                          |
| Ni                    | 0,0013                   | 0,005                           | 0,004                    | 0,0055                          | 0,0011                   | 0,0041                          |
| Cu                    | <0,001                   | 0,0074                          | 0,0011                   | 0,00931                         | 0,0013                   | 0,0052                          |
| Zn                    | <0,001                   | 0,018                           | 0,0018                   | 0,017                           | 0,0012                   | 0,016                           |
| Mo                    | 0,0075                   | 0,0065                          | 0,0079                   | 0,0039                          | 0,0085                   | 0,0021                          |
| Ba                    | 1,2                      | 5,1                             | 2,1                      | 5,8                             | 3,3                      | 6,03                            |
| Pb                    | 0,0002                   | 0,0013                          | 0,0014                   | 0,0038                          | 0,0021                   | 0,0063                          |
| Sr                    | 22,2                     | 32,3                            | 27                       | 39,3                            | 12,1                     | 21,5                            |
| Li                    | 0,015                    | 0,066                           | 0,0018                   | 0,0082                          | 0,014                    | 0,03                            |

В отличие от технических поверхностных вод, в техногенном водоносном горизонте концентрация ряда элементов увеличивается: цинка в 9,4 раза, ванадия в 8 раз, меди в 7,5 раз, титана и свинца в 6,5 раза, бария и лития в 4,5 раза, никеля и молибдена в 3 раза, алюминия в 2,5 раза, стронция в 1,5 раза.

Различия состава технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта также хорошо проявляются в корреляционных связях химических элементов. Матрицы и показатели парных значений коэффициентов корреляции представлены в табл. 3.5 и табл. 3.6.

Таблица 3.5 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в технических поверхностных водах золоотвала Назаровской ГРЭС

|    | Na    | Ca    | Mg    | Al    | V     | Cr    | Mn    | Co    | Ni    | Cu    | Mo    | Ba    | Fe    | Sr    | Li    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na | 1,00  | -0,34 | 0,61  | -0,16 | 0,07  | 0,38  | 0,22  | 0,15  | -0,07 | -0,81 | 0,18  | -0,50 | 0,58  | -0,22 | 0,32  |
| Ca | -0,34 | 1,00  | 0,01  | -0,54 | 0,12  | -0,19 | -0,13 | 0,55  | -0,34 | 0,60  | -0,41 | 0,32  | 0,05  | 0,76  | -0,72 |
| Mg | 0,61  | 0,01  | 1,00  | -0,35 | -0,60 | 0,84  | 0,02  | 0,001 | -0,16 | -0,65 | 0,02  | -0,02 | 0,96  | -0,45 | 0,20  |
| Al | -0,16 | -0,54 | -0,35 | 1,00  | 0,17  | -0,27 | 0,03  | 0,57  | 0,70  | 0,47  | -0,20 | 0,48  | -0,55 | 0,99  | 0,09  |
| V  | 0,07  | 0,12  | -0,60 | 0,17  | 1,00  | -0,66 | 0,44  | 0,30  | 0,31  | 0,24  | 0,09  | -0,20 | -0,64 | 0,24  | -0,13 |
| Cr | 0,38  | -0,19 | 0,84  | -0,27 | -0,66 | 1,00  | 0,31  | 0,02  | 0,11  | -0,48 | 0,44  | -0,04 | 0,84  | -0,33 | 0,59  |
| Mn | 0,22  | -0,13 | 0,02  | 0,03  | 0,44  | 0,31  | 1,00  | 0,60  | 0,70  | -0,18 | 0,75  | -0,15 | -0,02 | 0,07  | 0,62  |
| Co | 0,15  | 0,55  | 0,001 | 0,57  | 0,30  | 0,02  | 0,60  | 1,00  | 0,77  | -0,27 | 0,72  | -0,45 | 0,21  | 0,09  | 0,21  |
| Ni | -0,07 | -0,34 | -0,16 | 0,70  | 0,31  | 0,11  | 0,70  | 0,77  | 1,00  | 0,35  | 0,31  | 0,42  | -0,35 | 0,71  | 0,42  |
| Cu | -0,81 | 0,60  | -0,65 | 0,47  | 0,24  | -0,48 | -0,18 | -0,27 | 0,35  | 1,00  | -0,65 | 0,82  | -0,76 | 0,47  | -0,76 |
| Mo | 0,18  | -0,41 | -0,02 | -0,20 | 0,09  | 0,44  | 0,75  | 0,72  | 0,31  | -0,65 | 1,00  | -0,56 | 0,13  | -0,13 | 0,89  |
| Ba | -0,50 | 0,32  | -0,02 | 0,48  | -0,20 | -0,04 | -0,15 | -0,45 | 0,42  | 0,82  | -0,56 | 1,00  | -0,20 | 0,42  | -0,45 |
| Fe | 0,58  | 0,05  | 0,96  | -0,55 | -0,64 | 0,84  | -0,02 | 0,21  | -0,35 | -0,76 | 0,13  | -0,20 | 1,00  | -0,64 | 0,24  |
| Sr | -0,22 | 0,76  | -0,45 | 0,99  | 0,24  | -0,33 | 0,07  | 0,09  | 0,71  | 0,47  | -0,13 | 0,42  | -0,64 | 1,00  | 0,13  |
| Li | 0,32  | -0,72 | 0,2   | 0,09  | -0,13 | 0,59  | 0,62  | 0,21  | 0,42  | -0,76 | 0,89  | -0,45 | 0,24  | 0,13  | 1,00  |



**Рис. 3.2.** Ассоциации элементов в технических поверхностных водах золоотвала Назаровской ГРЭС.

В технических поверхностных водах установлены две основные ассоциации химических элементов (рис. 3.2). Ассоциация Ca-Cu-Ba-Sr и V-Mn-Co-Ni-Mo-Li-Al имеют среднюю корреляционную связь между элементами. Полученные значения коэффициентов корреляции для ассоциации Ca-Cu-Ba-Sr находятся в пределах от 0,4 до 0,75 ед., для ассоциации V-Mn-Co-Ni-Mo-Al-Si в пределах от 0,3 до 0,8 ед.

В воде техногенного водоносного горизонта выявлены три ассоциации химических элементов (рис. 3.3). Коэффициент корреляции внутри каждой ассоциации изменяется незначительно и находится на уровне 0,6 – 0,65 ед. Первая

ассоциация представлена Ca-Mg-Co-Ni-Cu, вторая Na-Al-Ba-Sr-Pb, третья Fe-Mn-V-Cr.

Изменения корреляционных связей между элементами в техногенных водах и различия в их содержании объясняется существенным влиянием на водную среду поровых растворов, высачивающихся из золowych осадочных толщ. Распределение концентраций элементов в поровых растворах по всей мощности разрезов золowych массивов представлено на рисунке 3.4. Характер строения диаграмм свидетельствует об увеличении содержания Ba, Sr, Cr, Ti, V, Mn, Cu, Pb, Zn в пробах, отобранных из нижних горизонтов золowych толщ. Отмечается четкая сопряженность максимальных концентраций водорастворимых форм Ba, Sr, Cr, Ti, V, Mn, Cu, Pb, Zn с границами залегания вод техногенного водоносного горизонта. Так, концентрация стронция возрастает от 30 до 130 мг/кг, бария от 0,1 до 1,5 мг/кг, хрома от 0,1 до 0,3 мг/кг, титана от 0,1 до 7,5 мг/кг, ванадия, свинца, цинка и меди от 0,1 до 0,3 мг/кг, марганца от 0,001 до 0,02 мг/кг. Изложенный материал показывает, что в золоотвалах функционируют два типа разных по составу техногенных вод. Технические поверхностные воды пруда отстойника являются пресными, с показателем минерализации 0,45 – 0,85 мг/л, генетически связанными с золовой пульпой. По химическому составу относятся к хлоридно-гидрокарбонатному натриево-кальциевому типу, характеризующемуся щелочной средой с показателем pH 9,5 ед.

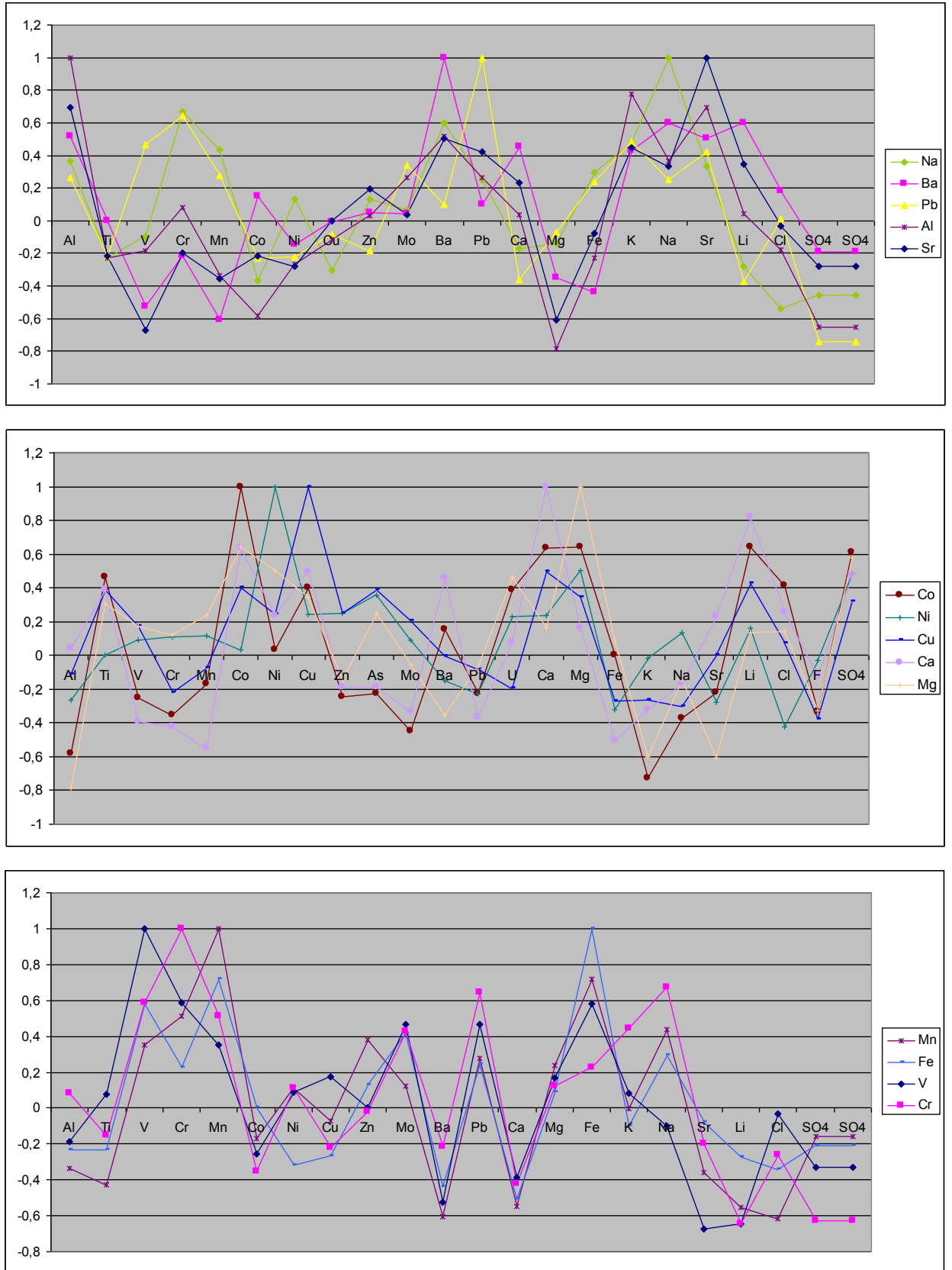
Воды техногенного водоносного горизонта, по химическому составу отличаются от технических поверхностных вод увеличением щелочности pH до 11,5 – 12 ед., показателя минерализация до 4,5 мг/л, а также ростом содержания натрия, что обуславливает переход их химического состава в гидрокарбонатно-натриевый тип.

Установленная связь в системе «техногенные осадки — поровые растворы» позволяет полагать, что в результате взаимодействия техногенных вод с золowymi отложениями, в нижних горизонтах техногенных осадочных толщ происходят процессы растворения минеральных комплексов, что является причиной обогащения поровых растворов Ba, Sr, Cr, Ti, V, Mn, Cu, Pb, Zn. Разгрузка поровых растворов в воды техногенного водоносного горизонта приводит к изменению, как химической формулы воды, так и формированию новых геохимических связей. Увеличение в воде элементов может быть достаточно ощутимым, что существенным образом сказывается как на составе химической формулы воды, так и в системе корреляционных связей между элементами.

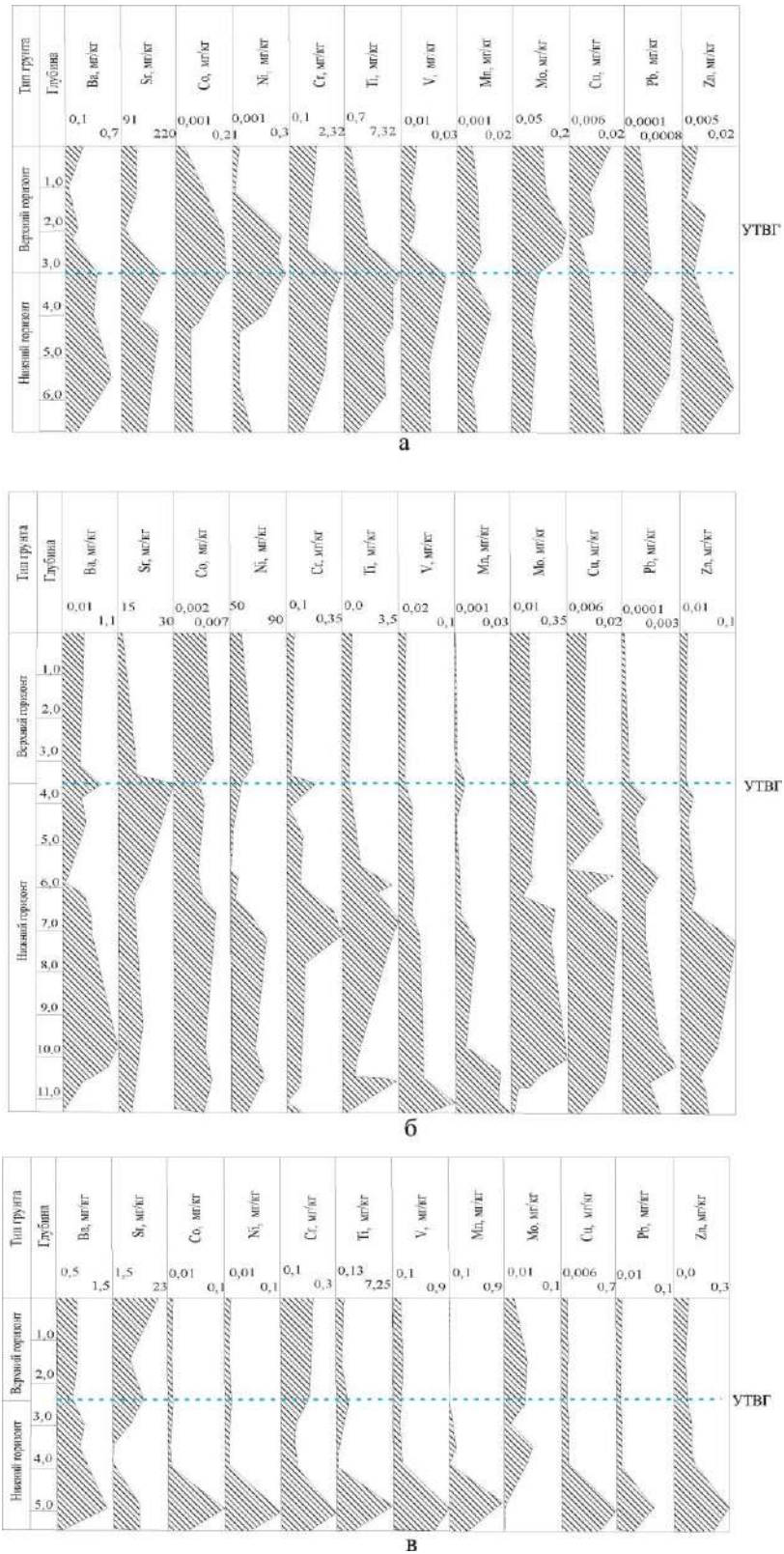
Таблица 3.6 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в воде техногенного водоносного горизонта золоотвала Назаровской ГРЭС.

|    | Al    | V     | Cr    | Mn    | Co    | Ni    | Cu    | Ba    | Pb    | Ca    | Mg    | Fe    | Na    | Sr    | Li    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 1,00  | -0,19 | 0,08  | -0,34 | -0,58 | -0,26 | -0,11 | 0,52  | 0,27  | 0,04  | -0,79 | -0,23 | 0,36  | 0,69  | 0,04  |
| V  | -0,19 | 1,00  | 0,59  | 0,35  | -0,25 | 0,09  | 0,18  | -0,53 | 0,47  | -0,39 | 0,17  | 0,58  | -0,10 | -0,67 | -0,65 |
| Cr | 0,08  | 0,59  | 1,00  | 0,51  | -0,35 | 0,11  | -0,22 | -0,21 | 0,65  | -0,42 | 0,12  | 0,23  | 0,67  | -0,20 | -0,64 |
| Mn | -0,34 | 0,35  | 0,51  | 1,00  | -0,17 | 0,11  | -0,07 | -0,61 | 0,28  | -0,55 | 0,24  | 0,72  | 0,44  | -0,36 | -0,55 |
| Co | -0,58 | -0,25 | -0,35 | -0,17 | 1,00  | 0,03  | 0,40  | 0,15  | -0,23 | 0,63  | 0,64  | 0,00  | -0,37 | -0,22 | 0,64  |
| Ni | -0,26 | 0,09  | 0,11  | 0,11  | 0,03  | 1,00  | 0,24  | -0,15 | -0,23 | 0,24  | 0,51  | -0,32 | 0,13  | -0,28 | 0,16  |
| Cu | -0,11 | 0,18  | -0,22 | -0,07 | 0,40  | 0,24  | 1,00  | -0,01 | -0,08 | 0,50  | 0,35  | -0,27 | -0,30 | 0,00  | 0,43  |
| Ba | 0,52  | -0,53 | -0,21 | -0,61 | 0,15  | -0,15 | -0,01 | 1,00  | 0,10  | 0,46  | -0,35 | -0,44 | 0,60  | 0,50  | 0,60  |
| Pb | 0,27  | 0,47  | 0,65  | 0,28  | -0,23 | -0,23 | -0,08 | 0,10  | 1,00  | -0,36 | -0,07 | 0,24  | 0,25  | 0,42  | -0,37 |
| Ca | 0,04  | -0,39 | -0,42 | -0,55 | 0,63  | 0,24  | 0,50  | 0,46  | -0,36 | 1,00  | 0,16  | -0,51 | -0,17 | 0,23  | 0,82  |
| Mg | -0,79 | 0,17  | 0,12  | 0,24  | 0,64  | 0,51  | 0,35  | -0,35 | -0,07 | 0,16  | 1,00  | 0,09  | -0,14 | -0,61 | 0,13  |
| Fe | -0,23 | 0,58  | 0,23  | 0,72  | 0,00  | -0,32 | -0,27 | -0,44 | 0,24  | -0,51 | 0,09  | 1,00  | 0,30  | -0,08 | -0,27 |
| Na | 0,36  | -0,10 | 0,67  | 0,44  | -0,37 | 0,13  | -0,30 | 0,60  | 0,25  | -0,17 | -0,14 | 0,30  | 1,00  | 0,34  | -0,28 |
| Sr | 0,69  | -0,67 | -0,20 | -0,36 | -0,22 | -0,28 | 0,00  | 0,50  | 0,42  | 0,23  | -0,61 | -0,08 | 0,34  | 1,00  | 0,34  |
| Li | 0,04  | -0,65 | -0,64 | -0,55 | 0,64  | 0,16  | 0,43  | 0,60  | -0,37 | 0,82  | 0,13  | -0,27 | -0,28 | 0,34  | 1,00  |





**Рис. 3.3.** Ассоциации элементов в техногенном водоносном горизонте золоотвала Назаровской ГРЭС.



**Рис. 3.4.** Распределение концентраций элементов в поровых растворах в вертикальном разрезе золовых толщ золоотвалов Восточной Сибири.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта.

**а** – золоотвал Березовской ГРЭС; **б** – золоотвал Назаровской ГРЭС;

**в** – золоотвал Красноярской ТЭЦ-3.

### 3.2. Химический состав техногенных вод хвостохранилищ золотоизвлекающих фабрик

Данные по составу техногенных вод хвостохранилищ золотоизвлекающих фабрик приведены в таблице 3.6. Химическую спецификацию водной среды определяют сульфаты, гидрокарбонаты, натрий, калий, кальций, магний и железо. Основное различие технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта проявляется в числовых показателях содержания вышеперечисленных ингредиентов.

В технических поверхностных водах концентрация гидрокарбонатов  $\text{HCO}_3^-$  находится на уровне 198,2 – 200 мг/л, сульфатов меняется от 116,3 до 154 мг/л, хлоридов от 1,67 до 4,26 мг/л. Из катионов преобладает кальций. В хвостохранилище Советской ЗИФ его содержание составляет 112,16 мг/л, в хвостохранилище Артемовской ЗИФ 71,45 мг/л. Показатели магния сопоставимы между собой и изменяются от 29,6 до 41,18 мг/л. Обращает на себя внимание довольно низкое присутствие железа в осветленных водах хвостохранилищ от 0,14 до 0,083 мг/л.

По классификации Курлова технические поверхностные воды пресные, уровень минерализации 0,45 мг/л. Относятся к сульфатно-гидрокарбонатному магниевое-кальциевому типу, с нейтральным показателем рН равным 6,95 – 7,6 ед. (табл. 3.7). По составу воды прудов отстойников сопоставимы с водной фазой пульпы.

Таблица 3.6 Химический состав техногенных вод хвостохранилищ (мг/л)

| Наименование вещества | Хвостохранилища горнорудных объектов |            |                       |                 |            |                       |
|-----------------------|--------------------------------------|------------|-----------------------|-----------------|------------|-----------------------|
|                       | Советская ЗИФ                        |            |                       | Артемовская ЗИФ |            |                       |
|                       | Пульпа                               | Пруд отст. | *Техн. водн. горизонт | Пульпа          | Пруд отст. | *Техн. водн. горизонт |
| рН, ед.               | 6,98                                 | 7,6        | 2,8                   | -               | 6,95       | 4,1                   |
| Минерализация, г/л    | 0,38                                 | 0,43       | 3,05                  | -               | 0,48       | 1,09                  |
| $\text{Cl}^-$         | 2,16                                 | 1,67       | 25,9                  | -               | 4,26       | 2,26                  |
| $\text{SO}_4^-$       | 101,47                               | 116,30     | 2135                  | -               | 154        | 659                   |
| $\text{HCO}_3^-$      | 156,71                               | 198,82     | <10 (8)               | -               | 200        | 124                   |
| $\text{Na}^+$         | 21,24                                | 54,82      | 127,51                | -               | 9,23       | 19,23                 |
| $\text{Ca}^{2+}$      | 62,95                                | 112,16     | 498,06                | -               | 71,45      | 243,5                 |
| $\text{Mg}^{2+}$      | 18,05                                | 41,18      | 127                   | -               | 29,6       | 31,70                 |
| $\text{Fe}^{2+}$      | 0,2                                  | 0,14       | 124,34                | -               | 0,083      | 5,94                  |

\* - Техногенный водоносный горизонт

В водах техногенного водоносного горизонта концентрация гидрокарбонатов, по сравнению с водами пруда отстойника, заметно снижается. В хвостохранилище Советской

ЗИФ уровень их содержания не превышает 10 мг/л, а в Артемовской ЗИФ 124 мг/л. На фоне падения показателей гидрокарбонатов наблюдается рост сульфатной составляющей: в хвостохранилище Советской ЗИФ от 116,30 до 2135 мг/л, в хвостохранилище Артемовской ЗИФ от 154 до 659 мг/л. Также заметно увеличиваются концентрации кальция от 112,16 до 498,06 мг/л, магния от 41,18 до 127 мг/л и железа до 124,34 мг/л.

Таблица 3.7 Классификация технических поверхностных вод по гидрохимическому составу

|                                 |                                                                                         |            |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Хвостохранилище Советской ЗИФ   | М 0,43 ————— $\text{HCO}_3$ 56 $\text{SO}_4$ 42                                         | pH<br>7,6  |
|                                 | Ca 54 [Mg 26 Na 16]<br>вода сульфатно-гидрокарбонатная магниевно-кальциевая,<br>пресная |            |
| Хвостохранилище Артемовской ЗИФ | М 0,48 ————— $\text{HCO}_3$ 49 $\text{SO}_4$ 48                                         | pH<br>6,95 |
|                                 | Ca 54 Mg 37 [Na 6]<br>вода сульфатно-гидрокарбонатная магниевно-кальциевая,<br>пресная  |            |

Химические параметры водной среды, рассчитанные по формуле Курлова, позволяют отнести воды техногенного водоносного горизонта к соленным или солоноватым, сульфатно-кальциевого типа. Значения показателя pH от 2,8 до 4,1 ед. свидетельствуют о кислом состоянии водной фазы (табл. 3.8).

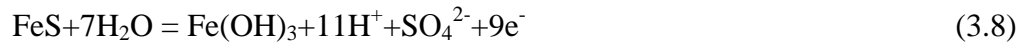
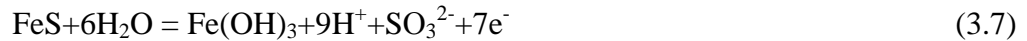
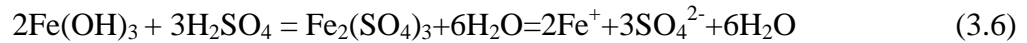
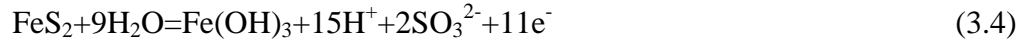
Таблица 3.8 Классификация вод техногенного водоносного горизонта по гидрохимическому составу

|                                 |                                                                 |           |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| Хвостохранилище Советской ЗИФ   | М 3,05 ————— $\text{SO}_4$ 98                                   | pH<br>2,8 |
|                                 | Ca 55 [Mg 23 Na 12 Fe10]<br>вода сульфатная кальциевая, соленая |           |
| Хвостохранилище Артемовской ЗИФ | М 1,09 ————— $\text{SO}_4$ 87 [ $\text{HCO}_3$ 13]              | pH<br>4,1 |
|                                 | Ca 77 [Mg 16 Na 5]<br>вода сульфатная кальциевая, солоноватая   |           |

Приведенные данные указывают на то, что состав технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта не идентичен. В водах техногенного водоносного горизонта уровень минерализации существенно выше, а химический состав меняется на сульфатно-кальциевый тип, с кислым показателем pH до 2,8 ед. Воды техногенного водоносного горизонта обогащены  $\text{SO}_4$ , Fe, Ca.

Изменение химической формулы техногенных вод, циркулирующих в нижних горизонтах массивов лежалых хвостов, происходит в результате преобразования рудных, главным образом, сульфидных минералов. Экспериментальными исследованиями

Д.В.Макарова [96] показано, что активное разложение сульфидов в увлажненных горнопромышленных отходах может происходить в условиях ограниченного доступа атмосферного кислорода. Процессы преобразования пирита и пирротина протекают по схемам:



Большую роль при этом играют растворенные соли и серная кислота. Исследованиями Mosesm Nordstrom [232], Л.П. Листовой, Г.П. Бондаренко [82], С.С. Смирнова [161], доказано, что образовавшаяся серная кислота также способна участвовать в качестве самостоятельного окислителя и расходоваться на разрушение первичных минералов. Извлекая из минеральных форм катионы, серная кислота впоследствии связывает их в металлы.

По результатам экспериментальных работ И.А. Тарасенко [170] установлено, что при растворении одного моля пирита в одной тонне воды образуется кислый водный раствор ( $\text{pH} = 3,9 - 2,7$ ), содержащий  $\text{CO}_2 = 0,425$  мг/л,  $\text{Fe}^{2+} = 0,0011$  мг/л,  $\text{Fe}^{3+} = 55,83$  мг/л,  $\text{HCO}_3 = 0,0004$  мг/л,  $\text{HSO}_4 = 10,90$  мг/л,  $\text{SO}_4 = 181,3$  мг/л. Данные результаты согласуются с установленной нами тенденцией роста концентраций химических показателей в водной среде техногенного водоносного горизонта.

Концентрации микроэлементов и корреляционная связь их между собой также подчеркивают отличительные особенности состава техногенных вод хвостохранилищ. Результаты определения количественных показателей водорастворимых микроэлементов представлены в таблице 3.9.

Наиболее ярко изменения в содержании микроэлементов проявляются в техногенных водах хвостохранилища Советской ЗИФ. Обращает на себя внимание резкий рост в них количественных показателей мышьяка, цинка, свинца, меди, кобальта, никеля, кадмия. По отношению к техническим поверхностным водам, наиболее значимый рост содержания свойственен мышьяку от 0,015 до 413 мг/л, марганцу от 4,4 до 35,5 мг/л, никелю от 0,083 до 5,74 мг/л, цинку от 0,0034 до 6,76 мг/л, кобальту от 0,14 до 3,76 мг/л. Изменение остальных показателей выражено менее значимо.

Таблица 3.9 Содержание элементов в техногенных водах хвостохранилищ ЗИФ (мг/л)

| Наименование вещества | Советская ЗИФ            |                                 | Артемовская ЗИФ          |                                 |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
|                       | Технические поверх. воды | Техногенный водоносный горизонт | Технические поверх. воды | Техногенный водоносный горизонт |
| Al                    | <0,005                   | 0,0096                          | <0,005                   | 0,0087                          |
| As                    | 0,015                    | 413                             | 0,0041                   | 0,095                           |
| Au                    | 0,0085                   | 0,23                            | 0,000015                 | 0,00013                         |
| Ti                    | 0,19                     | 0,41                            | 0,063                    | 0,081                           |
| V                     | 0,0018                   | 0,017                           | 0,01                     | 0,0086                          |
| Cr                    | 0,0024                   | 0,013                           | 0,0082                   | 0,0086                          |
| Mn                    | 4,4                      | 35,53                           | 0,015                    | 2,86                            |
| Co                    | 0,14                     | 3,76                            | 0,0005                   | 0,0088                          |
| Ni                    | 0,083                    | 5,74                            | 0,0016                   | 0,0072                          |
| Cu                    | 0,026                    | 0,74                            | 0,0023                   | 0,0013                          |
| Zn                    | 0,0034                   | 6,76                            | 0,0018                   | 0,035                           |
| Mo                    | 0,0017                   | 0,0002                          | 0,0014                   | 0,0036                          |
| Ba                    | 0,019                    | 0,08                            | 0,076                    | 0,062                           |
| Pb                    | 0,0004                   | 0,036                           | 0,0001                   | 0,0062                          |
| Cd                    | 0,00019                  | 0,012                           | 0,00001                  | 0,0072                          |

Качественное отличие технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта проявляется и в корреляционных связях микроэлементов. Матрицы парных коэффициентов корреляции водорастворимых форм представлены в таблицах 3.10 и 3.11. Наиболее отчетливо корреляционные связи проявляются на графических диаграммах.

В технических поверхностных водах установлены три ассоциации элементов (рис. 3.5). Ассоциации  $\text{SO}_4^- - \text{Cu} - \text{Co} - \text{Ni} - \text{Pb} - \text{Cd}$  и  $\text{Zn} - \text{As}$  имеют среднюю корреляционную связь между элементами. Значения коэффициента корреляции установлены в пределах от 0,25 до 0,75 ед. Корреляционные группы в водной фазе характеризуют технологический процесс, сопряженный с вскрытием сульфидов, в результате которого в технологические воды из сульфидов железа высвобождается часть халькофильных элементов и вместе с пульпой, в растворенном виде, поступает в хранилище отходов. Третья ассоциация представлена средней корреляционной связью между черными металлами  $\text{Cr} - \text{Mn} - \text{V} - \text{Ti}$ . Коэффициенты корреляции в данной группе элементов установлены в пределах от 0,25 до 0,75 ед.

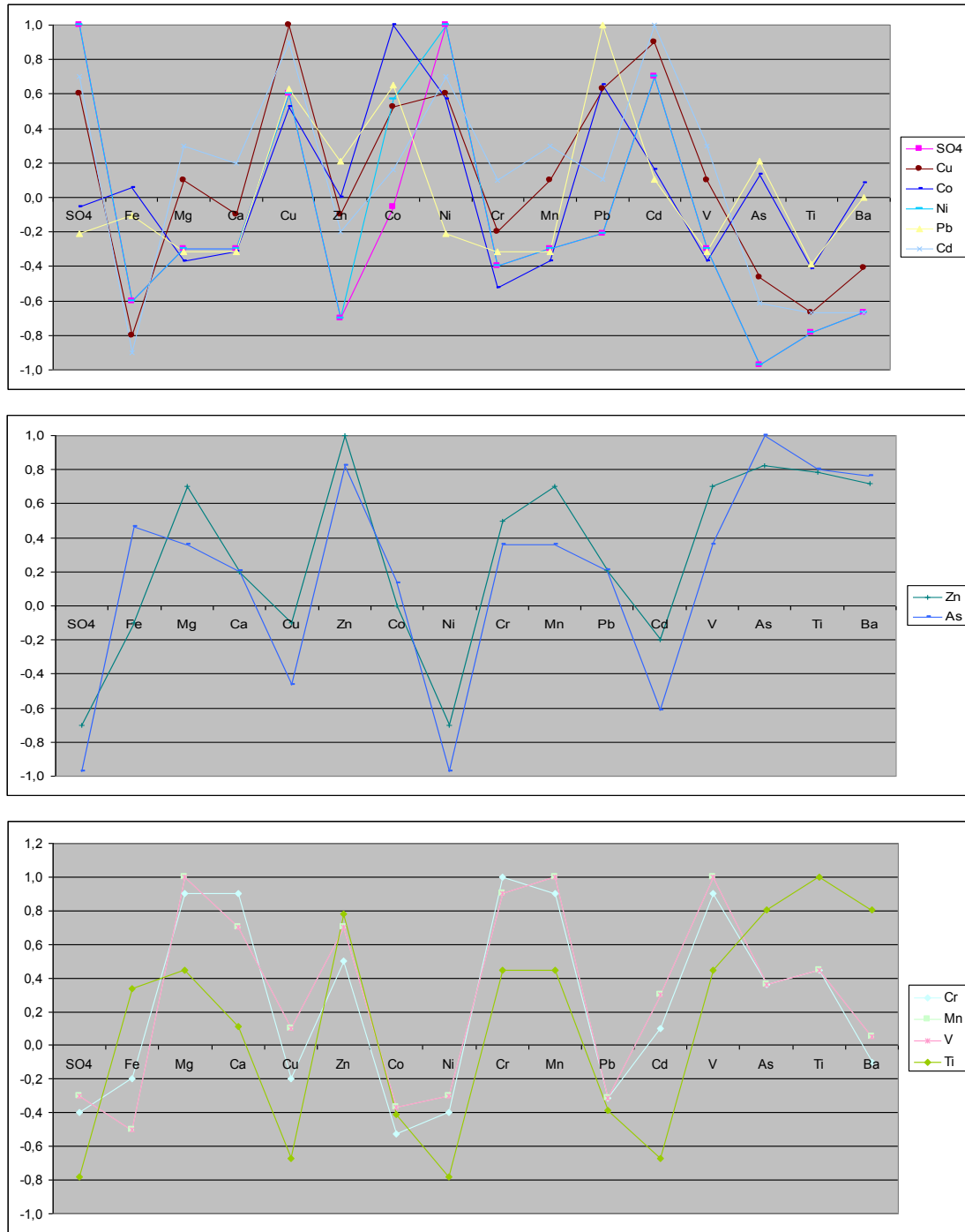


Таблица 3.10 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в технических поверхностных водах хвостохранилища Советской ЗИФ

|                 | SO <sub>4</sub> | Fe   | Mg   | Ca   | Cu   | Zn   | Co   | Ni   | Cr   | Mn   | Pb   | Cd   | V    | As   | Ti   | Ba   |
|-----------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SO <sub>4</sub> | 1,0             | -0,6 | -0,3 | -0,3 | 0,6  | -0,7 | -0,1 | 1,0  | -0,4 | -0,3 | -0,2 | 0,7  | -0,3 | -1,0 | -0,8 | -0,7 |
| Fe              | -0,6            | 1,0  | -0,5 | -0,1 | -0,8 | -0,1 | 0,1  | -0,6 | -0,2 | -0,5 | -0,1 | -0,9 | -0,5 | 0,5  | 0,3  | 0,4  |
| Mg              | -0,3            | -0,5 | 1,0  | 0,7  | 0,1  | 0,7  | -0,4 | -0,3 | 0,9  | 1,0  | -0,3 | 0,3  | 1,0  | 0,4  | 0,4  | 0,1  |
| Ca              | -0,3            | -0,1 | 0,7  | 1,0  | -0,1 | 0,2  | -0,3 | -0,3 | 0,9  | 0,7  | -0,3 | 0,2  | 0,7  | 0,2  | 0,1  | -0,4 |
| Cu              | 0,6             | -0,8 | 0,1  | -0,1 | 1,0  | -0,1 | 0,5  | 0,6  | -0,2 | 0,1  | 0,6  | 0,9  | 0,1  | -0,5 | -0,7 | -0,4 |
| Zn              | -0,7            | -0,1 | 0,7  | 0,2  | -0,1 | 1,0  | 0,0  | -0,7 | 0,5  | 0,7  | 0,2  | -0,2 | 0,7  | 0,8  | 0,8  | 0,7  |
| Co              | -0,1            | 0,1  | -0,4 | -0,3 | 0,5  | 0,0  | 1,0  | 0,6  | -0,5 | -0,4 | 0,7  | 0,2  | -0,4 | 0,1  | -0,4 | 0,1  |
| Ni              | 1,0             | -0,6 | -0,3 | -0,3 | 0,6  | -0,7 | 0,6  | 1,0  | -0,4 | -0,3 | -0,2 | 0,7  | -0,3 | -1,0 | -0,8 | -0,7 |
| Cr              | -0,4            | -0,2 | 0,9  | 0,9  | -0,2 | 0,5  | -0,5 | -0,4 | 1,0  | 0,9  | -0,3 | 0,1  | 0,9  | 0,4  | 0,4  | -0,1 |
| Mn              | -0,3            | -0,5 | 1,0  | 0,7  | 0,1  | 0,7  | -0,4 | -0,3 | 0,9  | 1,0  | -0,3 | 0,3  | 1,0  | 0,4  | 0,4  | 0,1  |
| Pb              | -0,2            | -0,1 | -0,3 | -0,3 | 0,6  | 0,2  | 0,7  | -0,2 | -0,3 | -0,3 | 1,0  | 0,1  | -0,3 | 0,2  | -0,4 | 0,0  |
| Cd              | 0,7             | -0,9 | 0,3  | 0,2  | 0,9  | -0,2 | 0,2  | 0,7  | 0,1  | 0,3  | 0,1  | 1,0  | 0,3  | -0,6 | -0,7 | -0,7 |
| V               | -0,3            | -0,5 | 1,0  | 0,7  | 0,1  | 0,7  | -0,4 | -0,3 | 0,9  | 1,0  | -0,3 | 0,3  | 1,0  | 0,4  | 0,4  | 0,1  |
| As              | -1,0            | 0,5  | 0,4  | 0,2  | -0,5 | 0,8  | 0,1  | -1,0 | 0,4  | 0,4  | 0,2  | -0,6 | 0,4  | 1,0  | 0,8  | 0,8  |
| Ti              | -0,8            | 0,3  | 0,4  | 0,1  | -0,7 | 0,8  | -0,4 | -0,8 | 0,4  | 0,4  | -0,4 | -0,7 | 0,4  | 0,8  | 1,0  | 0,8  |
| Ba              | -0,7            | 0,4  | 0,1  | -0,4 | -0,4 | 0,7  | 0,1  | -0,7 | -0,1 | 0,1  | 0,0  | -0,7 | 0,1  | 0,8  | 0,8  | 1,0  |

В воде техногенного водоносного горизонта элементный состав ассоциаций меняется, за исключением группы черных металлов (табл. 3.11). Ассоциации принимают вид: Fe – As – Co – Ni – Cu, Zn – Cd – Pb и Cr – Mn – V – Ti (рис. 3.5). Коэффициент корреляции внутри каждой ассоциации находится на уровне 0,8 – 0,85 ед., что подчеркивает существенно возросший характер связи между элементами. Ассоциации Fe – As – Co – Ni – Cu и Zn – Cd – Pb являются производными процессов разрушения сульфидных минералов пирита, пирротина, арсенопирита, галенита и сфалерита. В разделе 2.2.3 показано, что при вторичном преобразовании сульфидов из пирита, пирротина, арсенопирита высвобождается целый ряд халькофильных элементов, а также сера, мышьяк и железо. На активное выщелачивание Fe, As, Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Pb из сульфидных минеральных форм указывает существенный рост их концентраций в поровых растворах из техногенных осадков нижнего горизонта массива лежалых хвостов. Результаты исследования поровых вытяжек из проб, отобранных по всей мощности разреза техногенных осадков хвостохранилища Советской ЗИФ, приведены на рисунке 3.7.

На представленной диаграмме отчетливо видно, что доля водорастворимых форм возрастает в поровых растворах из осадков нижнего горизонта лежалых хвостов: у мышьяка от 0,1 до 635 мг/кг, кобальта от 0,023 до 5,8 мг/кг, никеля от 0,053 до 9,43 мг/кг, меди 0,005 до 8,55 мг/кг, цинка от 0,024 до 50,5 мг/кг. Распределение водорастворимых форм титана, ванадия, марганца и хрома по всему разрезу носит равномерный характер.



**Рис. 3.5.** Ассоциации элементов в технических поверхностных водах хвостохранилища Советской ЗИФ.

Анализируя изменения химического состава техногенных вод из хвостохранилищ, можно отметить, что их качественный состав с глубиной существенно меняется. Жидкая фаза пульпы и воды пруда отстойника, формирующие технические поверхностные воды, характеризуются слабоминерализованным сульфатно-гидрокарбонатным магниево-кальциевым типом вод с нейтральной средой, в которой химические элементы группируются в три ассоциации:  $\text{SO}_4^- - \text{Cu} - \text{Co} - \text{Ni} - \text{Pb} - \text{Cd}$ ;  $\text{Zn-As}$ ;  $\text{Cr} - \text{V} - \text{Mn} - \text{Ti}$ .

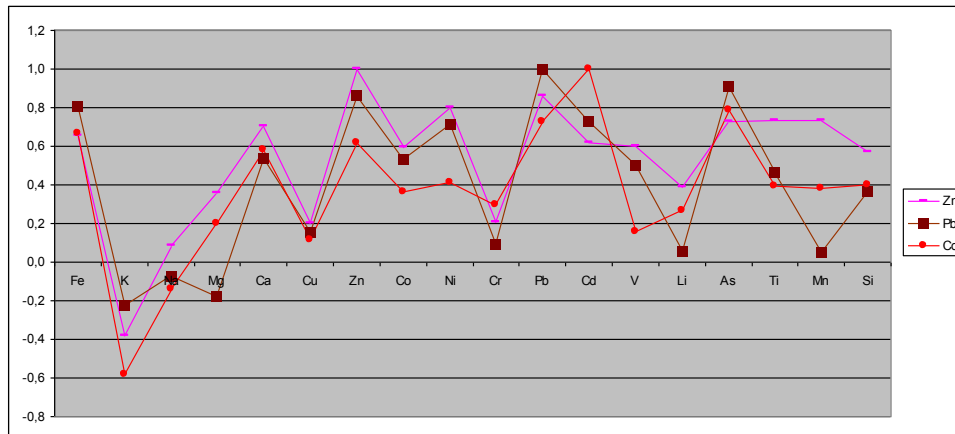
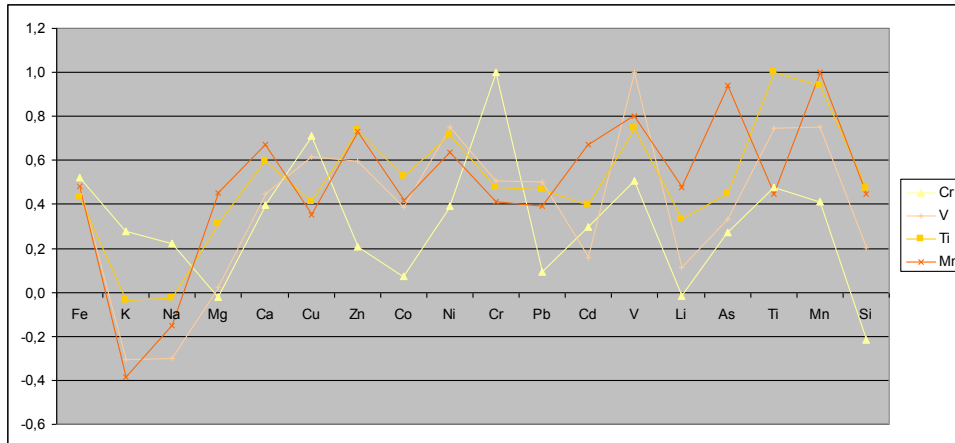
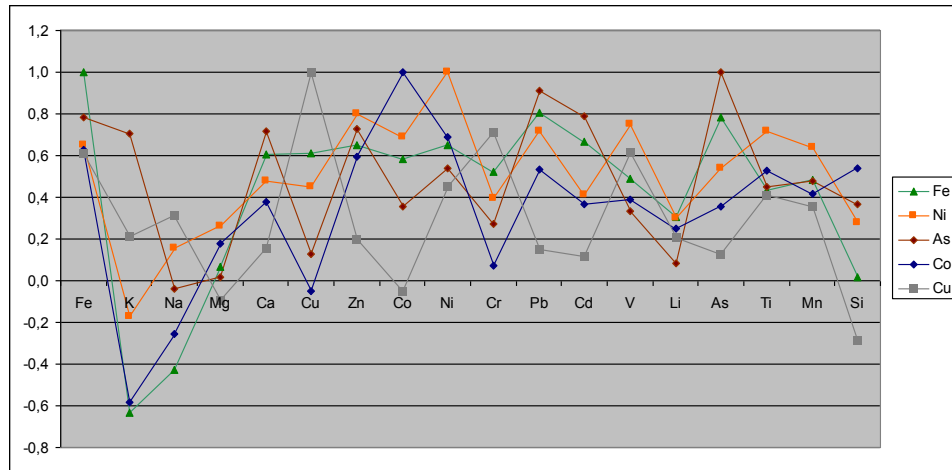
Таблица 3.11 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в техногенном водоносном горизонте хвостохранилища Советской ЗИФ

|    | Fe   | K    | Na   | Mg   | Ca   | Cu   | Zn   | Co   | Ni   | Cr   | Pb   | Cd   | V    | Li  | As   | Ti   | Mn   | Si   |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| Fe | 1,0  | -0,6 | -0,4 | 0,1  | 0,6  | 0,6  | 0,7  | 0,6  | 0,6  | 0,5  | 0,8  | 0,7  | 0,5  | 0,3 | 0,8  | 0,4  | 0,5  | 0,1  |
| K  | -0,6 | 1,0  | 0,5  | 0,2  | -0,4 | -0,6 | -0,2 | 0,3  | -0,2 | -0,6 | -0,3 | -0,3 | -0,4 | 0,1 | -0,4 | -0,3 | -0,3 | 0,4  |
| Na | -0,4 | 0,5  | 1,0  | 0,3  | 0,1  | -0,3 | 0,2  | 0,2  | -0,1 | -0,1 | -0,3 | -0,1 | 0,1  | 0,2 | -0,2 | 0,3  | 0,3  | 0,6  |
| Mg | 0,1  | 0,2  | 0,3  | 1,0  | 0,1  | -0,1 | 0,4  | 0,2  | 0,3  | 0,0  | -0,2 | 0,2  | 0,0  | 0,5 | 0,1  | 0,3  | 0,5  | 0,4  |
| Ca | 0,6  | -0,4 | 0,1  | 0,1  | 1,0  | 0,2  | 0,7  | 0,4  | 0,5  | 0,4  | 0,5  | 0,6  | 0,4  | 0,3 | 0,7  | 0,6  | 0,7  | 0,4  |
| Cu | 0,6  | -0,6 | -0,3 | -0,1 | 0,2  | 1,0  | 0,2  | -0,1 | 0,4  | 0,7  | 0,2  | 0,1  | 0,6  | 0,2 | 0,1  | 0,4  | 0,4  | -0,3 |
| Zn | 0,7  | -0,2 | 0,2  | 0,4  | 0,7  | 0,2  | 1,0  | 0,6  | 0,8  | 0,2  | 0,9  | 0,6  | 0,6  | 0,4 | 0,7  | 0,7  | 0,7  | 0,6  |
| Co | 0,6  | 0,3  | 0,2  | 0,2  | 0,4  | -0,1 | 0,6  | 1,0  | 0,7  | 0,1  | 0,5  | 0,4  | 0,4  | 0,2 | 0,4  | 0,5  | 0,4  | 0,5  |
| Ni | 0,6  | -0,2 | -0,1 | 0,3  | 0,5  | 0,4  | 0,8  | 0,7  | 1,0  | 0,4  | 0,7  | 0,4  | 0,8  | 0,3 | 0,5  | 0,7  | 0,6  | 0,3  |
| Cr | 0,5  | -0,6 | -0,1 | 0,0  | 0,4  | 0,7  | 0,2  | 0,1  | 0,4  | 1,0  | 0,1  | 0,3  | 0,5  | 0,1 | 0,3  | 0,5  | 0,4  | -0,2 |
| Pb | 0,8  | -0,3 | -0,3 | -0,2 | 0,5  | 0,2  | 0,9  | 0,5  | 0,7  | 0,1  | 1,0  | 0,7  | 0,5  | 0,1 | 0,9  | 0,5  | 0,4  | 0,4  |
| Cd | 0,7  | -0,3 | -0,1 | 0,2  | 0,6  | 0,1  | 0,6  | 0,4  | 0,4  | 0,3  | 0,7  | 1,0  | 0,2  | 0,3 | 0,8  | 0,4  | 0,7  | 0,4  |
| V  | 0,5  | -0,4 | 0,1  | 0,0  | 0,4  | 0,6  | 0,6  | 0,4  | 0,8  | 0,5  | 0,5  | 0,2  | 1,0  | 0,1 | 0,3  | 0,7  | 0,8  | 0,2  |
| Li | 0,3  | 0,1  | 0,2  | 0,5  | 0,3  | 0,2  | 0,4  | 0,2  | 0,3  | 0,1  | 0,1  | 0,3  | 0,1  | 1,0 | 0,1  | 0,3  | 0,7  | 0,4  |
| As | 0,8  | -0,4 | -0,2 | 0,1  | 0,7  | 0,1  | 0,7  | 0,4  | 0,5  | 0,3  | 0,9  | 0,8  | 0,3  | 0,1 | 1,0  | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
| Ti | 0,4  | -0,3 | 0,3  | 0,3  | 0,6  | 0,4  | 0,7  | 0,5  | 0,7  | 0,5  | 0,5  | 0,4  | 0,7  | 0,3 | 0,4  | 1,0  | 0,3  | 0,5  |
| Mn | 0,5  | -0,3 | 0,3  | 0,5  | 0,7  | 0,4  | 0,7  | 0,4  | 0,6  | 0,4  | 0,4  | 0,7  | 0,8  | 0,7 | 0,4  | 0,3  | 1,0  | 0,4  |
| Si | 0,1  | 0,4  | 0,6  | 0,4  | 0,4  | -0,3 | 0,6  | 0,5  | 0,3  | -0,2 | 0,4  | 0,4  | 0,2  | 0,4 | 0,4  | 0,5  | 0,4  | 1,0  |

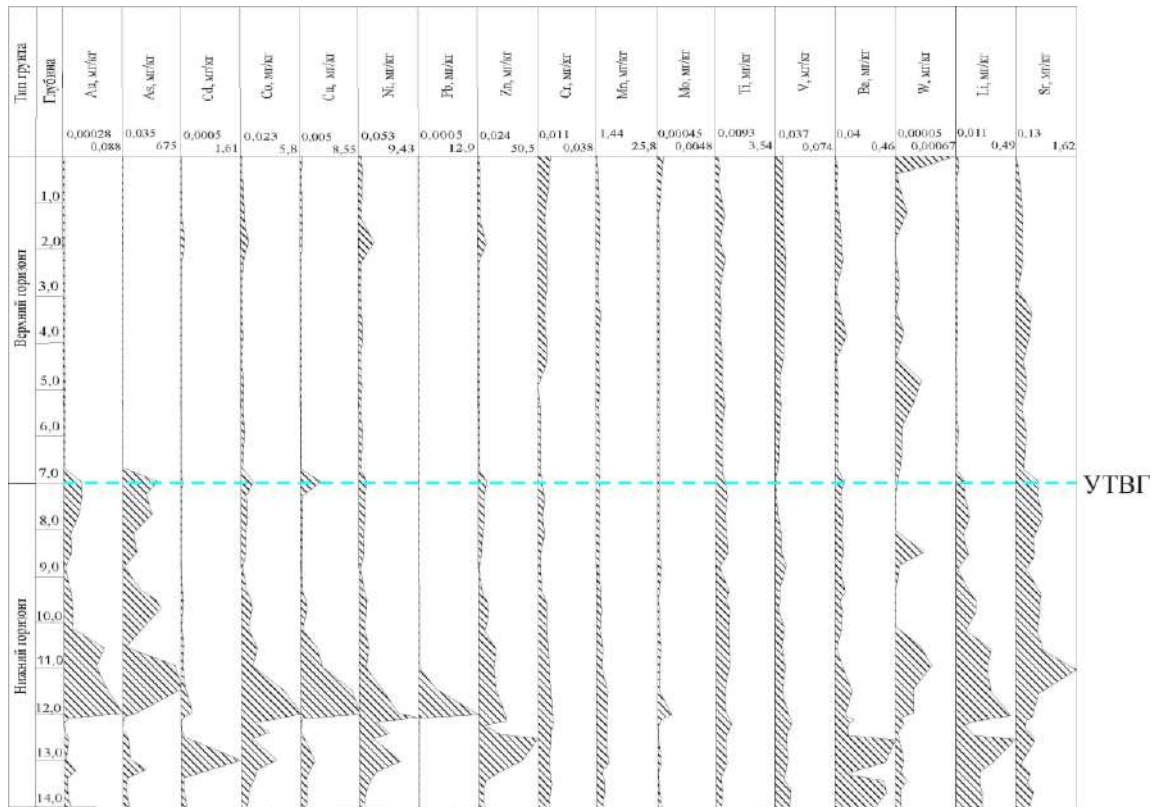
Воды техногенного водоносного горизонта кислые, минерализованные, соленые, сульфатно-магниево-кальциевого типа. Химические элементы образуют три ассоциации Fe – As – Co – Ni – Cu; Zn – Cd – Pb, Cr – Mn – V – Ti. Изменение химического состава вод техногенного водоносного горизонта происходит за счет воздействия поровых растворов, обогащенных тяжелыми металлами, выщелоченными из сульфидных минеральных форм в результате их вторичного преобразования.

### 3.3. Химический состав техногенных вод хвостохранилищ железорудных горно-обогатительных комбинатов

Для изучения химического состава техногенных вод проведены лабораторные испытания проб, отобранных из пульпы, пруда отстойника и из исследовательских скважин, вскрывших техногенные воды, залегающие в толще железистых хвостов Краснокаменского ГОКа. Результаты анализов представлены в таблице 3.12.



**Рис. 3.6.** Ассоциации элементов в техногенном водоносном горизонте хвостохранилища Советской ЗИФ.



**Рис. 3.7.** Распределение концентраций элементов в поровых растворах по разрезу массива лежалых хвостов хвостохранилища Советской ЗИФ.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта.

В составе технических поверхностных вод хвостохранилища (воды пруда отстойника) присутствует гидрокарбонаты 54,82 мг/л, сульфаты 6,25 мг/л, хлориды 3,46 мг/л. Из катионов в наибольшей концентрации установлен кальций 15,35 мг/л, в меньшей натрий 3,13 мг/л и магний 2,43 мг/л. Железо представлено в минимальном количестве, на уровне 0,53 мг/л.

По классификации Курлова технические поверхностные воды являются ультрапресными с показателем минерализации 0,09 г/л, относятся к гидрокарбонатному кальциево-магниевому типу, с показателем рН равным 7,75 ед. (табл. 3.13). Химический состав вод сопоставим с составом жидкой фазы пульпы.

В отличие от технических, химический состав вод техногенного водоносного горизонта изменен. Содержание гидрокарбонатов увеличено в пять раз и достигает 277 мг/л. Концентрации кальция возрастает в четыре раза до 43,1 мг/л. Однако, максимальное увеличение содержания характерно для железа. Концентрация металла в техногенном водоносном горизонте достигает 69 мг/л. Содержания хлоридов, сульфатов, натрия и магния существенно не меняются. Химические параметры водной среды, рассчитанные по

формуле Курлова, свидетельствуют о смещении химического состава вод к пресному гидрокарбонатно-кальциевому типу с высоким содержанием железа. Значение показателя рН составило 6,5 ед., а минерализации 0,39 г/л (табл. 3.14).

Таблица 3.12 Химический состав техногенных вод (мг/л)

| Наименование вещества      | Хвостохранилище Краснокаменского ГОКа |                |                                 |
|----------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------|
|                            | Пульпа                                | Пруд отстойник | Техногенный водоносный горизонт |
| рН, ед.                    | 7,59                                  | 7,75           | 6,5                             |
| Минерализация, г/л         | 0,07                                  | 0,09           | 0,39                            |
| $\text{HCO}_3^-$           | 44,82                                 | 54,82          | 277,00                          |
| $\text{Cl}^-$              | 1,46                                  | 3,46           | 6,13                            |
| $\text{SO}_4^-$            | 3,25                                  | 6,25           | 5,25                            |
| $\text{Ca}^{2+}$           | 12,25                                 | 15,35          | 43,1                            |
| $\text{Mg}^{2+}$           | 1,43                                  | 2,43           | 1,1                             |
| $\text{Fe}^{2+}$           | 0,41                                  | 0,53           | 69                              |
| $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ | 2,13                                  | 3,13           | 7,98                            |
| Si                         | -                                     | 1,2            | 8,3                             |

Приведенные данные указывают на то, что по сравнению с техническими поверхностными водами, воды техногенного водоносного горизонта обладают более существенной минерализацией, а их химический состав соответствует железистому гидрокарбонатно-кальциевому типу, с показателем рН 7,13 ед.

Таблица 3.13 Классификация технических поверхностных вод по гидрохимическому составу

|                                       |                                                                                                       |         |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Хвостохранилище Краснокаменского ГОКа | М 0,09 — $\text{HCO}_3^-$ 80 [ $\text{SO}_4^-$ 12 $\text{Cl}^-$ 9]                                    | рН 7,75 |
|                                       | Са 68 [ $\text{Mg}$ 18 $\text{Na}$ 12]<br>вода гидрокарбонатная кальциево-магниевая,<br>ультрапресная |         |

В природе железистый гидрокарбонатно-кальциевый тип вод формируется в восстановительной глеевой обстановке. Согласно исследованиям С.Р. Крайнова [69], С.Л. Шварцева [196] и др. практически все подземные воды, залегающие ниже зоны окислительной геохимической обстановки, обогащены кальцием и железом. Вертикальная зональность распределения железа и кальция с глубиной характерна для артезианских бассейнов, зон тектонических нарушений, массивах кристаллических пород, межгорных бассейнов и других геологических объектов, и структур. В водах данного геохимического типа наблюдается рост содержания гидрокарбонатов, кальция и железа, а ионы хлора, натрия и калия имеют подчиненное значение.



Таблица 3.14 Классификация вод техногенного водоносного горизонта по гидрохимическому составу

|                                           |                                                               |        |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------|
| Хвостохранилище<br>Краснокаменский<br>ГОК | М 0,39 ————— HCO <sub>3</sub> 94                              | pH 6,5 |
|                                           | Fe 49 Ca 43 Na 6<br>вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная |        |

По мнению С.Л. Шварцева [196] рост водорастворимых форм гидрокарбонат-иона, кальция и железа является результатом определенной стадии эволюционного развития системы «вода — алюмосиликаты». Неравновесное состояние воды приводит к растворению алюмосиликатов с переводом в раствор Ca и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> по реакции гидролиза:



Вопрос о роли алюмосиликатов в обогащении подземных вод железом в последнее время также широко обсуждается в литературе. Так Appelo С.А.Л. и Postma D [210] полагают, что источником железа в водах служат железосодержащие (Fe<sup>2+</sup>) алюмосиликатные минералы тяжелой фракции — амфиболы, пироксены, биотит и другие. Согласно С.Л. Шварцеву [196] до 80% переведенных в раствор из этих минералов химических элементов, включая железо, немедленно формирует вторичные глинистые минералы, а также гетит и гематит. Однако, даже 20 % оставшихся в растворе элементов достаточно для того, чтобы содержания железа в воде могли достигать значений 15 – 20 мг/л и более.

В техногенных осадках, размещенных на хвостохранилище Краснокаменского ГОКа, протекают процессы, сопоставимые с природными. В разделе 2.3.3 показано, что зерна полевых шпатов особенно в нижнем горизонте техногенной толщи подвержены вторичным преобразованиям. Дезинтеграция алюмосиликатных форм сопровождается изменением их химического состава. Микронзондовым анализом установлено, что в процессе преобразования из первичных зерен полевых шпатов выщелачиваются кальций, алюминий, магний, медь и другие ингредиенты. Масштабность выщелачивания довольно существенная, на что указывает пример падения в преобразованном анортите содержания кальция от 32,1 до 2,8 %, алюминия от 8,5 до 4,1 %, магния от 7 до 0,01 %, меди от 2 до 0,01 %, кремния от 32,8 до 6,8 % (рис. 2.70).

Что касается железосодержащих (Fe<sup>2+</sup>) алюмосиликатных минералов тяжелой фракции (амфиболы, пироксены, биотит и др.), то их деструкция в техногенных осадках вряд ли способна внести существенный вклад в насыщение техногенного водоносного

горизонта растворенным закисным железом в указанном выше масштабе. Появление железа в техногенных водах, большей частью, связано с процессами мартитизации магнетита. Как известно [39] мартит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) образуется при удалении из решетки магнетита ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ) двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}$ . В разделе 2.3.3 показано, что мартит является одним из основных рудных минералов в составе железистых хвостов. В минеральных выделениях магнетита отчетливо прослеживаются различные стадии процесса его замещения гематитом. Он развит как внутри трещин в зернах магнетита, так и в составе псевдоморфоз тонкозернистых минеральных агрегатов по магнетиту.

Микронзондовым анализом установлено, что при замещении магнетита гематитом выщелачивание железа может достигать 30 %. Так содержание железа в первичных минеральных формах магнетита составляет 82,96 %, однако, в псевдоморфозах уменьшается до 52,43 % (рис. 2.72 и рис. 2.77).

Количественные показатели, отражающие содержание микроэлементов в техногенных водах хвостохранилища, представлены в таблице 3.15. Максимальные концентрации в значениях более 1 мг/л, характерны для алюминия и марганца. В концентрациях 0,01 – 1 мг/л присутствуют барий, стронций, титан. В интервале 0,001 – 0,01 мг/л проявлены мышьяк, медь, цинк, хром, литий, молибден, никель, ванадий. В концентрациях 0,0001 – 0,001 мг/л зафиксированы свинец, кадмий, кобальт, сурьма, уран.

По значениям количественных показателей элементов, техногенный водоносный горизонт отличается от технических поверхностных вод. В нем в четырнадцать раз увеличено содержание меди от 0,0045 до 0,065 мг/л, в пять раз алюминия от 1,01 до 5,25 мг/л и бария от 0,03 мг/л до 0,17 мг/л. В четыре раза возросла концентрация стронция от 0,076 до 0,28 мг/л. Максимальный рост количественных показателей характерен для урана и марганца, содержания которых изменяется от 0,00012 до 0,0018 мг/л и от 0,014 до 1,98 мг/л соответственно. Кроме вышеперечисленных ингредиентов незначительное повышение концентраций отмечается у цинка, свинца, кадмия, кобальта, никеля, титана, ванадия.

Отличие технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта также выражено в корреляционных связях химических элементов. Матрица парных коэффициентов корреляции химических компонентов в технических поверхностных водах представлены в таблице 3.16. На графических диаграммах, отчетливо проявляются три основные ассоциации элементов (рис. 3.8). Ассоциация Na – Mg – Sr характеризуется сильной связью между элементами. Значения коэффициента корреляции достаточно высокое 0,9 ед. Появление щелочноземельных элементов связано с разрушением полевых шпатов, входящих в состав хвостов.

Таблица 3.15 Содержание элементов в техногенных водах хвостохранилища

| Наименование вещества | Хвостохранилище Краснокаменского ГОКа |                                 |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
|                       | Технические поверхностные воды        | Техногенный водоносный горизонт |
| Al                    | 1,09                                  | 5,25                            |
| As                    | 0,0043                                | 0,0034                          |
| Cu                    | 0,0045                                | 0,065                           |
| Ba                    | 0,03                                  | 0,17                            |
| Zn                    | 0,0045                                | 0,0087                          |
| Cd                    | 0,0001                                | 0,00013                         |
| Co                    | 0,0062                                | 0,0065                          |
| Cr                    | 0,0055                                | 0,012                           |
| Li                    | 0,0015                                | 0,0023                          |
| Mn                    | 0,014                                 | 1,98                            |
| Mo                    | 0,002                                 | 0,0025                          |
| Ni                    | 0,0023                                | 0,0029                          |
| Pb                    | 0,00036                               | 0,00079                         |
| Sr                    | 0,076                                 | 0,28                            |
| Ti                    | 0,0564                                | 0,32                            |
| U                     | 0,00012                               | 0,0018                          |
| V                     | 0,0014                                | 0,018                           |

Ассоциации, имеющие среднюю корреляционную связь представлены Cu – Co – Ni – Pb – Cd и Fe – Mn – K – Al – Ba. Значения коэффициентов корреляции изменяются в пределах от 0,45 до 0,55 ед. Относительно слабая корреляционная связь элементов между собой обусловлена составом технологических вод, сбрасываемых по пульпопроводу в хвостохранилище.

Матрица парных коэффициентов корреляции, элементов в воде техногенного водоносного горизонта, отражена в таблице 3.17. Установлены четыре ассоциации (рис. 3.9). Ассоциации Fe – Mn и Ca – Mg – Na – Sr – U – Ba обладают сильной связью между элементами. Коэффициенты корреляции внутри группы составляют 0,85 ед. Первая ассоциация характеризует поступление в водные растворы элементов высвободившихся в процессе мартитизации магнетита, вторая обусловлена процессами дезинтеграции алюмосиликатов.

Третья ассоциация представлена Cu – Co – Ni – Zn – Pb. Халькофильные элементы обладают высокой корреляционной связью. Полученное сочетание элементов является производной процессов разложения сульфидов железа, присутствующих в лежалых хвостах. Четвертая ассоциация объединяет Cr – V – Ti. Корреляционные связи в ассоциации имеют средний уровень, однако коэффициенты корреляции между

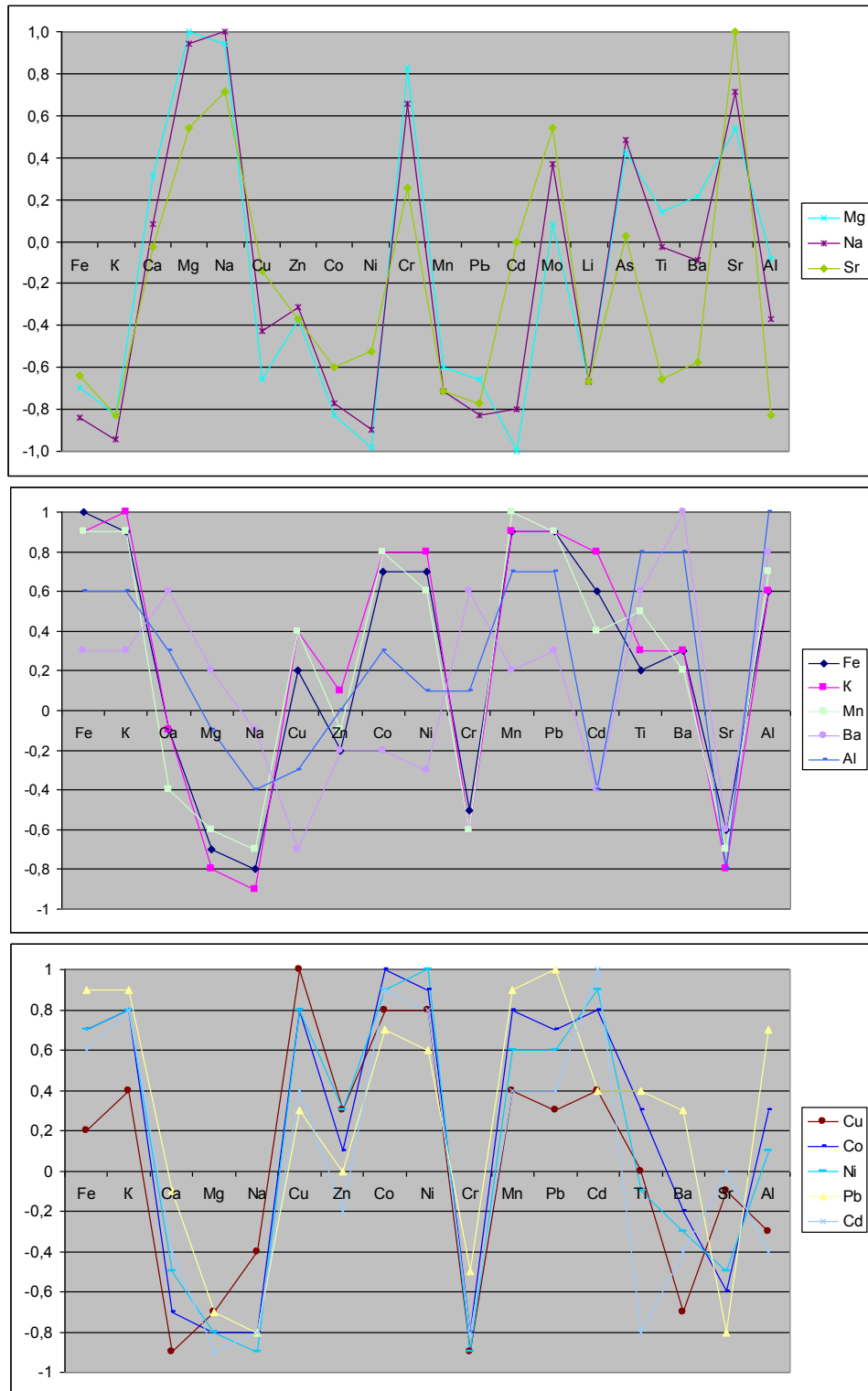
элементами внутри группы отражают устойчивую связь, характеризуя единую форму поведения элементов в процессе преобразования железорудных минералов.

Таблица 3.16 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в технических поверхностных водах

|    | Fe   | K    | Ca   | Mg   | Na   | Cu   | Zn   | Co   | Ni   | Cr   | Mn   | Pb   | Cd   | Ti   | Ba   | Sr   | Al   |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Fe | 1,0  | 0,9  | -0,1 | -0,7 | -0,8 | 0,2  | -0,2 | 0,7  | 0,7  | -0,5 | 0,9  | 0,9  | 0,6  | 0,2  | 0,3  | -0,6 | 0,6  |
| K  | 0,9  | 1,0  | -0,1 | -0,8 | -0,9 | 0,4  | 0,1  | 0,8  | 0,8  | -0,6 | 0,9  | 0,9  | 0,8  | 0,3  | 0,3  | -0,8 | 0,6  |
| Ca | -0,1 | -0,1 | 1,0  | 0,3  | 0,1  | -0,9 | 0,0  | -0,7 | -0,5 | 0,8  | -0,4 | -0,1 | -0,4 | -0,1 | 0,6  | 0,0  | 0,3  |
| Mg | -0,7 | -0,8 | 0,3  | 1,0  | 0,9  | -0,7 | -0,4 | -0,8 | -0,8 | 0,8  | -0,6 | -0,7 | -0,9 | 0,1  | 0,2  | 0,5  | -0,1 |
| Na | -0,8 | -0,9 | 0,1  | 0,9  | 1,0  | -0,4 | -0,3 | -0,8 | -0,9 | 0,7  | -0,7 | -0,8 | -0,8 | 0,0  | -0,1 | 0,7  | -0,4 |
| Cu | 0,2  | 0,4  | -0,9 | -0,7 | -0,4 | 1,0  | 0,3  | 0,8  | 0,8  | -0,9 | 0,4  | 0,3  | 0,4  | 0,0  | -0,7 | -0,1 | -0,3 |
| Zn | -0,2 | 0,1  | 0,0  | -0,4 | -0,3 | 0,3  | 1,0  | 0,1  | 0,3  | -0,2 | -0,1 | 0,0  | -0,2 | 0,0  | -0,2 | -0,4 | 0,0  |
| Co | 0,7  | 0,8  | -0,7 | -0,8 | -0,8 | 0,8  | 0,1  | 1,0  | 0,9  | -0,8 | 0,8  | 0,7  | 0,8  | 0,3  | -0,2 | -0,6 | 0,3  |
| Ni | 0,7  | 0,8  | -0,5 | -0,8 | -0,9 | 0,8  | 0,3  | 0,9  | 1,0  | -0,9 | 0,6  | 0,6  | 0,9  | -0,1 | -0,3 | -0,5 | 0,1  |
| Cr | -0,5 | -0,6 | 0,8  | 0,8  | 0,7  | -0,9 | -0,2 | -0,8 | -0,9 | 1,0  | -0,6 | -0,5 | -0,8 | 0,1  | 0,6  | 0,3  | 0,1  |
| Mn | 0,9  | 0,9  | -0,4 | -0,6 | -0,7 | 0,4  | -0,1 | 0,8  | 0,6  | -0,6 | 1,0  | 0,9  | 0,4  | 0,5  | 0,2  | -0,7 | 0,7  |
| Pb | 0,9  | 0,9  | -0,1 | -0,7 | -0,8 | 0,3  | 0,0  | 0,7  | 0,6  | -0,5 | 0,9  | 1,0  | 0,4  | 0,4  | 0,3  | -0,8 | 0,7  |
| Cd | 0,6  | 0,8  | -0,4 | -0,9 | -0,8 | 0,4  | -0,2 | 0,9  | 0,8  | -0,8 | 0,4  | 0,4  | 1,0  | -0,8 | -0,4 | 0,0  | -0,4 |
| Ti | 0,2  | 0,3  | -0,1 | 0,1  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,3  | -0,1 | 0,1  | 0,5  | 0,4  | -0,8 | 1,0  | 0,6  | -0,7 | 0,8  |
| Ba | 0,3  | 0,3  | 0,6  | 0,2  | -0,1 | -0,7 | -0,2 | -0,2 | -0,3 | 0,6  | 0,2  | 0,3  | -0,4 | 0,6  | 1,0  | -0,6 | 0,8  |
| Sr | -0,6 | -0,8 | 0,0  | 0,5  | 0,7  | -0,1 | -0,4 | -0,6 | -0,5 | 0,3  | -0,7 | -0,8 | 0,0  | -0,7 | -0,6 | 1,0  | -0,8 |
| Al | 0,6  | 0,6  | 0,3  | -0,1 | -0,4 | -0,3 | 0,0  | 0,3  | 0,1  | 0,1  | 0,7  | 0,7  | -0,4 | 0,8  | 0,8  | -0,8 | 1,0  |

Для выяснения причин изменения химического состава техногенных вод хвостохранилища были выполнены работы по исследованию поровых водных вытяжек из проб железистых хвостов, отобранных по всей мощности вскрытого техногенного массива. Результаты лабораторных испытаний показали, что из лежалых хвостов, залегающих в нижней части разреза техногенной толщи, происходит активное выщелачивание в поровые растворы целого комплекса ингредиентов.

Характер распределения концентрации водорастворимых форм химических веществ по разрезу техногенного массива представлен на диаграмме (рис. 3.10). Обращает на себя внимание резкое увеличение содержания железа, марганца, кальция, бария, стронция в поровых растворах из нижнего горизонта лежалых хвостов. Доля железа достигает 25 мг/кг, кальция 59 мг/кг, марганца 4,45 мг/кг, бария 0,5 мг/кг, стронция 0,5 мг/кг. Кроме этого отмечается рост содержания кобальта, никеля, меди, цинка, свинца, титана, ванадия и хрома.



**Рис. 3.8.** Ассоциации элементов в технических поверхностных водах хвостохранилища Краснокаменского ГОКа.

Таблица 3.17 Матрица парных коэффициентов корреляции элементов в техногенном водоносном горизонте

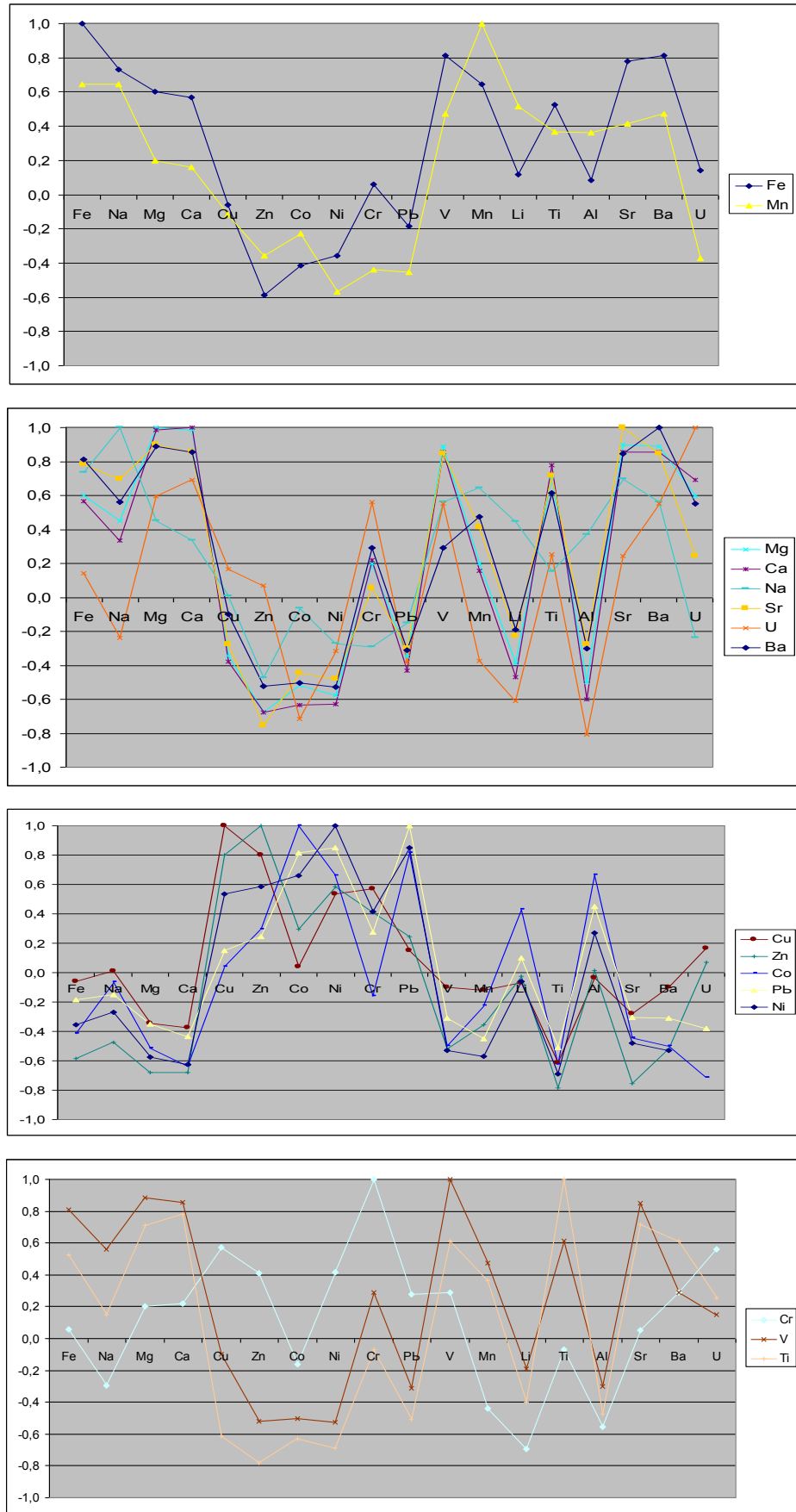
|    | Fe   | Na   | Mg   | Ca   | Cu   | Zn   | Co   | Ni   | Cr   | Pb   | V    | Mn   | Ti   | Al   | Sr   | Ba   | U    |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Fe | 1,0  | 0,7  | 0,6  | 0,6  | -0,1 | -0,6 | -0,4 | -0,4 | 0,1  | -0,2 | 0,8  | 0,6  | 0,5  | 0,1  | 0,8  | 0,8  | 0,1  |
| Na | 0,7  | 1,0  | 0,5  | 0,3  | 0,0  | -0,5 | -0,1 | -0,3 | -0,3 | -0,2 | 0,6  | 0,6  | 0,2  | 0,4  | 0,7  | 0,6  | -0,2 |
| Mg | 0,6  | 0,5  | 1,0  | 1,0  | -0,3 | -0,7 | -0,5 | -0,6 | 0,2  | -0,4 | 0,9  | 0,2  | 0,7  | -0,5 | 0,9  | 0,9  | 0,6  |
| Ca | 0,6  | 0,3  | 1,0  | 1,0  | -0,4 | -0,7 | -0,6 | -0,6 | 0,2  | -0,4 | 0,9  | 0,2  | 0,8  | -0,6 | 0,9  | 0,9  | 0,7  |
| Cu | -0,1 | 0,0  | -0,3 | -0,4 | 1,0  | 0,8  | 0,0  | 0,5  | 0,6  | 0,2  | -0,1 | -0,1 | -0,6 | 0,0  | -0,3 | -0,1 | 0,2  |
| Zn | -0,6 | -0,5 | -0,7 | -0,7 | 0,8  | 1,0  | 0,3  | 0,6  | 0,4  | 0,2  | -0,5 | -0,4 | -0,8 | 0,0  | -0,8 | -0,5 | 0,1  |
| Co | -0,4 | -0,1 | -0,5 | -0,6 | 0,0  | 0,3  | 1,0  | 0,7  | -0,2 | 0,8  | -0,5 | -0,2 | -0,6 | 0,7  | -0,4 | -0,5 | -0,7 |
| Ni | -0,4 | -0,3 | -0,6 | -0,6 | 0,5  | 0,6  | 0,7  | 1,0  | 0,4  | 0,8  | -0,5 | -0,6 | -0,7 | 0,3  | -0,5 | -0,5 | -0,3 |
| Cr | 0,1  | -0,3 | 0,2  | 0,2  | 0,6  | 0,4  | -0,2 | 0,4  | 1,0  | 0,3  | 0,3  | -0,4 | -0,1 | -0,6 | 0,1  | 0,3  | 0,6  |
| Pb | -0,2 | -0,2 | -0,4 | -0,4 | 0,2  | 0,2  | 0,8  | 0,8  | 0,3  | 1,0  | -0,3 | -0,5 | -0,5 | 0,5  | -0,3 | -0,3 | -0,4 |
| V  | 0,8  | 0,6  | 0,9  | 0,9  | -0,1 | -0,5 | -0,5 | -0,5 | 0,3  | -0,3 | 1,0  | 0,5  | 0,6  | -0,3 | 0,8  | 0,3  | 0,1  |
| Mn | 0,6  | 0,6  | 0,2  | 0,2  | -0,1 | -0,4 | -0,2 | -0,6 | -0,4 | -0,5 | 0,5  | 1,0  | 0,4  | 0,4  | 0,4  | 0,5  | -0,4 |
| Ti | 0,5  | 0,2  | 0,7  | 0,8  | -0,6 | -0,8 | -0,6 | -0,7 | -0,1 | -0,5 | 0,6  | 0,4  | 1,0  | -0,5 | 0,7  | 0,6  | 0,3  |
| Al | 0,1  | 0,4  | -0,5 | -0,6 | 0,0  | 0,0  | 0,7  | 0,3  | -0,6 | 0,5  | -0,3 | 0,4  | -0,5 | 1,0  | -0,3 | -0,3 | -0,8 |
| Sr | 0,8  | 0,7  | 0,9  | 0,9  | -0,3 | -0,8 | -0,4 | -0,5 | 0,1  | -0,3 | 0,8  | 0,4  | 0,7  | -0,3 | 1,0  | 0,8  | 0,2  |
| Ba | 0,8  | 0,6  | 0,9  | 0,9  | -0,1 | -0,5 | -0,5 | -0,5 | 0,3  | -0,3 | 0,3  | 0,5  | 0,6  | -0,3 | 0,8  | 1,0  | 0,6  |
| U  | 0,1  | -0,2 | 0,6  | 0,7  | 0,2  | 0,1  | -0,7 | -0,3 | 0,6  | -0,4 | 0,6  | -0,4 | 0,3  | -0,8 | 0,2  | 0,6  | 1,0  |

Анализируя изменения химического и элементного состава техногенных вод в хвостохранилище, можно отметить, что качественный состав технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта существенно отличается друг от друга по химическому типу воды, а также по содержанию в водах основных микроэлементов и корреляционным связям их между собой. Изменение химического состава техногенных вод определяется процессами вторичного преобразования минерального состава техногенных осадков, залегающих в нижнем горизонте лежалых хвостов. Аллювиаты являются источником большей части катионов кальция, бария, стронция, натрия. Мартитизация магнетита сопровождается выносом железа и марганца. Под воздействием поровых растворов воды техногенного водоносного горизонта существенно обогащаются микроэлементами, а восстановительная глеевая обстановка обуславливает их высокую водную подвижность.

### 3.4. Выводы

1. Комплекс техногенных вод в намывных накопителях включает в себя технические поверхностные воды и техногенный водоносный горизонт. Технические поверхностные воды формируются жидкой фазой пульпы и концентрируются в виде осветленных вод в границах прудов отстойников.





**Рис. 3.9.** Ассоциации элементов в техногенном водоносном горизонте хвостохранилища Краснокаменского ГОКа.

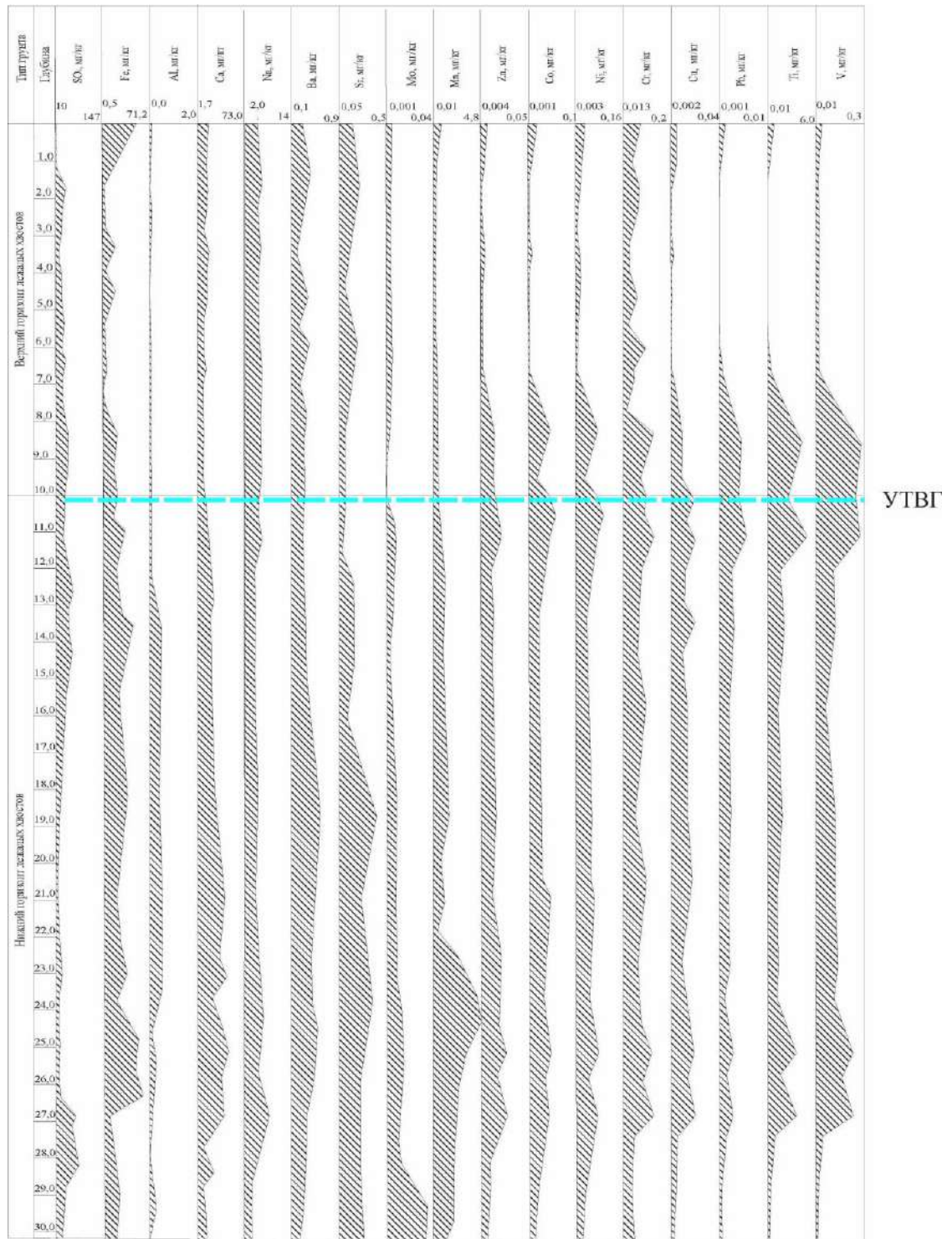
Образование техногенного водоносного горизонта связано с фильтрацией технических вод из прудов отстойников через толщу техногенных осадков в придонную часть промнакопителей. При достижении фильтратом водоупорных отложений или горных пород, подстилающих днище промышленных бассейнов, формируются воды, постоянно циркулирующие в нижних горизонтах толщи техногенных отложений в пределах всей площади технических сооружений.

2. Технические поверхностные воды и воды техногенного водоносного горизонта отличаются друг от друга по химическому составу, минерализации и показателю рН. Химическую спецификацию водной среды определяют катионы кальция, магния, натрия, калия, железа, а также анионы сульфатов, гидрокарбонатов, хлора. Технические поверхностные воды по химическому составу тесно связанными с жидкой фазой пульпы, формирование которой обусловлено технологическими водами, используемыми в производственном процессе. На качество воды техногенного водоносного горизонта существенное влияние оказывают процессы вторичного преобразования минерального состава техногенных осадков, залегающих в нижнем горизонте лежалых хвостов.

Технические поверхностные воды в золоотвалах относятся к пресным, обладают хлоридно-гидрокарбонатным натриево-кальциевым химическим составом, имеют слабощелочную или щелочную среду. Воды техногенного водоносного горизонта классифицируются как солоноватые, соленые, гидрокарбонатно-кальциево-натриевые или гидрокарбонатно-натриевые. Характеризуются высокощелочной средой. Химический состав вод обусловлен высвобождением кальция и натрия при преобразовании карбонатов и алюмосиликатов в нижнем горизонте золовых массивов.

В хвостохранилищах ЗИФ технические поверхностные воды пресные, относятся к сульфатно-гидрокарбонатному магниевое-кальциевому типу, имеют нейтральную среду. Воды техногенного водоносного горизонта солоноватые или соленые. По химическому составу классифицируются в сульфатно-кальциевый тип с кислым показателем среды. Химический состав вод обусловлен процессами преобразования сульфидов в нижнем горизонте техногенных осадков.

Технические поверхностные воды железистых хвостов ультрапресные, гидрокарбонатно-кальциево-магниевые с нейтральной средой. Воды техногенного водоносного горизонта пресные, гидрокарбонатно-кальциевые, с высоким содержанием железа и нейтральной средой. Химический состав вод определяется вторичными преобразованиями алюмосиликатов и процессами мартитизации магнетита.



**Рис. 3.10.** Распределение концентрации элементов в поровых растворах в вертикальном разрезе массива лежащих хвостов хвостохранилища Краснокаменского ГОКа.

УТВГ – уровень техногенного водоносного горизонта.

3. Распределение микроэлементов в техногенных водах также подчеркивает неоднородность состава технических поверхностных вод и вод техногенного водоносного горизонта, как по содержанию в них малых элементов, так и по корреляционным связям

элементов между собой. Отмечается четкая сопряженность максимальных концентраций водорастворимых форм основных ингредиентов с границами залегания нижних горизонтов отложений в техногенных массивах. Наличие постоянно действующего напора техногенных вод в придонной части накопителей создает условия слабого водообмена. Застойный режим способствует формированию долговременных стабильных условий взаимодействия техногенных осадков с водами техногенного водоносного горизонта в системе «техногенные осадки — поровые растворы». Процессы гидролиза сопровождаются высвобождением из минеральных комплексов в поровые растворы химических элементов и соединений, способных активно влиять на состав водной фазы. Под влиянием поровых растворов увеличение содержания элементов в водной среде может быть достаточно ощутимым, что существенным образом проявляется не только в изменении химической формулы вод техногенного водоносного горизонта, но и в смене корреляционных связей между элементами.

На основе представленного материала следует следующее защищаемое положение:

**Водоносная система в намывных накопителях сформирована из поверхностных технических вод (пульпа и осветленные воды прудов отстойников) и вод техногенного водоносного горизонта, обогащённых токсичными веществами в результате деструкции минеральной фазы нижнего горизонта.**

## **Глава 4. Воздействие намывных накопителей промышленных отходов на природные водотоки**

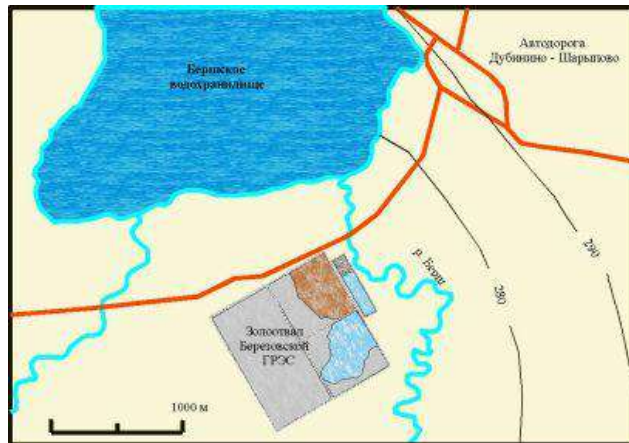
### **4.1. Оценочные параметры экологической опасности намывных накопителей**

Работами В.М. Гольдберга, В.М. Шестакова, Ф.И. Тютюновой и других исследователей доказана экологическая опасность полигонов складирования промышленных отходов. Наибольшее воздействие намывные накопители оказывают на поверхностные водотоки. Это обусловлено тем, что в большинстве своем места размещения отходов обустроены в долинах рек и ручьев, либо располагаются в пределах поймы или первой надпойменной террасы (рис. 4.1). Природные водотоки отводятся за пределы техногенных сооружений через водоотводные каналы, которые, как правило, располагаются вблизи подошвы ограждающих дамб.

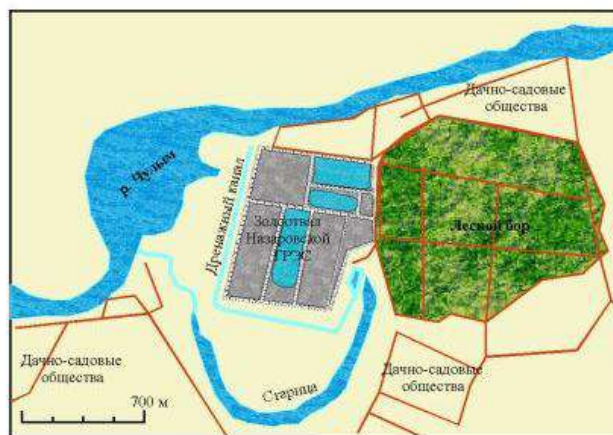
Очень часто, при заполнении промнакопителей не соблюдаются правила эксплуатации инженерных конструкций по защите природной среды, что приводит к появлению фильтрационных утечек техногенных вод за пределы промсооружений. Зоны высачивания техногенного фильтрата хорошо проявляются на поверхности нижнего бьефа ограждающих дамб, либо на рельефе местности вблизи границ промнакопителей. Фильтрация техногенных вод может осуществляться как в виде цепочки локальных выходов, так и в виде протяженной линейной разгрузки, приуроченной к подошвам дамб. При полевом обследовании промнакопителей, выходы фильтрата отчетливо фиксируются на рельефе местности по цветовой гамме. На рисунке 4.2, в качестве примеров, приведены золоотвал Назаровской ГРЭС, хвостохранилище лежалых хвостов Советской ЗИФ и хвостохранилище железистых хвостов Краснокаменского ГОКа, где фильтрационные потоки за пределами гидротехнических сооружений проявляются в виде ручейков, воды которых окрашены в рыжие, серые и светло-серые тона.

Техногенные воды, дренирующие из накопителей через подошву ограждающих дамб, разгружаясь в близлежащие природные водотоки, формируют единую систему «намывные техногенные объекты – природные воды». Наличие токсичных компонентов в фильтрате приводит к загрязнению природных вод. Масштаб загрязнения напрямую зависит от состава фильтрующихся из накопителей техногенных растворов. Именно водорастворимые формы загрязняющих веществ, способны оказывать существенное негативное воздействие на природные водотоки. Степень экологической опасности фильтрата определяется уровнем концентрации загрязняющих ингредиентов в техногенном дренаже и подвижностью токсичных компонентов в водной среде.

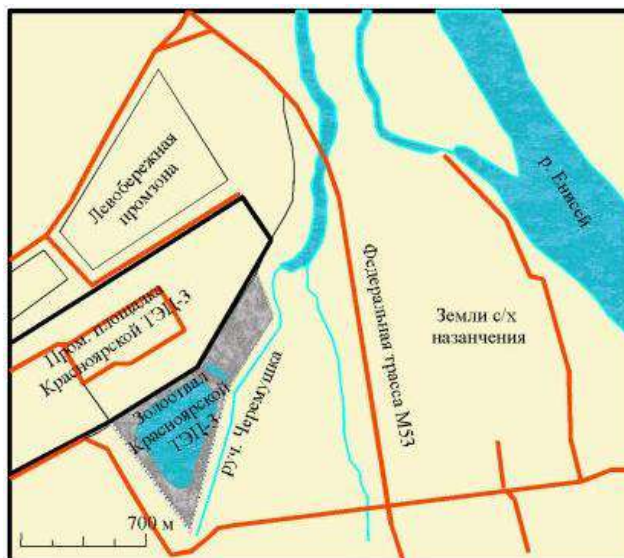




Золотвал Берзовской ГРЭС



Золотвал Назаровской ГРЭС



Золотвал Красноярской ТЭС-3

**Рис. 4.1.** Расположение намывных накопителей промышленных отходов относительно природных речных водотоков.



а



в



б



г

**Рис. 4.2.** Выход фильтрата техногенных вод из намывных накопителей промышленных отходов.

**а** – задамбовый фильтрат щелочных карбонатных техногенных вод из золоотвала Назаровской ГРЭС; **б** – задамбовый фильтрат кислых сульфатных техногенных вод из хвостохранилища Советской ЗИФ; **в** – задамбовый фильтрат нейтральных карбонатных кальциевых вод из хвостохранилища Краснокаменского ГОКа; – фильтрат щелочных техногенных вод из-под западной дамбы золоотвала Березовской ГРЭС



В главе 3 показано, что уровень концентрации химических элементов в техногенных водах намывных накопителей во многом определяются условиями взаимодействия компонентов системы "вода - порода". Особенно интенсивно этот процесс происходит в контурах нижнего горизонта отложений техногенного массива, где твердые осадки находятся под постоянным воздействием техногенного водоносного горизонта. Вторичные преобразования рудных и породообразующих минералов приводят к высвобождению химических элементов в поровые растворы, которые существенным образом насыщают техногенные воды вредными компонентами.

Вопросы индивидуальной миграционной активности элементов в водной среде наиболее полно изучены Б.Б. Польшовым, А.И. Перельманом, А.М. Овчинниковым, П.А. Удодовым и другими авторами. Доказано, что к наиболее важным факторам, обеспечивающим мобильность различных ингредиентов, относятся химический состав водной среды и ее кислотно-щелочной баланс. Так в кислых водах ( $\text{pH} < 3 - 4$  ед.) легко мигрирует большинство катионогенных элементов и металлов, таких как Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Fe, Co, Al, Zn и др. В слабокислых ( $\text{pH}$  от 4 до 6,5) мигрируют металлы в форме бикарбонатов. В нейтральных и слабощелочных водах образуются труднорастворимые соединения: гидроксиды, сульфаты, карбонаты и оксалаты тяжелых металлов. Анионогенные элементы Si, Ge, Ag, V, U, Mo, Sc, напротив, мигрируют сравнительно легко. Высокощелочные воды ( $\text{pH} > 8,5$ ) обычно обязаны своей реакцией присутствию ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , что обеспечивает хорошую миграцию кремнезему и молибдену. Большая группа элементов Cu, Zn, Be, Sc, Zr, соединения которых трудно растворимы в нейтральной и слабощелочной среде, в содовых водах обладают высокой миграционной способностью, т.к. в этих условиях возникают карбонатные растворимые комплексы. Большое значение для подвижности металлов имеют окислительно-восстановительные условия. В кислородных водах, насыщенных свободным кислородом,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , образуются трудно растворимые соединения. Напротив, в восстановительных глеевых водах, где мало кислорода и практически нет сульфатов и сероводорода, водная подвижность  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  достаточно велика. В сероводородных водах, с высоким содержанием  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{SO}_4$ , оглеение не развивается и большинство металлов осаждается.

Методика расчета количественных показателей интенсивности водной миграции элементов приведена в работах Б.Б. Польшова [134] и А.И. Перельмана [128]. Для определения подвижности химических элементов предложено использовать коэффициент водной миграции  $K_x$ :

$$K_x = m_x \cdot 100 / a \cdot n_x \quad (4.1)$$

где,  $m_x$  - концентрация элемента в воде г/л,  $n_x$  - содержание элемента в первичной горной породе %,  $a$  - минерализация воды г/л.

По числовым параметрам  $K_x$  составлены группы интенсивности миграции:  $K_x > 10$  энергично выносимые,  $1 < K_x < 10$  легко выносимые,  $0,1 < K_x < 1$ , подвижные,  $0,01 < K_x < 0,1$  инертные (слабо подвижные).

Однако данный подход не учитывает процесс формирования вторичных новообразованных минеральных фаз. Как справедливо отмечает С.Л.Шварцев (С.Л.Шварцев и др.,2007) образование любых вторичных минералов в системе «вода-порода» существенно уменьшает миграционную подвижность связываемых ими элементов. Исходя из этого, можно говорить о том, что все переходящие в раствор элементы в конечном итоге распределяются между вторичной минеральной фазой и водным раствором.

Как видим, система «вода – порода» может обладать и концентрирующими, и рассеивающими свойствами. Учитывая сказанное, вслед за С.Л. Шварцевым и др. (2007) считаем уместным полагать, что числовым показателем, отражающим усредненную оценку активности химических элементов в формировании химического состава техногенных вод можно выразить через коэффициент геохимической подвижности  $K_n$ , который характеризует не вынос элемента из горной породы, а долю его выноса раствором относительно доли, связываемой вторичными минералами. Коэффициент геохимической подвижности равен:

$$K_n = K_x + K_0 \quad (4.2)$$

где  $K_x$  коэффициент водной миграции элементов,  $K_0$  коэффициент интенсивности осаждения, который по аналогии с коэффициентом водной миграции определяется как отношение содержания элемента в растворе к его содержанию в продуктах, образованных в результате разрушения первичных пород:

$$K_0 = m_x * 100 / a * n_0 \quad (4.3)$$

где,  $m_x$  - концентрация элемента в воде г/л;  $a$  - минерализация воды г/л;  $n_0$  - содержание исследуемого элемента в продуктах химического преобразования или их аналогов %.

Подставляя в уравнение (2) значения  $K_x$  и  $K_0$  получим:

$$K_n = K_0 \left( 1 + \frac{n_0}{n_x} \right) \quad (4.4)$$

Как было показано в главе 2 в техногенных осадках, уложенных в намывных накопителях, вторичные минеральные фазы распространены неравномерно. Наиболее заметно они проявлены в нижнем горизонте техногенных массивов, а также в зоне

контакта придонной части техногенного осадочного массива с противofильтрационным экраном либо с подстилающими грунтами. Именно на этих двух рубежах возникает резкая смена параметров водной среды, что приводит к формированию различных геохимических барьеров, таких как окислительный, восстановительный, щелочной, сорбционный.

В этой связи уместно полагать, что анализ динамики изменения содержания водорастворимых элементов в водной среде, их миграционной активности в растворах и геохимической подвижности целесообразно проследить, исследуя особенности взаимосвязи в системе «вода – порода» отдельно для следующих компонентов: «осадки нижнего горизонта техногенного массива – техногенный водоносный горизонт» и «осадки придонной зоны техногенного массива – раствор техногенного фильтрата».

Комплексный анализ процессов вторичного преобразования минеральных выделений, формирования вторичных новообразованных минеральных фаз, а также расчет числовых показателей  $K_p$  и  $K_x$  позволяет в полной мере проследить эволюцию системы «техногенные воды – фильтрат техногенных вод» и выявить изменения, происходящие в составе водной фазы. Полагаем, что полученный фактический материал следует положить в основу процедуры оценки воздействия намывных накопителей на природные водотоки.

## **4.2. Формирование фильтрата техногенных вод из золоотвалов и воздействие его на природные водотоки**

### **4.2.1. Состав и формирование фильтрата**

Отличительной чертой химического состава фильтрата техногенных вод из золоотвалов ТЭЦ является высокий уровень содержания карбонат-иона от 601 до 861 мг/л. Концентрация хлоридов не превышает 18 мг/л, а сульфат-иона 12,5 мг/л. Из катионов в наибольшей концентрации присутствуют натрий 560,5 мг/л и кальций 65,00 мг/л. Содержание железа находится на уровне 1,6 мг/л. Воды фильтрата минерализованы и характеризуются слабощелочной и щелочной реакцией с показателем рН от 9,4 до 10 ед. Химический состав фильтрата техногенных вод из золоотвалов представлен в таблице 4.1.

По своему составу техногенный фильтрат, в целом, сопоставим с химическим составом вод техногенного водоносного горизонта, циркулирующего в золоотвалах (глава 3, раздел 3.1). Между тем, при их сравнении следует обратить внимание на то, что концентрация кальция в воде техногенного водоносного горизонта достаточно высокая до 559 мг/л, а в фильтрате падает до 41 мг/л.

Показатели химических параметров водной среды, рассчитанные по формуле Курлова (табл. 4.2), позволяют отнести раствор фильтрата к солоноватому, карбонатному - натриевому.

Таблица 4.1. Химический состав фильтрата техногенных вод из золоотвалов, мг/л

| Наименование вещества         | Золоотвал          |                  |
|-------------------------------|--------------------|------------------|
|                               | Красноярская ТЭЦ-3 | Назаровская ГРЭС |
| рН, ед.                       | 9,4                | 10,4             |
| Минерализация, г/л            | 1,11               | 1,6              |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 601,50             | 861,0            |
| Cl <sup>-</sup>               | 18,00              | 14,70            |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 4,50               | 12,50            |
| Ca <sup>2+</sup>              | 41,00              | 65,00            |
| Mg <sup>2+</sup>              | 2,10               | 4,70             |
| Fe <sup>2+</sup>              | 0,60               | 1,60             |
| Na <sup>+</sup>               | 378,30             | 560,50           |

В фильтрате из микрокомпонентов доминируют калий от 62 до 64 мг/л, стронций от 14 до 29 мг/л, барий от 1,4 до 3,1 мг/л и алюминий от 0,7 до 1,4 мг/л. В интервале концентраций 0,01 – 0,1 мг/л установлены марганец, титан, цинк. В пределах от 0,001 до 0,01 мг/л содержатся хром, медь, литий, молибден, никель, ванадий. В концентрациях 0,0001 – 0,001 мг/л обнаружены кобальт и свинец. Миграционная активность, формирующей фильтрационный раствор микрокомпонентов, оценена по числовым показателям коэффициента геохимической подвижности K<sub>п</sub> (табл. 4.3). Ряд подвижности, по мере убывания, выглядит следующим образом:

- высокоподвижные: натрий;
- подвижные: стронций, калий, барий;
- слабоподвижные: молибден, магний, медь, цинк;
- инертные: кальций, литий, хром, ванадий, титан, свинец, железо, алюминий.

Таблица 4.2. Классификация фильтрата из золоотвалов по гидрохимическому составу

|                                    |                                                          |            |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------|
| Золоотвал<br>Красноярской<br>ТЭЦ-3 | М 1,11 ————— CO <sub>3</sub> 97                          | рН<br>9,4  |
|                                    | Na 81 [Ca 17]<br>вода карбонатная натриевая, солоноватая |            |
| Золоотвал<br>Назаровской<br>ГРЭС   | М 1,61 ————— CO <sub>3</sub> 98                          | рН<br>10,4 |
|                                    | Na 87 [Ca 11]<br>вода карбонатная натриевая, солоноватая |            |

Таблица 4.3. Коэффициент геохимической подвижности ( $K_p$ ) элементов для фильтрата техногенных вод из золоотвалов

| Элемент     | Золоотвал Красноярская ТЭЦ-3 |              |       | Элемент | Золоотвал Назаровской ГРЭС |              |       |
|-------------|------------------------------|--------------|-------|---------|----------------------------|--------------|-------|
|             | $n_x$ , %                    | $m_x$ , мг/л | $K_p$ |         | $n_x$ , %                  | $m_x$ , мг/л | $K_p$ |
| Ba          | 0,26                         | 3,1          | 1,07  | Ba      | 0,065                      | 1,4          | 1,35  |
| Co          | 0,0034                       | 0,0001       | 0,00  | Co      | 0,0055                     | 0,00012      | 0,001 |
| Cr          | 0,0071                       | 0,0034       | 0,04  | Cr      | 0,0032                     | 0,0017       | 0,03  |
| Cu          | 0,0039                       | 0,0054       | 0,12  | Cu      | 0,0042                     | 0,0085       | 0,13  |
| Li          | 0,0051                       | 0,0035       | 0,06  | Li      | 0,0018                     | 0,0011       | 0,04  |
| Mn          | 0,24                         | 0,0027       | 0,001 | Mn      | 0,47                       | 0,042        | 0,006 |
| Mo          | 0,0021                       | 0,0035       | 0,15  | Mo      | 0,00038                    | 0,0022       | 0,36  |
| Ni          | 0,0091                       | 0,005        | 0,05  | Ni      | 0,0089                     | 0,0021       | 0,01  |
| Pb          | 0,00087                      | 0,00023      | 0,02  | Pb      | 0,0038                     | 0,001        | 0,02  |
| Sr          | 0,73                         | 29           | 3,58  | Sr      | 0,19                       | 14,78        | 4,86  |
| Ti          | 0,37                         | 0,088        | 0,02  | Ti      | 0,062                      | 0,074        | 0,07  |
| V           | 0,0086                       | 0,0033       | 0,03  | V       | 0,0035                     | 0,0048       | 0,08  |
| Zn          | 0,013                        | 0,018        | 0,12  | Zn      | 0,007                      | 0,015        | 0,13  |
| Al          | 3,8                          | 0,7          | 0,02  | Al      | 7,86                       | 1,39         | 0,01  |
| Ca          | 39                           | 41           | 0,09  | Ca      | 44                         | 65           | 0,09  |
| Fe          | 2,8                          | 0,6          | 0,02  | Fe      | 8,99                       | 1,6          | 0,01  |
| K           | 1,66                         | 62           | 3,36  | K       | 1,1                        | 64           | 3,64  |
| Mg          | 1,4                          | 2,1          | 0,14  | Mg      | 2,39                       | 5,7          | 0,15  |
| Na          | 1,7                          | 378,3        | 20,03 | Na      | 1,9                        | 560,5        | 11,81 |
| Мин-ия, г/л |                              | 1,11         |       |         |                            | 1,61         |       |

В фильтрате миграционные параметры подвижности микрокомпонентов, в ряду высокоподвижных и подвижных, в целом, сопоставимы с показателями их подвижности в воде техногенного водоносного горизонта (табл. 4.4). Отличительной чертой является выраженное падение подвижности кальция по мере перехода из техногенного водоносного горизонта в техногенный фильтрат.

На рисунках 4.3 и 4.4 отражены числовые показатели коэффициентов геохимической подвижности ингредиентов, фиксирующие уровень падения их активности в растворе фильтрата по сравнению с техногенным водоносным горизонтом. Существенное падение показателей подвижности характерно для лития, хрома, ванадия, титана, свинца, железа, алюминия, которые в техногенном водоносном горизонте входили в состав слабо подвижной группы. По показателям коэффициента подвижности  $K_p$  перечисленные элементы в фильтрационном растворе перемещены в группу инертных. В слабоподвижных сохранились только молибден, магний, медь, цинк.

Снижение, числовых значений показателей коэффициентов геохимической подвижности микрокомпонентов в фильтрате техногенных вод, обусловлено процессом формирования щелочного геохимического барьера в зоне контакта зол и подстилающих их

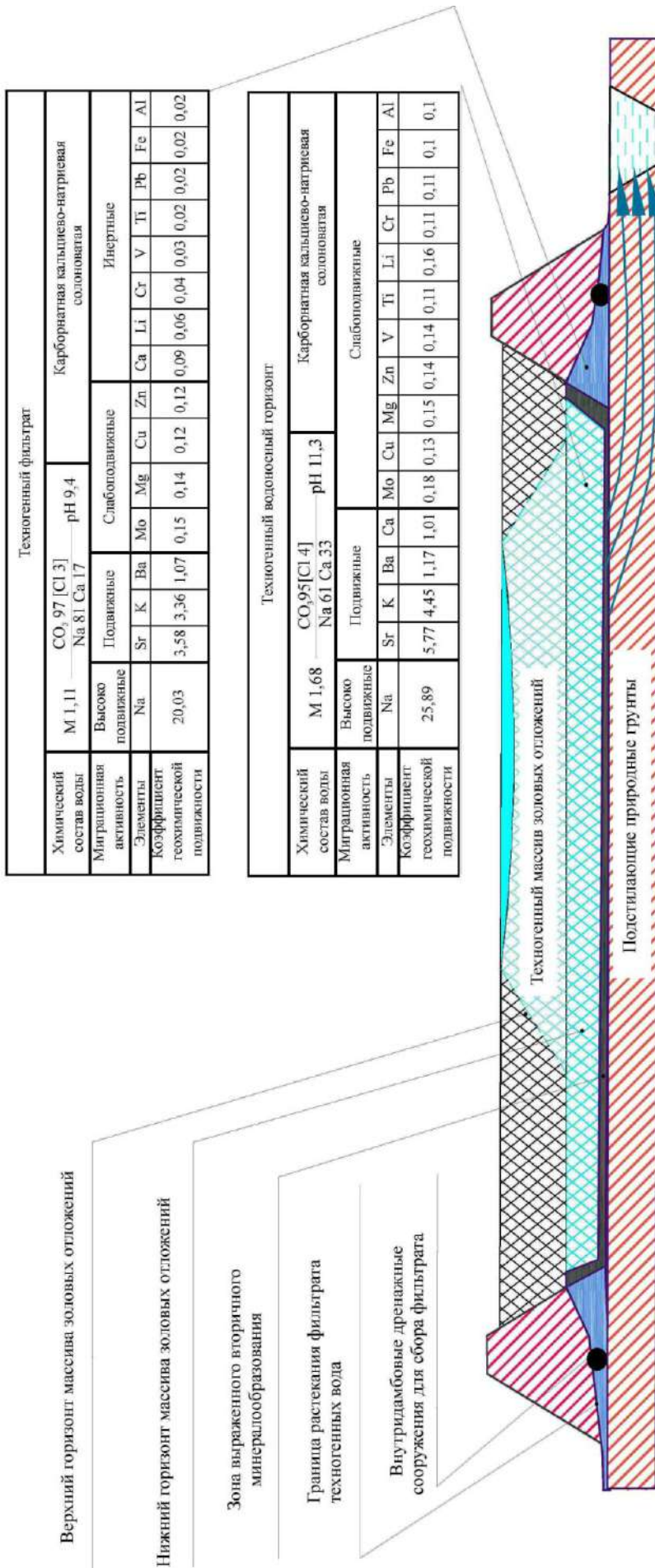
природных грунтов. Именно здесь выделяется резкий скачок показателя рН от 8,8 ед. до 12,5 ед. На рисунке 4.5 приведены данные лабораторных исследований поровых растворов, циркулирующих в толще зол, у основания техногенных массивов золоотвалов Назаровской ГРЭС и Красноярской ТЭЦ-3. В зоне контакта зол и подстилающих грунтов хорошо видно, что максимум показателя рН соответствует резкому падению содержания водорастворимых форм элементов, таких как кальций, магний, стронций, барий, молибден, медь, цинк.

Таблица 4.4. Коэффициент геохимической подвижности ( $K_{п}$ ) элементов для вод техногенного водоносного горизонта из золоотвалов

| Элемент        | Золоотвал Красноярской ТЭЦ-3 |              |         | Элемент | Золоотвал Назаровской ГРЭС |              |         |
|----------------|------------------------------|--------------|---------|---------|----------------------------|--------------|---------|
|                | $n_x$ , %                    | $m_x$ , мг/л | $K_{п}$ |         | $n_x$ , %                  | $m_x$ , мг/л | $K_{п}$ |
| Ba             | 0,26                         | 5,1          | 1,17    | Ba      | 0,061                      | 4,84         | 2,14    |
| Co             | 0,0028                       | 0,0001       | 0,002   | Co      | 0,0012                     | 0,00081      | 0,02    |
| Cr             | 0,0041                       | 0,0074       | 0,11    | Cr      | 0,0014                     | 0,0076       | 0,15    |
| Cu             | 0,0035                       | 0,0074       | 0,13    | Cu      | 0,0012                     | 0,0093       | 0,21    |
| Li             | 0,024                        | 0,066        | 0,16    | Li      | 0,0011                     | 0,0082       | 0,21    |
| Mn             | 0,0028                       | 0,0001       | 0,002   | Mn      | 0,17                       | 0,054        | 0,009   |
| Mo             | 0,0021                       | 0,0065       | 0,18    | Mo      | 0,0002                     | 0,0039       | 0,62    |
| Ni             | 0,0091                       | 0,005        | 0,03    | Ni      | 0,0043                     | 0,0055       | 0,03    |
| Pb             | 0,0007                       | 0,0013       | 0,11    | Pb      | 0,001                      | 0,0038       | 0,10    |
| Sr             | 0,33                         | 32           | 5,77    | Sr      | 0,14                       | 39,3         | 7,59    |
| Ti             | 0,31                         | 0,58         | 0,11    | Ti      | 0,045                      | 0,21         | 0,13    |
| V              | 0,0056                       | 0,013        | 0,14    | V       | 0,0027                     | 0,015        | 0,15    |
| Zn             | 0,0076                       | 0,018        | 0,14    | Zn      | 0,003                      | 0,017        | 0,15    |
| Al             | 1,6                          | 2,7          | 0,10    | Al      | 1,86                       | 7,2          | 0,10    |
| Ca             | 12                           | 203          | 1,01    | Ca      | 14                         | 559          | 1,08    |
| Fe             | 2,8                          | 4,5          | 0,10    | Fe      | 1,13                       | 4,3          | 0,10    |
| K              | 0,87                         | 65           | 4,45    | K       | 0,2                        | 50           | 6,76    |
| Mg             | 1,2                          | 3,1          | 0,15    | Mg      | 1,19                       | 7,1          | 0,16    |
| Na             | 1                            | 435          | 25,89   | Na      | 1,1                        | 947,5        | 23,28   |
| Мин-ия,<br>г/л |                              | 1,68         |         |         |                            | 3,7          |         |

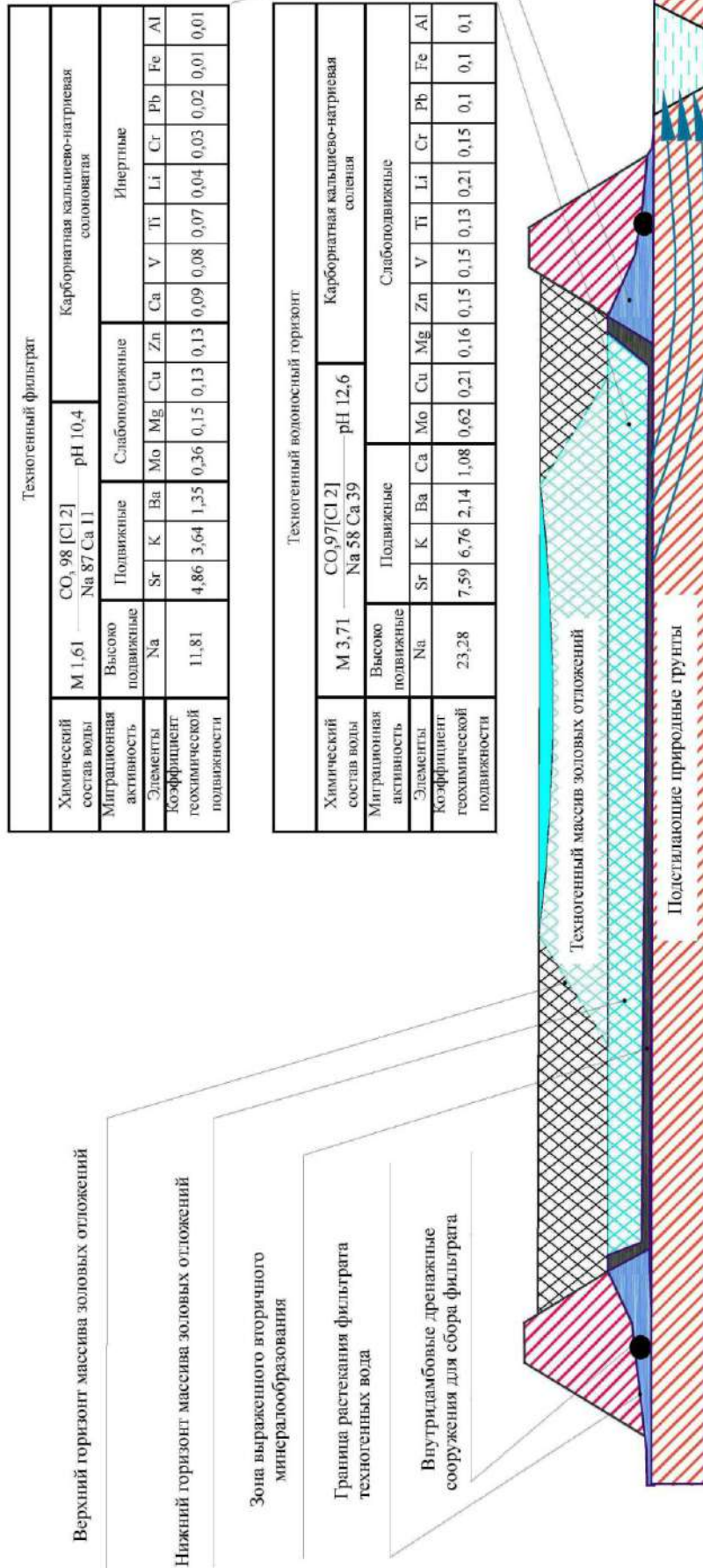
Работами А.И. Перельмана (1989), С.Р. Крайнова, В.М. Швеца, Б.Н. Рыженко (2004), В.А.Алексеева, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцева, В.П. Зверева (2005) и др. показано, что в природных условиях щелочной барьер формируется, как при смене кислых условий щелочными, так и при резком росте показателя рН среды от щелочной к высоко щелочной. Наибольшее влияние щелочной барьер оказывает на подвижность двухвалентных катионогенных элементов (кальций, магний, цинк, стронций, барий) и ряда элементов-





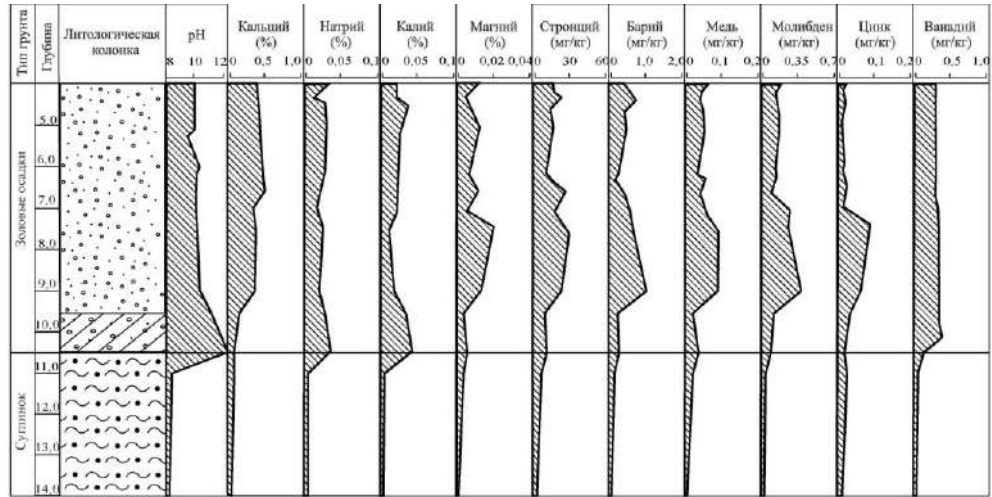
**Рис. 4.3.** Химический состав техногенных вод, показатели геохимической подвижности и миграционной активности водорастворимых элементов в золоотвале Красноярской ТЭЦ-3.



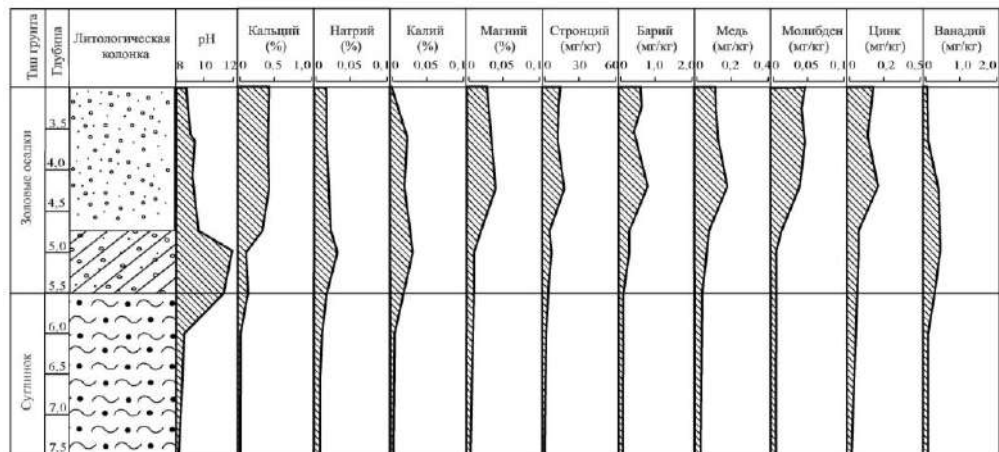


**Рис. 4.4.** Химический состав техногенных вод, показатели геохимической подвижности и миграционной активности водорастворимых элементов в золоотвале Назаровской ГРЭС.

комплексобразователей (железо, марганец, кобальт). Простые катионные формы этих элементов прямым образом реагируют с  $\text{CO}_3^{2-}$  и образуют малорастворимые карбонатные соединения, главным из которых является карбонат кальция – кальцит.






а



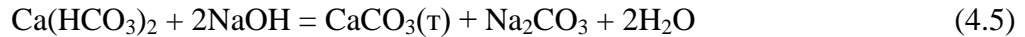
б

**Рис. 4.5.** Распределение концентраций водорастворимых форм элементов по разрезу нижнего горизонта золового массива в золоотвале Назаровской ГРЭС (а) и в золоотвале Красноярской ТЭС-3 (б).

-  - золовые осадки;
-  - область вторичного минералообразования в золовых осадках;
-  - подстилающие суглинки.

Процесс формирования кальцита детально рассмотрен А.А. Фурманом, С.С. Шрайбманом [178]. Образование твердой фазы минерала начинается с возникновения аморфных частиц. Карбонатные минералы в результате взаимодействия с водами, содержащими углекислоту, образует легко растворимый в воде бикарбонат кальция.

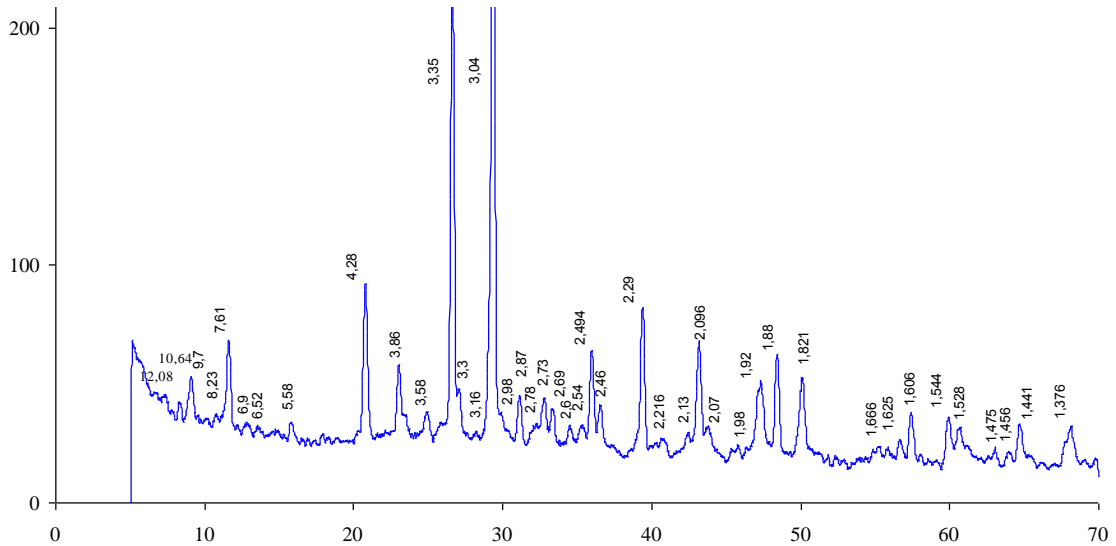
Полученный бикарбонат при взаимодействии с растворенными в воде солями натрия приводит к выпадению кальция в осадок. Данный процесс протекает по следующей формуле.



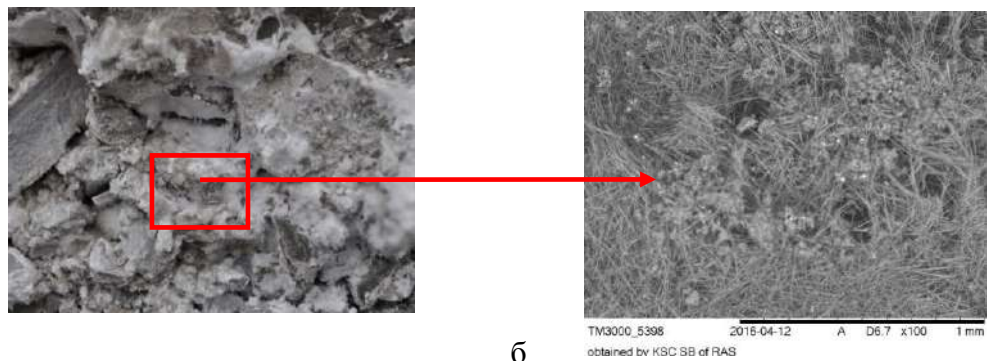
Уже при концентрации кальция в растворе в интервале 100-700 мг/л коагуляционная фаза раствора быстро распадается на хлопья, а при понижении концентраций ионов кальция ниже 100 мг/л карбонат кальция выделяется в виде микрокристаллов. Кроме того, на осаждение карбонатов кальция большое влияние оказывает состав водной среды, а именно уровень минерализации и показатель pH. Отмеченные параметры осаждения кальцита характерны и для техногенных объектов. Так лабораторными исследованиями проб из золоотвалов массивов Назаровской ГРЭС и Красноярской ТЭЦ-3 установлено, что по мере приближения к донной части разреза техногенных толщ в поровых растворах растут значения как показателя pH, так и минерализации. Именно к этой зоне приурочено явно выраженное развитие вторичных новообразованных форм карбонатных минералов. Среди них доминируют хлопьевидные минеральные образования, заполняющие трещины, поры и пустоты в техногенных отложениях, а также аморфные и скрытокристаллические формы, цементирующие обломочный материал золовых осадков.

Минеральный состав хлопьев определен фазовым рентгеноструктурным анализом (рис. 4.6). Преобладающими минералами являются гипс ( $d = 7,63 \text{ \AA}$  36-432) и кальцит ( $d = 3,04, 2,096 \text{ \AA}$  JCPDS, 47-1743). В подчиненном количестве присутствуют гидросульфокарбосиликат кальция – таумасит и гидросульфалюминат кальция – эттрингит ( $d = 5,58, 3,58, \text{ \AA}$  JCPDS 13-156, 9-414).

При больших увеличениях проявляется, что хлопья гипса представляют собой агрегаты микрокристаллической игольчатой формы (рис. 4.7). Размеры игольчатых кристаллов разнообразные, ориентация бессистемная. Химический состав гипса отличается высоким содержанием кальция, серы, алюминия и углерода. В подчиненном количестве присутствуют кремний, натрий, никель, стронций (рис. 4.8 а). В хлопьевидной массе, совместно с игольчатыми кристаллами гипса, присутствуют скрытокристаллические формы кальцита (рис. 4.8 б), состав которого определяет кальций, кислород, углерод и в меньшей мере алюминий, железо, цинк, сера и уран.



**Рис. 4.6.** Рентгенограмма минерального состава хлопьевидных карбонатных образований.



а

б

**Рис. 4.7.** Морфологические особенности вторичных новообразованных минералов из нижнего горизонта золовых массивов.

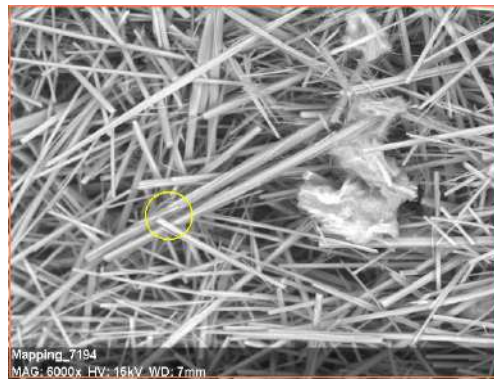
**а** – хлопьевидные выделения гипса на дневной поверхности стенок карьеров;

**б** – микрокристаллическая структура хлопьевидных выделений гипса. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

При исследовании под электронным микроскопом в хлопьевидных массах также идентифицируются многочисленные розеточные формы микрокристаллических агрегатов барита. Микрондовым анализом в его составе установлены высокие концентрации бария, кальция, серы и углерода, в меньшей степени присутствуют никель и алюминий (рис. 4.8 в).

Особенностью аморфной карбонатной массы является ее цементирующее свойство. Вторичные минеральные образования буквально пропитывают золовые осадки, цементируя стеклофазу, кварц, железистые и алюмосиликатные глобулы.





| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 63,79          | 76,15          |
| Calcium   | 20 | K-series | 19,36          | 9,23           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 5,89           | 3,51           |
| Aluminium | 13 | K-series | 4,69           | 3,32           |
| Carbon    | 6  | K-series | 4,13           | 6,57           |
| Silicon   | 14 | K-series | 0,67           | 0,46           |
| Sodium    | 11 | K-series | 0,64           | 0,53           |
| Nickel    | 28 | K-series | 0,47           | 0,15           |
| Strontium | 38 | L-series | 0,36           | 0,08           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

а

Spectrum: Point



| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 50,61          | 64,50          |
| Calcium   | 20 | K-series | 26,19          | 13,33          |
| Carbon    | 6  | K-series | 7,33           | 12,45          |
| Silicon   | 14 | K-series | 6,45           | 4,68           |
| Aluminium | 13 | K-series | 3,14           | 2,37           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 2,82           | 1,79           |
| Strontium | 38 | L-series | 1,59           | 0,37           |
| Zinc      | 30 | K-series | 0,83           | 0,26           |
| Iron      | 26 | K-series | 0,55           | 0,20           |
| Uranium   | 92 | M-series | 0,49           | 0,04           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

б



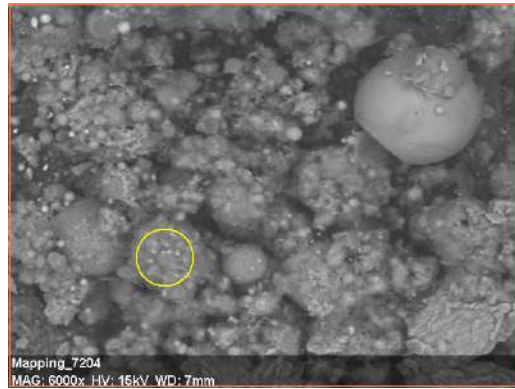
| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Barium    | 56 | L-series | 35,17          | 7,39           |
| Oxygen    | 8  | K-series | 33,02          | 59,52          |
| Calcium   | 20 | K-series | 12,41          | 8,93           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 8,76           | 7,88           |
| Carbon    | 6  | K-series | 4,30           | 10,32          |
| Silicon   | 14 | K-series | 3,17           | 3,26           |
| Nickel    | 28 | K-series | 1,40           | 0,69           |
| Aluminium | 13 | K-series | 1,10           | 1,18           |
| Sodium    | 11 | K-series | 0,66           | 0,83           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

в

**Рис. 4.8.** Химический состав вторичных новообразованных минералов из нижнего горизонта золотого массива. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

**а** – игольчатый гипс; **б** – аморфный кальцит; **в** – микрокристаллический барит.

В ряде случаев на поверхности аморфных выделений под большим увеличением можно наблюдать выпадение микрокристаллических карбонатных агрегатов. Отличительной чертой химического состава, как аморфных фаз, так и микрокристаллических агрегатов является присутствие в большом количестве кальция, углерода, кремния, алюминия и железа (рис. 4.9).

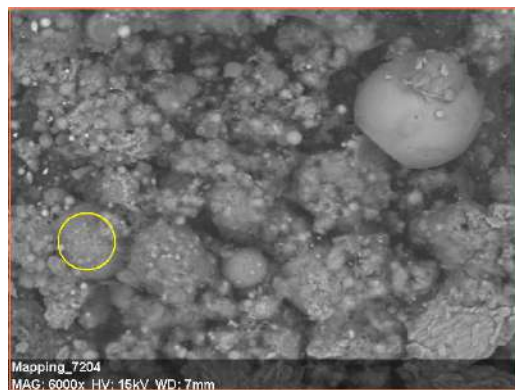


Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 53,93          | 63,67          |
| Calcium   | 20 | K-series | 10,82          | 5,10           |
| Carbon    | 6  | K-series | 10,17          | 15,99          |
| Silicon   | 14 | K-series | 8,11           | 5,45           |
| Aluminium | 13 | K-series | 5,18           | 3,63           |
| Iron      | 26 | K-series | 5,07           | 1,71           |
| Magnesium | 12 | K-series | 4,69           | 3,65           |
| Strontium | 38 | L-series | 1,16           | 0,25           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 0,38           | 0,22           |
| Sodium    | 11 | K-series | 0,32           | 0,26           |
| Titanium  | 22 | K-series | 0,17           | 0,07           |

Total: 100,00 100,00

а



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Calcium   | 20 | K-series | 35,91          | 26,54          |
| Iron      | 26 | K-series | 27,57          | 14,62          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 17,40          | 32,22          |
| Silicon   | 14 | K-series | 5,92           | 6,24           |
| Carbon    | 6  | K-series | 5,33           | 13,15          |
| Aluminium | 13 | K-series | 3,10           | 3,40           |
| Magnesium | 12 | K-series | 1,63           | 1,99           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 1,33           | 0,67           |
| Titanium  | 22 | K-series | 0,97           | 0,60           |
| Chromium  | 24 | K-series | 0,55           | 0,31           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 0,29           | 0,27           |

Total: 100,00 100,00

б

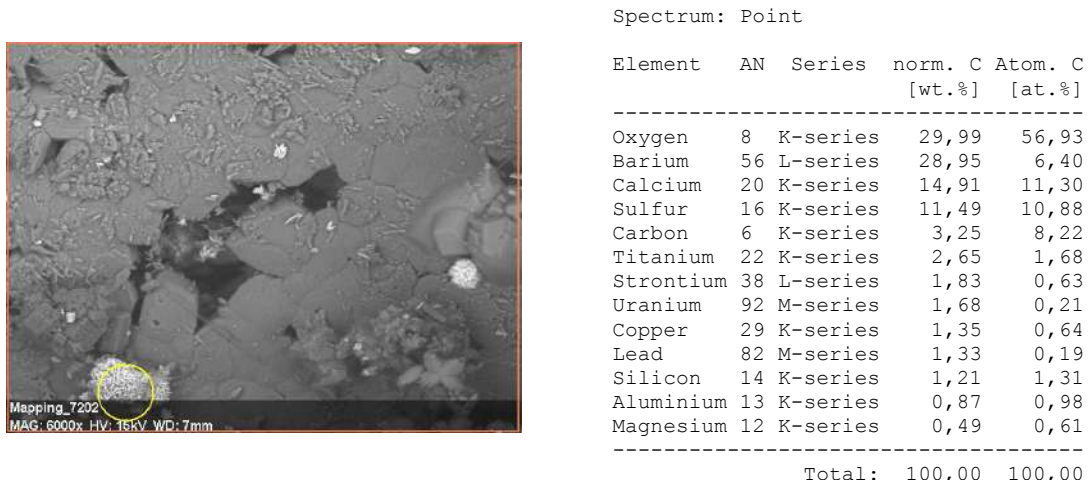
**Рис. 4.9.** Морфология и химический состав вторичных глинисто – карбонатных новообразований, цементирующих обломочный материал в нижнем горизонте золотого массива. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

**а** – микрокристаллические агрегаты; **б** – аморфные выделения.

Причем содержание железа может варьировать от 5 % до 27 %, а алюминия от 3 до 5 %. В подчиненном количестве фиксируется натрий, магний, сера, стронций, титан, кобальт, хром. Примечательно, что в аморфной карбонатной массе также присутствуют вторичные микрокристаллические агрегаты барита, содержащие в своем составе серу, титан, стронций, медь, свинец, алюминий, магний (рис. 4.10).

Вышеизложенные результаты изучения химического состава вторичных новообразованных карбонатных минералов свидетельствуют о наличии в гипсе, кальците, барите элементов, присутствующих в растворенном виде в воде техногенного водоносного горизонта. Очевидно, что при выпадении из растворов вторичные карбонатные минералы захватывают и сорбируют широкий спектр микрокомпонентов. Причем, применяя метод поэлементного спектрального сканирования поверхности новообразованных минералов, можно увидеть некую избирательность в сорбции

микрокомпонентов (рис. 4.11). Так для барита характерна сорбция ванадия, свинца, серы. В кальците сорбируются углерод, магний, медь, стронций, уран.



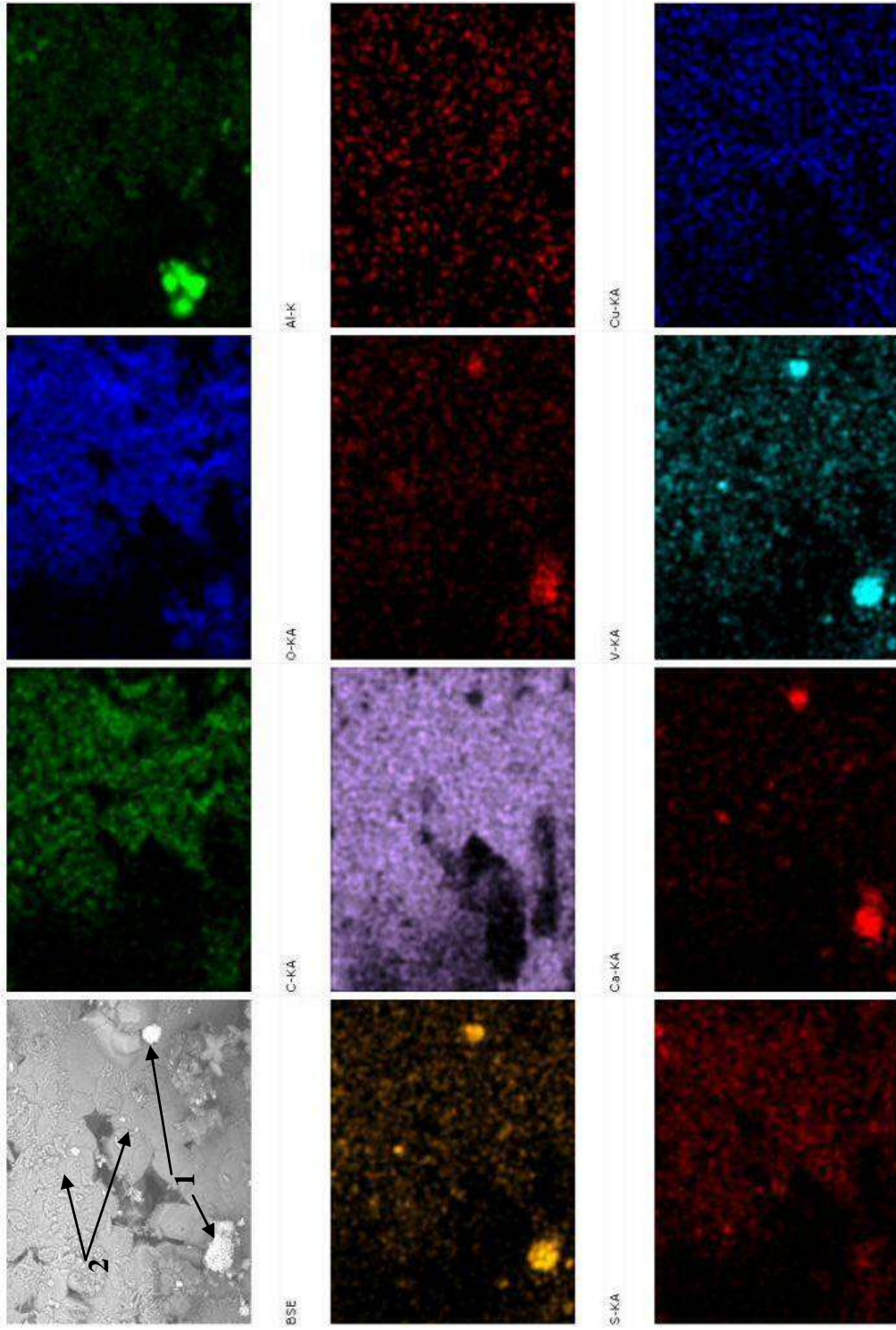
**Рис. 4.10.** Химический состав раскристаллизованного барита, ассоциированного с аморфной глинисто – железистой карбонатной массой. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

#### 4.2.2. Воздействие фильтрата на природные водотоки

Экологическая опасность воздействия фильтрата техногенных вод из золоотвалов на природные водотоки определяется наличием в нем весомых концентраций водорастворимых форм кальция, натрия, калия, магния, стронция, бария, в меньшей степени металлов: молибдена, меди, цинка (рис. 4.3). Высокая водная подвижность указанных ингредиентов обеспечена щелочным составом водной среды. Дренирующие из золоотвала фильтрационные воды на первом этапе своего пути взаимодействуют с нейтральными водами природных водотоков. На рубеже встречной миграции разных по составу вод образуется двусторонний геохимический барьер, в границах которого выпадают вторичные минеральные фазы кальцита, барита, гипса, способные концентрировать в себе целый ряд химических элементов. Особенности взаимодействия фильтрата и природного водотока на этом рубеже можно рассмотреть на примере золоотвала Красноярской ТЭЦ-3 и р. Черemuшки, ситуационный план размещения, которых приведен на рисунке 4.12.

Золоотвал пойменного типа общей площадью 49 га, состоит из двух рабочих секций, пруда осветленной воды и бассейна осветленной воды. На площадке, примыкающей к бассейну осветленной воды, размещены насосная станция осветленной воды и приямок накопления дренажа, поступающего из ограждающей дамбы.





**Рис. 4.11.** Карты распределения элементов по площади минеральных зерен. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

**1** – выделения барита в площади зерен кальцита (**2**).

На начальном этапе эксплуатации золоотвала сброс золовой пульпы был сосредоточен во вторую секцию, в днище которой не был уложен противофильтрационный экран, что послужило причиной формирования фильтрационных утечек золовых вод за контуры ограждающей дамбы. Кроме этого за контур ограждающей дамбы выведен дренажный трубопровод, подающий избыток фильтрата из золоотвала в р. Черемушка.



**Рис. 4.12.** Ситуационный план размещения золоотвала Красноярской ТЭЦ-3.

Естественное русло водотока первоначально было расположено в днище золоотвала. В настоящее время воды реки выведены в обводное русло, искусственно сооруженное за ограждающей дамбой на расстоянии 10 – 15 м от ее подошвы. Длина руслоотводного канала 1,7 км, средняя глубина – 1,5 м. Двусторонний геохимический барьер отчетливо проявлен в зоне организованного выпуска техногенного фильтрата из трубопровода в русло р. Черемушка (рис. 4.13).

Рентгенофазовый анализ минерального состава (рис. 4.14) показал, что среди новообразованных карбонатных минералов преобладает кальцит ( $\text{CaCO}_3$   $d = 3,04, 2,096 \text{ \AA}$  *JCPDS*, 47-1743), в подчиненном количестве присутствуют гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $d = 7,63 \text{ \AA}$  *JCPDS* 36-432), таумасит ( $(\text{CaSiO}_3)(\text{CaCO}_3)(\text{CaSO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) и этtringит ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) ( $d = 5,58, 3,58, \text{ \AA}$  *JCPDS* 13-156, 9-414).

При больших увеличениях видно, что кальцит представлен хорошо выраженными кристаллическими формами (рис. 4.15). Как правило, грани кристаллов сглажены, вследствие чего зерна имеют бочонкообразный облик. Аморфные сферолитовые и

шарообразные выделения кальцита присутствуют только в основной массе, цементируя кристаллические формы.

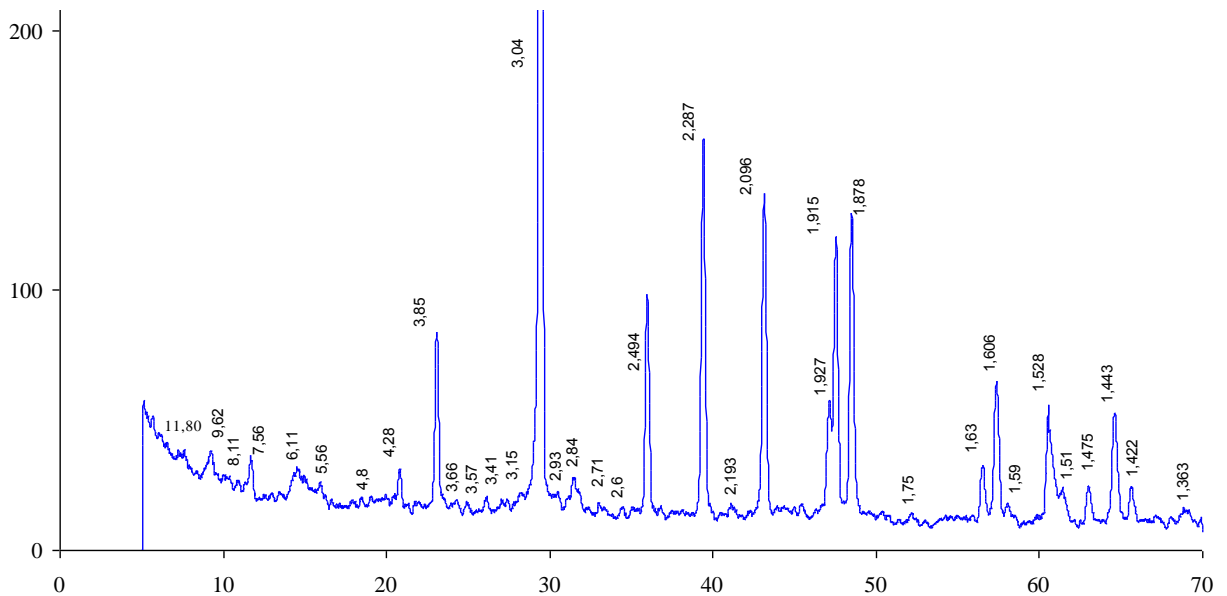


**Рис. 4.13.** Образования кальцита на участке выпуска техногенного фильтрата в р. Черемушка из трубопровода дренажной системы золоотвала Красноярской ТЭЦ-3.

**а** – общий вид; **б** – увеличенный фрагмент дренажного выпуска.

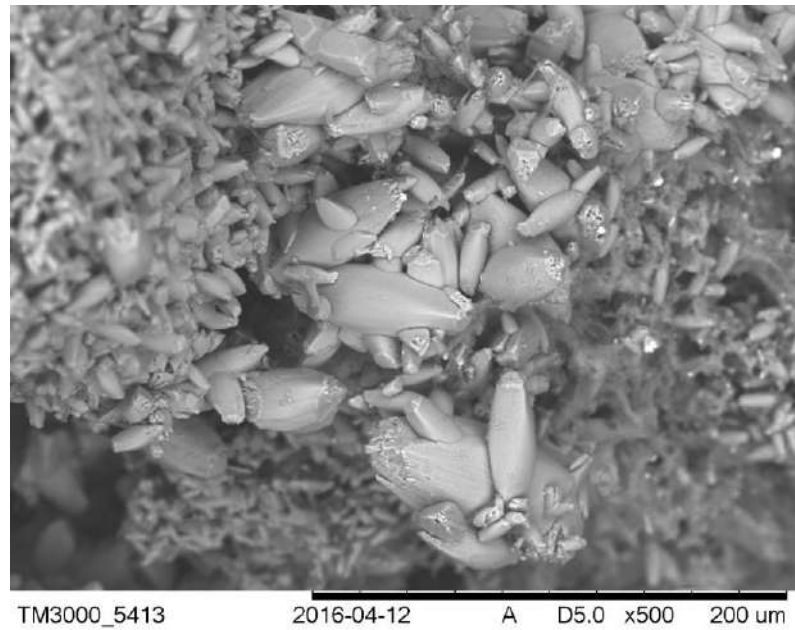
**1** – новообразованные карбонатные фазы на внутренней стенке выпускной трубы;

**2** – новообразованные карбонатные кристаллические корки на береговой полосе реки.

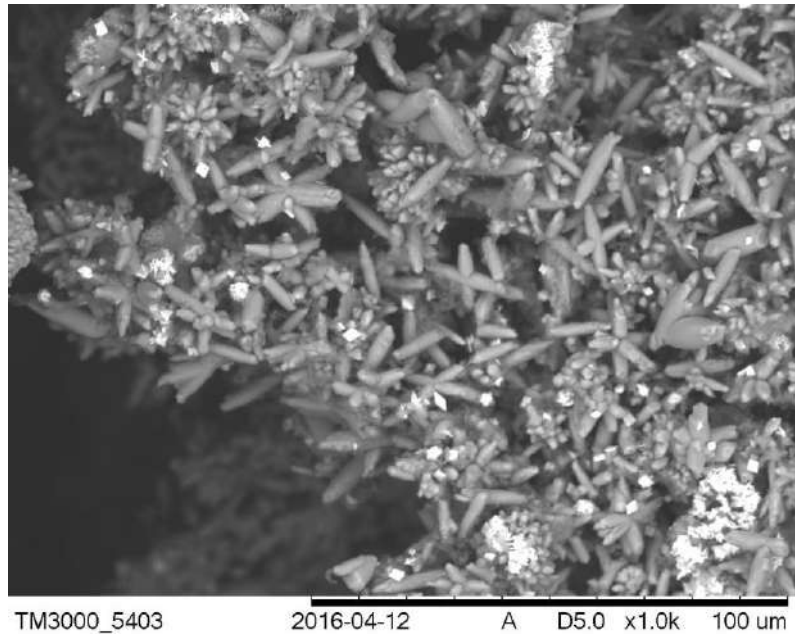


**Рис. 4.14.** Дифрактограмма карбонатных новообразованных минеральных форм, выпавших в осадок на рубеже взаимодействия щелочных вод техногенного фильтрата и нейтральных природных вод р. Черемушка.





а

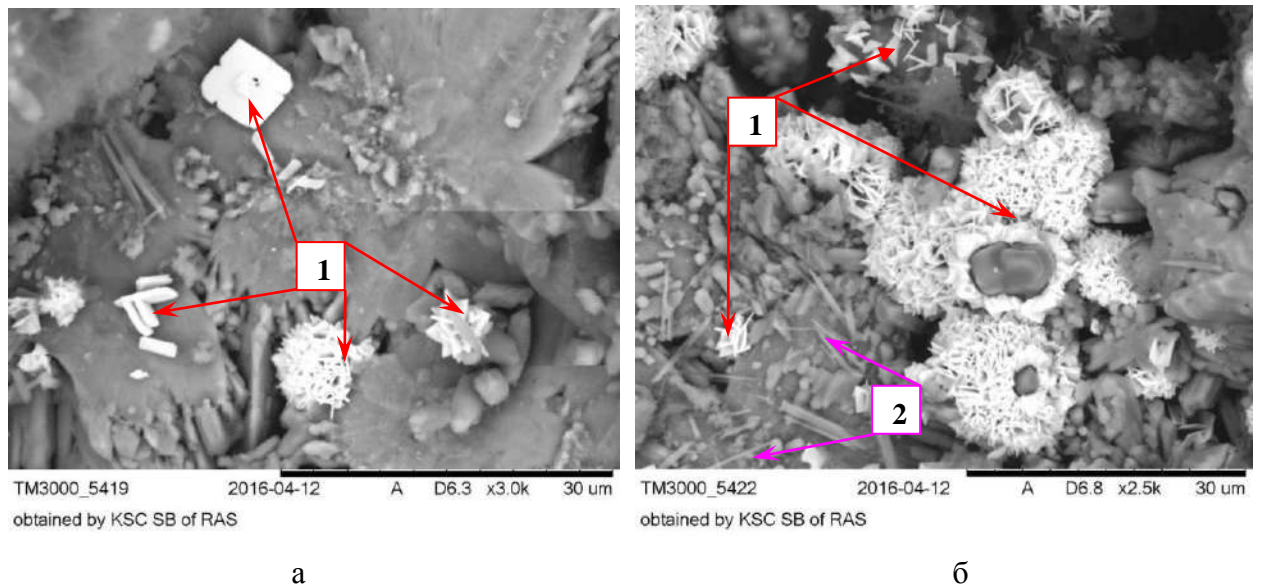


б

**Рис. 4.15.** Морфологические особенности кристаллического кальцита, выпавшего в осадок на рубеже взаимодействия щелочных вод техногенного фильтрата и нейтральных природных вод р. Черемушка в виде плотной корки. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

Вероятно, аморфные частицы кальцита явились первичной основой для формирования кристаллов. Для сравнения следует отметить, что столь заметно выраженных кристаллических форм кальцита в толще золы, уложенной в золоотвале, нами не установлено. По всей видимости, в условиях свободного роста на береговой зоне

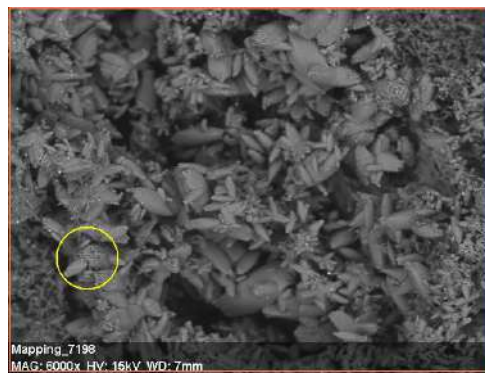
реки Черемушка, коагуляционная структура выделений кальцита превращается в кристаллизационную, вследствие распада аморфных зародышей на кристаллы и их срастания. Также хорошо выраженные кристаллические формы имеет гипс, сростки игольчатых и шестоватых выделений которого находятся в срастании с кальцитом. Барит кристаллизуется в виде таблитчатых, дендритовидных и розеточных образований (рис.4.16).



**Рис. 4.16.** Розеточные образования барита (1) и игольчатый гипс (2). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

Микронзондовым анализом установлено, что кристаллы кальцита сложены кальцием от 34,93 % до 45,97 %, кислородом от 39,49 % до 52,27 % и углеродом от 8,08 % до 9,29 % (рис. 4.17). В концентрациях от 0,5 % до 2,0 % присутствуют никель, алюминий, уран, свинец, железо. В барите содержания бария достигает 50,82 %, кислорода 25,82 %, серы 14,62 %. Из примесей фиксируется стронций 2,71 %, свинец 2,69 %, алюминий 1,67 %, кремний 1,51 %, ванадий 0,18 %.

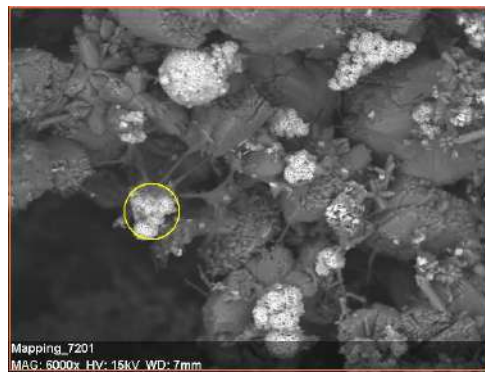
Как видно из представленных материалов, на рубеже соприкосновения техногенного фильтрата и природного водотока происходит выпадение вторичных новообразованных карбонатных минералов. Причем в условиях неограниченного доступа кислорода новообразованные вторичные минеральные фазы хорошо раскристаллизованы. Этим они существенно отличаются от аморфных и скрытокристаллических новообразований, выпадающих в осадок на геохимических барьерах, развитых в основании золотых толщ, уложенных в золоотвалах. Уже на первом этапе взаимодействия фильтрата с природным водотоком потенциал его вредного воздействия на природные воды существенно падает за счет снижения в нем концентрации Ca, Ba, Ni, Sr, Pb, Al, V.



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 52,27          | 65,52          |
| Calcium   | 20 | K-series | 34,93          | 17,48          |
| Carbon    | 6  | K-series | 9,29           | 15,51          |
| Aluminium | 13 | K-series | 1,27           | 0,94           |
| Iron      | 26 | K-series | 0,79           | 0,28           |
| Lead      | 82 | M-series | 0,68           | 0,07           |
| Uranium   | 92 | M-series | 0,59           | 0,05           |
| Magnesium | 12 | K-series | 0,19           | 0,16           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

а



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Barium    | 56 | L-series | 50,82          | 14,22          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 25,82          | 62,00          |
| Sulfur    | 16 | K-series | 14,62          | 17,52          |
| Strontium | 38 | L-series | 2,71           | 1,19           |
| Lead      | 82 | M-series | 2,69           | 0,50           |
| Aluminium | 13 | K-series | 1,67           | 2,38           |
| Silicon   | 14 | K-series | 1,51           | 2,06           |
| Vanadium  | 23 | K-series | 0,18           | 0,13           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

б

**Рис. 4.17.** Химический состав новообразованных кристаллических форм кальцита (а) и барита (б). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

На втором этапе, воздействие техногенного фильтрата на природные водотоки обусловлено остаточной подвижностью водорастворимых загрязняющих веществ. Основные особенности миграционной активности токсичных ингредиентов, привнесенных фильтратом в природные воды р. Черемушка, хорошо проявляются на отрезке водотока вдоль ограждающей дамбы золоотвала. Для оценки уровня накопления загрязняющих веществ в воде реки достаточно эффективным является применение стандартной методики, в основе которой лежит сопоставление содержаний химических элементов в наблюдательных и фоновых пунктах.

Отбор гидрохимических проб из р. Черемушка выполнялся по пунктам наблюдения, расположенным по направлению движения водотока на расстоянии 50 м друг от друга. В каждом пункте наблюдения, параллельно с гидрохимическим опробованием, производилось опробование донных иловых отложений. Для отбора фоновых проб использовались пункты наблюдения, расположенные в 350 м выше по потоку от золоотвала. Результаты лабораторных



исследований гидрохимических проб и донных илов приведены в таблицах 4.5 и 4.6. Схема расположения точек отбора проб представлена на рисунке 4.18.

Установлено, что воды р. Черемушки в фоновом пункте наблюдения характеризуются нейтральной средой с показателем рН 7,26 – 7,61 ед. Содержание кальция составляет 17,32 – 17,52 мг/л, натрия 54,3 мг/л. Концентрация остальных элементов в фоновых пунктах отбора представлена в таблице 10.

Однако в полосе воздействия техногенного фильтрата на природный водоток между пунктами наблюдения ПЗ – П7, фиксируется изменение химического состава природной воды. Как видно из рисунков 4.18 – 4.20 область повышенной концентрации элементов совпадает с зоной разгрузки техногенного фильтрата в р. Черемушку. Здесь речные воды становятся слабощелочными с показателем рН от 8,3 до 9,1 ед. Содержание кальция увеличивается до 37,57 мг/л, натрия до 141 мг/л, магния до 9,53 мг/л, калия до 13,55 мг/л, стронция до 1,87 мг/л, бария до 0,36 мг/л, молибдена до 0,11 мг/л, меди до 0,0055 мг/л, цинка до 0,019 мг/л. Ниже по потоку от пункта П7 содержания элементов в воде постепенно снижаются до фоновых значений.

Таблица 4.5 Содержание элементов в поверхностных водах р. Черемушка

| Пункт наблюдения | Содержание в мг/л |      |       |       |       |      |       |        |        |        |
|------------------|-------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|--------|--------|--------|
|                  | рН,ед.            | Na   | Ca    | Sr    | K     | Mg   | Ba    | Mo     | Cu     | Zn     |
| П-1ф             | 7,61              | 54,3 | 17,32 | 0,13  | 6,64  | 7,11 | 0,14  | 0,007  | 0,0013 | 0,0012 |
| П-2ф             | 7,26              | 54,3 | 17,52 | 0,13  | 6,64  | 7,11 | 0,12  | 0,007  | 0,0013 | 0,0012 |
| П-3              | 9,1               | 141  | 33,29 | 1,87  | 12,20 | 9,53 | 0,3   | 0,011  | 0,0055 | 0,019  |
| П-4              | 8,3               | 133  | 37,05 | 1,29  | 13,55 | 9,43 | 0,34  | 0,0089 | 0,0052 | 0,014  |
| П-5              | 8,7               | 132  | 35,9  | 1,28  | 13,10 | 8,45 | 0,33  | 0,0089 | 0,0053 | 0,019  |
| П-6              | 8,8               | 70   | 37,57 | 1,3   | 12,19 | 8,98 | 0,36  | 0,0108 | 0,0056 | 0,014  |
| П-7              | 7,89              | 62,4 | 19,34 | 0,3   | 8,40  | 7,35 | 0,14  | 0,0073 | 0,0054 | 0,0095 |
| П-8              | 7,21              | 61,5 | 17,43 | 0,25  | 8,26  | 7,41 | 0,125 | 0,007  | 0,0045 | 0,009  |
| П-9              | 7,58              | 61,8 | 19,34 | 0,27  | 7,89  | 7,16 | 0,149 | 0,0075 | 0,0045 | 0,0113 |
| П-10             | 7,38              | 60,1 | 17,43 | 0,3   | 7,55  | 7,11 | 0,149 | 0,0064 | 0,004  | 0,0093 |
| П-11             | 7,31              | 63,1 | 18,32 | 0,29  | 7,38  | 7,23 | 0,131 | 0,0075 | 0,0044 | 0,0085 |
| П-12             | 7,18              | 62,1 | 18,11 | 0,3   | 7,93  | 7,21 | 0,125 | 0,0067 | 0,0039 | 0,0058 |
| П-13             | 7,67              | 57,9 | 17,65 | 0,29  | 7,53  | 7,15 | 0,131 | 0,0071 | 0,0039 | 0,0055 |
| П-14             | 7,24              | 57,9 | 17,21 | 0,27  | 6,61  | 7,32 | 0,147 | 0,0062 | 0,0037 | 0,0054 |
| П-15             | 7,24              | 57,9 | 17,21 | 0,278 | 7,1   | 7,38 | 0,14  | 0,0071 | 0,0037 | 0,005  |

П-1ф и П-2ф фоновые пункты наблюдения

Исследование химического состава донных илов показало наличие в них повышенных концентраций относительно фона для кальция в 5 раз, стронция в 2,21 раза, бария в 2,25 раза,

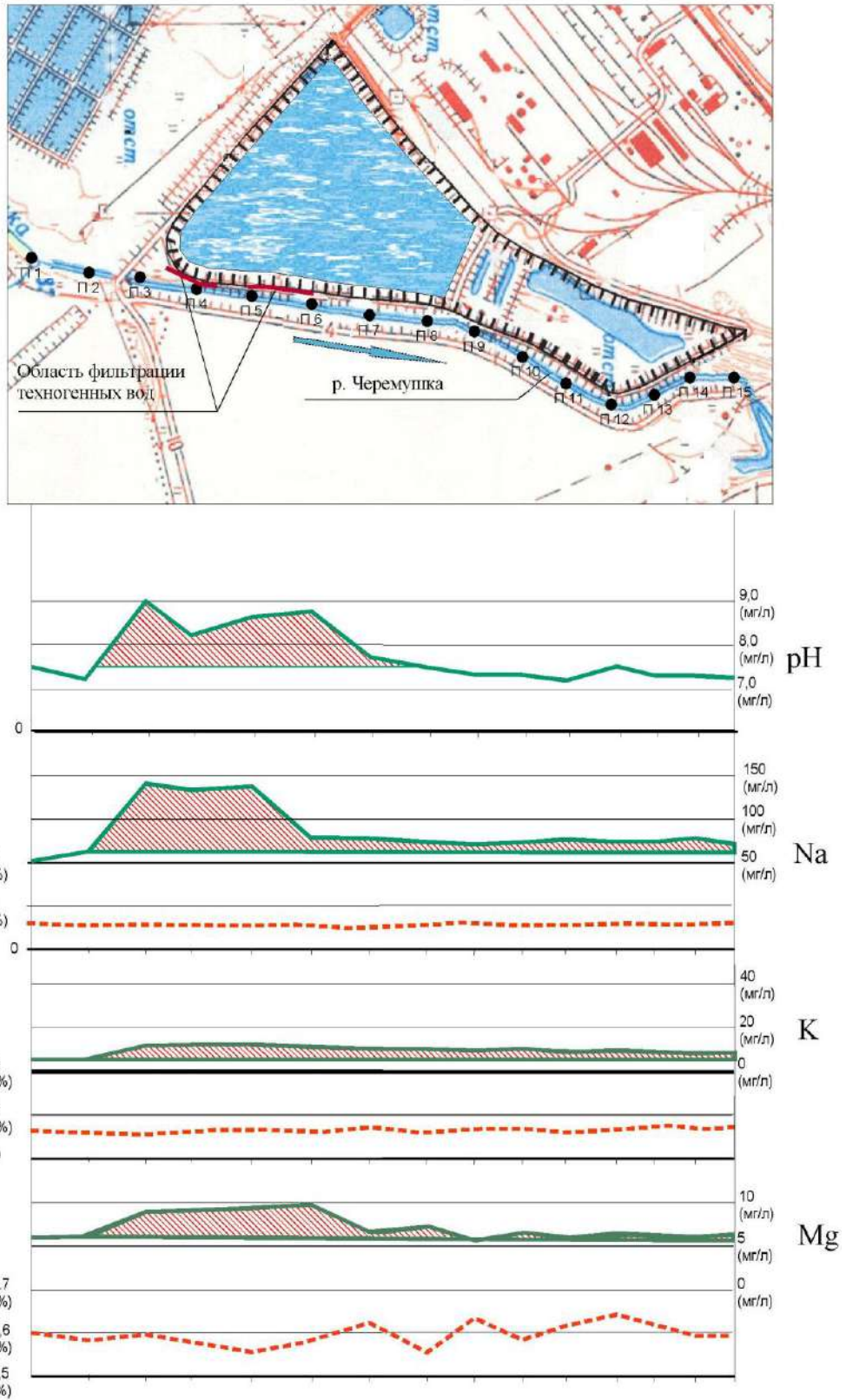
молибдена в 1,6 раз. Пространственно высокие содержания этих элементов в донных илах сопряжены с областью их максимальных концентраций в воде р. Черемушка. В этой связи можно полагать, что на втором этапе взаимодействия фильтрационных растворов с водами природных водотоков продолжается выпадение в осадок остаточных водорастворимых форм кальция, стронция, бария и молибдена (рис. 4.19, рис. 4.20). Отмеченная особенность обусловлена с одной стороны выпадением из растворов в осадок тонких новообразованных вторичных минеральных фаз кальцита и барита, с другой - сорбцией элементов глинистыми минералами донных отложений. Элементы, входящие в вышеперечисленную группу, при попадании в природную среду вряд ли способны оказывать заметное негативное воздействие на речные водные объекты.

Таблица 4.6 Содержание элементов в донных илах р. Черемушка

| Пункт наблюдения | Содержание в мг/л |       |      |       |       |      |         |        |        |
|------------------|-------------------|-------|------|-------|-------|------|---------|--------|--------|
|                  | Ca                | Na    | K    | Sr    | Ba    | Mg   | Mo      | Cu     | Zn     |
| П-1ф             | 1,77              | 0,576 | 0,36 | 0,032 | 0,052 | 0,55 | 0,0002  | 0,008  | 0,031  |
| П-2ф             | 1,96              | 0,53  | 0,37 | 0,031 | 0,051 | 0,51 | 0,0002  | 0,008  | 0,029  |
| П-3              | 4,5               | 0,511 | 0,33 | 0,034 | 0,061 | 0,58 | 0,00022 | 0,0079 | 0,032  |
| П-4              | 4,4               | 0,515 | 0,35 | 0,082 | 0,062 | 0,56 | 0,00023 | 0,0078 | 0,03   |
| П-5              | 5,4               | 0,495 | 0,36 | 0,071 | 0,065 | 0,54 | 0,00023 | 0,008  | 0,032  |
| П-6              | 4,6               | 0,52  | 0,31 | 0,084 | 0,061 | 0,56 | 0,00025 | 0,0076 | 0,03   |
| П-7              | 5,8               | 0,42  | 0,38 | 0,078 | 0,05  | 0,61 | 0,00019 | 0,008  | 0,03   |
| П-8              | 2,6               | 0,46  | 0,33 | 0,041 | 0,054 | 0,54 | 0,0002  | 0,008  | 0,03   |
| П-9              | 2,2               | 0,57  | 0,36 | 0,037 | 0,052 | 0,63 | 0,00021 | 0,0081 | 0,027  |
| П-10             | 2,4               | 0,513 | 0,31 | 0,034 | 0,055 | 0,56 | 0,00018 | 0,0077 | 0,03   |
| П-11             | 2,7               | 0,512 | 0,32 | 0,038 | 0,051 | 0,61 | 0,00019 | 0,0074 | 0,027  |
| П-12             | 3,6               | 0,56  | 0,33 | 0,035 | 0,056 | 0,64 | 0,0002  | 0,0082 | 0,03   |
| П-13             | 3,1               | 0,54  | 0,31 | 0,031 | 0,049 | 0,59 | 0,0002  | 0,0082 | 0,0271 |
| П-14             | 2,2               | 0,58  | 0,33 | 0,036 | 0,051 | 0,58 | 0,00021 | 0,0081 | 0,028  |
| П-15             | 2,0               | 0,56  | 0,35 | 0,036 | 0,053 | 0,56 | 0,0002  | 0,0079 | 0,027  |

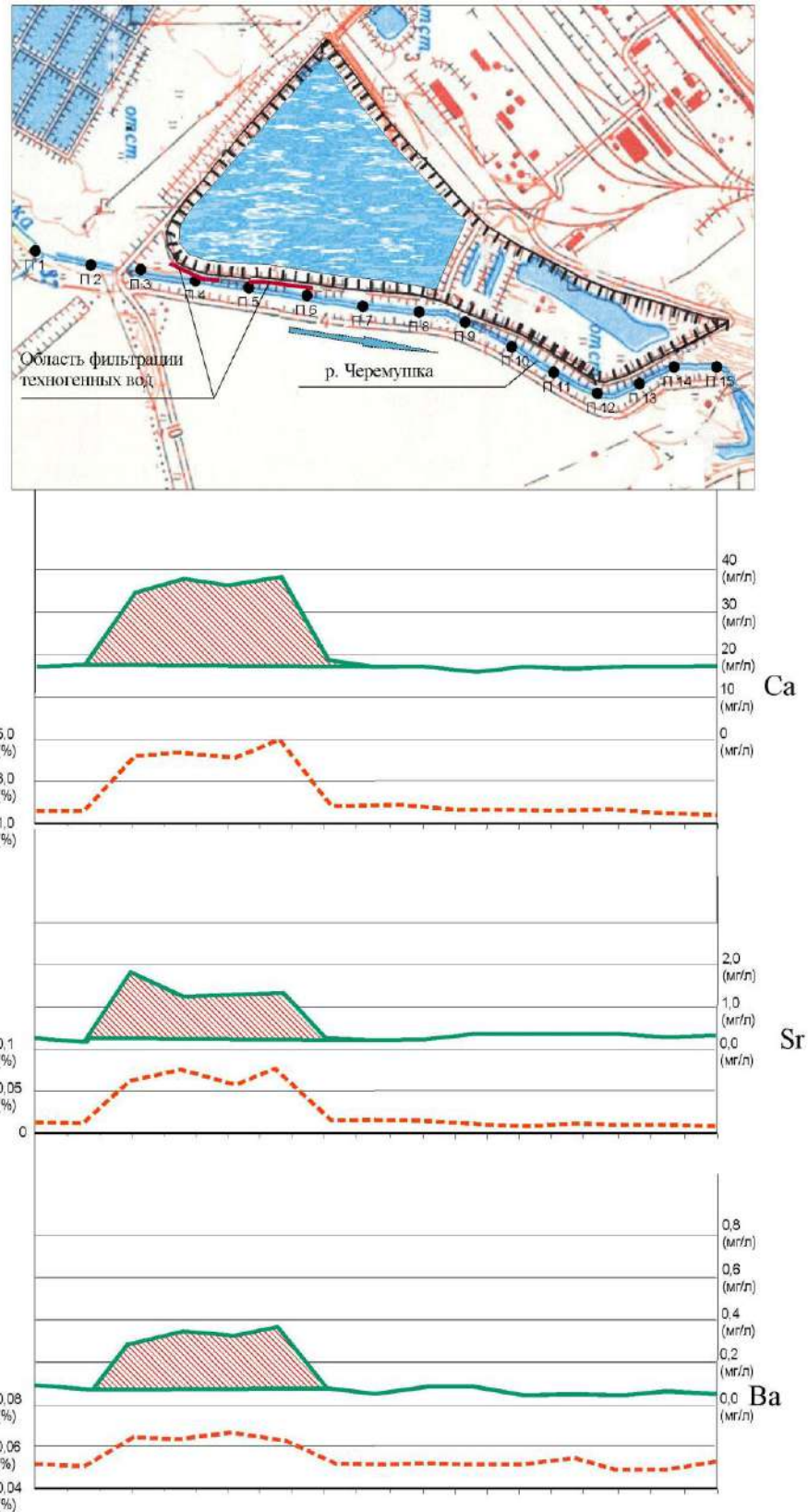
П-1ф и П-2ф фоновые пункты наблюдения

Содержание в донных илах натрия на уровне 0,58 %, калия 0,38 %, магния 0,64 %, цинка 0,032 % и меди 0,0082 % свидетельствует о незначительном отличии их от фоновых показателей. Более того эти элементы равномерно распределены в донных илах на протяжении всего водотока. Как видим (рис. 4.18 и рис. 4.20), сорбция натрия, калия, магния, меди и цинка в донных илах не происходит. Эти элементы, в составе техногенных потоков, попадая в природные водные объекты, способны вместе с речными водами транспортироваться на значительные расстояния от источников техногенного воздействия.



**Рис. 4.18.** Распределение содержаний Na, K, Mg в поверхностных водах и донных илах р. Черемушка.

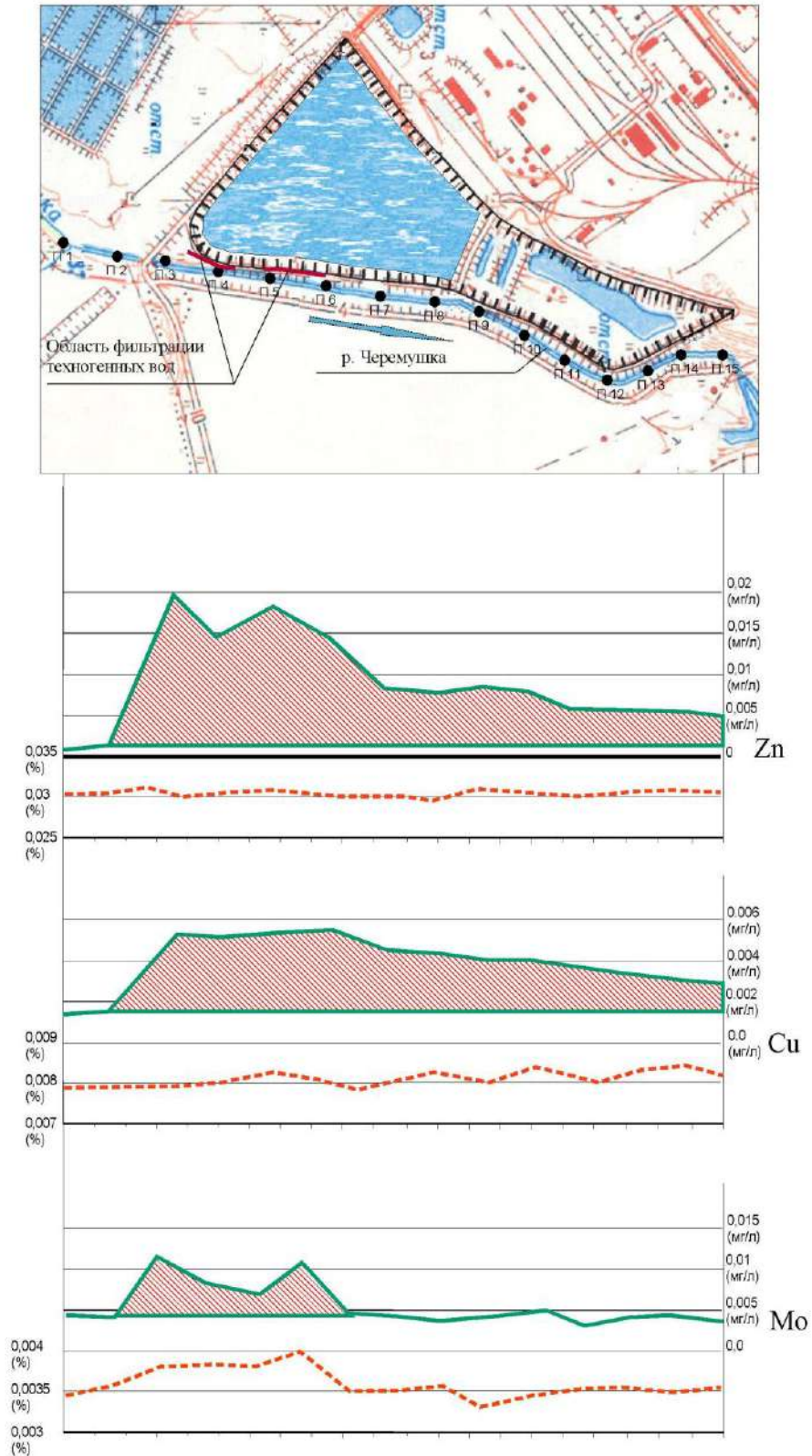
- концентрация элементов в воде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- П1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.



**Рис. 4.19.** Распределение содержаний Ca, Sr, Ba в поверхностных водах и донных илах р. Черемушка.

- концентрация элементов в воде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- П1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.





**Рис. 4.20.** Распределение содержаний Zn, Cu, Mo в поверхностных водах и донных илах р. Черемушка.

- концентрация элементов в воде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- П1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.

### 4.3. Формирование фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ золотоизвлекающих фабрик и воздействие его на природные водотоки

#### 4.3.1. Состав и формирование фильтрата

Анионный состав фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ ЗИФ характеризуется высоким содержанием сульфатов от 375 до 1410 мг/л. Концентрация гидрокарбонатов изменяется от 15 до 181 мг/л, хлоридов не превышает 1,75 мг/л. Среди катионов преобладают кальций и магний, максимальное содержание которых составляет 370 мг/л и 66,53 мг/л соответственно. Концентрация железа незначительна от 0,53 до 68,17 мг/л. Воды минерализованы и имеют кислый показатель pH от 3,8 до 4,3 ед. Сведения о химическом составе фильтрата отражены в таблице 4.7.

Таблица 4.7. Химический состав фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ ЗИФ (мг/л)

| Наименование вещества | Хвостохранилища |                 |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
|                       | Советская ЗИФ   | Артемовская ЗИФ |
| pH ед.                | 3,8             | 4,3             |
| Минерализация, г/л    | 2,01            | 0,76            |
| $\text{HCO}_3^-$      | 15,0            | 181,00          |
| $\text{Cl}^-$         | 0,90            | 1,75            |
| $\text{SO}_4^-$       | 1410            | 375,0           |
| $\text{Ca}^{2+}$      | 370,18          | 174,0           |
| $\text{Mg}^{2+}$      | 66,53           | 22,00           |
| $\text{Fe}^{2+}$      | 68,17           | 0,53            |
| $\text{Na}^+$         | 75,00           | 10,5            |

Рассчитанные по формуле Курлова химические показатели водной среды приведены в таблице 4.8. Установленные параметры указывают на сульфатно-кальциевый, солоноватый или пресный тип фильтрационного раствора. По особенностям химического состава раствор фильтрата сопоставим с водой техногенного водоносного горизонта, залегающего в хвостохранилищах. Между тем по отдельным ингредиентам отмечается ряд различий. Содержание сульфатов, кальция и магния в фильтрате несколько ниже, чем в техногенном водоносном горизонте. Также неоднозначно поведение железа. Его присутствие в воде техногенного водоносного горизонта хвостохранилища Советской ЗИФ весьма значительное, достигает 124,34 мг/л, а в фильтрате уменьшается до 68,13 мг/л. В техногенных водах хвостохранилища Артемовской ЗИФ концентрация железа 5,94 мг/л, в фильтрате 0,53 мг/л.



Таблица 4.8. Классификация фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ по гидрохимическому составу

|                                       |        |                                                                    |        |
|---------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------|--------|
| Хвостохранилище<br>Советской ЗИФ      | М 2,01 | SO <sub>4</sub> 99                                                 | pH 3,8 |
|                                       |        | Ca 62 [Mg 18 Na 11Fe 8]<br>вода сульфатная кальциевая, солоноватая |        |
| Хвостохранилище<br>Артемовской<br>ЗИФ | М 0,76 | SO <sub>4</sub> 72 [HCO <sub>3</sub> 27]                           | pH 4,3 |
|                                       |        | Ca 79 [Mg 17 Na 4]<br>вода сульфатная кальциевая, пресная          |        |

Перечень присутствующих в фильтрате микрокомпонентов и их содержание отражены в таблице 4.9. Дренаж из подошвы дамбы хвостохранилища Советской ЗИФ характеризуется высокими концентрациями мышьяка 21,4 мг/л, марганца 19,39 мг/л, цинка 3,26 мг/л, никеля 1,86 мг/л, кобальта 1,21 мг/л, меди 0,51 мг/л, титана 0,26 мг/л. В интервале концентраций 0,01 – 0,1 мг/л присутствует барий, свинец. В пределах от 0,001 до 0,01 мг/л содержатся кадмий, хром, ванадий. В фильтрате из хвостохранилища Артемовской ЗИФ доминируют марганец 2,5 мг/л. В интервале концентраций 0,01 – 0,1 мг/л установлены мышьяк, барий, хром, медь, свинец, титан, цинк. Содержание кобальта, никеля, ванадия, молибдена менее 0,01 мг/л.

Таблица 4.9. Коэффициент геохимической подвижности ( $K_p$ ) элементов для фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ

| Элемент        | Советская ЗИФ |              |       | Элемент | Артемовская ЗИФ |              |       |
|----------------|---------------|--------------|-------|---------|-----------------|--------------|-------|
|                | $n_x$ , %     | $m_x$ , мг/л | $K_p$ |         | $n_x$ , %       | $m_x$ , мг/л | $K_p$ |
| As             | 1,5           | 21,4         | 0,71  | As      | 0,065           | 0,036        | 0,1   |
| Ba             | 0,052         | 0,023        | 0,02  | Ba      | 0,052           | 0,0271       | 0,071 |
| Cd             | 0,0008        | 0,008        | 0,49  | Cd      | 0,0001          | 0,00022      | 0,29  |
| Co             | 0,036         | 1,21         | 1,67  | Co      | 0,004           | 0,0035       | 0,12  |
| Cr             | 0,0029        | 0,003        | 0,05  | Cr      | 0,033           | 0,006        | 0,024 |
| Cu             | 0,041         | 0,51         | 0,62  | Cu      | 0,44            | 0,0015       | 0,001 |
| Mn             | 0,46          | 19,39        | 2,09  | Mn      | 0,49            | 2,55         | 0,68  |
| Mo             | 0,00047       | 0,00001      | 0,001 | Mo      | 0,001           | 0,00014      | 0,018 |
| Ni             | 0,022         | 1,86         | 4,2   | Ni      | 0,0036          | 0,0054       | 0,19  |
| Pb             | 0,02          | 0,011        | 0,03  | Pb      | 0,012           | 0,0023       | 0,025 |
| Ti             | 0,49          | 0,26         | 0,03  | Ti      | 0,093           | 0,038        | 0,054 |
| V              | 0,0049        | 0,0018       | 0,02  | V       | 0,0061          | 0,0031       | 0,067 |
| Zn             | 0,27          | 3,26         | 0,61  | Zn      | 0,05            | 0,029        | 0,11  |
| Al             | 5             | 0,053        | 0,001 | Al      | 4,8             | 0,07         | 0,002 |
| Ca             | 0,74          | 370          | 24,9  | Ca      | 22,33           | 174          | 1,03  |
| Fe             | 11            | 68,17        | 0,31  | Fe      | 23,3            | 0,53         | 0,003 |
| Mg             | 0,31          | 66,53        | 10,67 | Mg      | 4,2             | 22           | 0,69  |
| Na             | 0,8           | 75           | 4,66  | Na      | 0,7             | 10,3         | 1,94  |
| Мин-ия,<br>г/л |               | 2,01         |       |         |                 | 0,76         |       |

Геохимическая подвижность микрокомпонентов в фильтрационном растворе, выраженная через показатели коэффициента  $K_n$ , отражена в таблице 4.9. Согласно числовым значениям  $K_n$  ряд миграционной активности микрокомпонентов в растворе техногенного фильтрата выглядит следующим образом:

- высокоподвижные: кальций, магний;
- подвижные: натрий, марганец, никель, кобальт;
- слабоподвижные: цинк, кадмий, медь, мышьяк, железо;
- инертные: хром, барий, титан, свинец, ванадий.

Параметры миграционной активности микрокомпонентов в растворе фильтрата, сопоставимы с показателями высокоподвижных и подвижных групп элементов из техногенного водоносного горизонта (табл. 4.10). В группах слабоподвижных и инертных существуют отличия. В фильтрате из хвостохранилища Советской ЗИФ потеря показателей миграционной активности наиболее существенно проявляется в группе слабоподвижных. Так Cr, Ba, Ti, Pb, V из слабоподвижных элементов техногенного водоносного горизонта, в фильтрационном дренаже перешли в категорию инертных. В категории слабоподвижных сохранились только Zn, Cd, Cu, As, Fe. В фильтрате из хвостохранилища Артемовской ЗИФ в инертные элементы из слабоподвижных перешли Ba, V, Ti, Pb, Cr, Mo, Fe. В группе слабоподвижных сохранились Mg, Mn, Cd, Ni, Co, Zn, As. Динамика изменения миграционной активности ингредиентов в системе "техногенный водоносный горизонт - фильтрат техногенных вод" в хвостохранилищах Советской ЗИФ и Артемовской ЗИФ приведена на рисунках 4.21 и 4.22.

Установленная тенденция падения  $K_n$  элементов напрямую связана с уменьшением показателя кислотности водной среды фильтрата. Данная особенность поведения элементов была отмечена еще С.С. Смирновым (1955) при изучении зон окисления сульфидных месторождений установлено, что чем выше кислотность вод, омывающих зону окисления, тем выше способность этих вод к выщелачиванию материала. Напротив, резкое снижение кислотности вод приводит к осаждению веществ и появлению вторичных минералов. Возникновение новых минералов связывается со многими факторами, главными из которых являются: резкое падение влаги и пересыщение растворов, коагуляция коллоидных растворов, а также осаждение на геохимических барьерах, особенно при резкой смене показателя pH.

Первый механизм реализуется в условиях преобладания испарения над увлажнением. Падение влаги приводит к кристаллизации минералов из капиллярных растворов, поднимающихся к дневной поверхности зоны окисления. Обычно выражается в появлении идиоморфных кристалликов водорастворимых солей, главным образом,

сульфатов. Процесс формирования вторичных минералов на геохимических барьерах отличается массовым зарождением кристаллических форм и образованием тонкозернистой смеси минеральных агрегатов. Коагуляция коллоидных растворов приводит к появлению колломорфных и глобулярных новообразованных фаз вторичных минералов. Согласно существующим представлениям [185], практически все вторичные минеральные выделения способны сорбировать из растворов большое количество различных элементов, порой не свойственных химическому составу минерала сорбента. Механизмы сорбции практически никогда не приводят к возникновению новых минеральных видов, однако способны формировать вторичную геохимическую зональность в зонах окисления сульфидных месторождений.

В лежалых хвостах ЗИФ роль вторичного минералообразования в сорбции тяжелых металлов и других ингредиентов также отчетливо проявлена. Новообразованные вторичные минералы представлены сульфатами, оксидами и гидроксидами, появление которых, в большей мере, приурочено к основанию техногенных массивов лежалых хвостов.

Таблица 4.10. Коэффициент геохимической подвижности ( $K_p$ ) элементов для техногенного водоносного горизонта из хвостохранилищ

| Элемент        | Советская ЗИФ |              |        | Элемент | Артемовская ЗИФ |              |        |
|----------------|---------------|--------------|--------|---------|-----------------|--------------|--------|
|                | $n_x$ , %     | $m_x$ , мг/л | $K_p$  |         | $n_x$ , %       | $m_x$ , мг/л | $K_p$  |
| As             | 0,8           | 413          | 16,93  | As      | 0,07            | 0,095        | 0,12   |
| Ba             | 0,02          | 0,08         | 0,13   | Ba      | 0,054           | 0,062        | 0,11   |
| Cd             | 0,0003        | 0,012        | 1,31   | Cd      | 0,001           | 0,0072       | 0,66   |
| Co             | 0,011         | 3,76         | 11,21  | Co      | 0,0059          | 0,0088       | 0,14   |
| Cr             | 0,0041        | 0,0126       | 0,1    | Cr      | 0,0039          | 0,0086       | 0,21   |
| Cu             | 0,022         | 0,74         | 1,1    | Cu      | 0,267           | 0,0013       | 0,0004 |
| Mn             | 0,057         | 35,53        | 20,34  | Mn      | 0,38            | 2,86         | 0,69   |
| Ni             | 0,014         | 5,74         | 13,45  | Ni      | 0,0012          | 0,0072       | 0,55   |
| Pb             | 0,011         | 0,036        | 0,1    | Pb      | 0,0089          | 0,062        | 0,64   |
| Ti             | 0,0608        | 0,41         | 0,22   | Ti      | 0,043           | 0,081        | 0,17   |
| V              | 0,0044        | 0,017        | 0,12   | V       | 0,0032          | 0,0086       | 0,5    |
| Zn             | 0,036         | 6,76         | 6,16   | Zn      | 0,0255          | 0,035        | 0,13   |
| Al             | 4,2           | 0,056        | 0,0004 | Al      | 6,33            | 0,09         | 0,001  |
| Ca             | 0,52          | 498,06       | 31,4   | Ca      | 16,33           | 243,5        | 1,37   |
| Fe             | 9,06          | 124,34       | 0,45   | Fe      | 8,3             | 5,94         | 0,1    |
| Mg             | 0,34          | 127          | 12,25  | Mg      | 5,03            | 39,1         | 0,71   |
| Na             | 0,3           | 127,51       | 13,9   | Na      | 0,61            | 19,23        | 2,89   |
| Мин-ия,<br>г/л |               | 3,05         |        |         |                 | 1,09         |        |

| Техногенный фильтрат                  |                                |       |      |           |      |      |                           |      |      |                                    |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------|------|------|---------------------------|------|------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Химический состав воды                | M 2,01 Ca 6,2 Mg 18 Na 11 Fe 8 |       |      |           |      |      | SO <sub>4</sub> 99 pH 3,8 |      |      | Сульфатная кальциевая, соленоватая |      |      |      |      |      |
|                                       | Высоко подвижные               |       |      | Полвижные |      |      | Слабо подвижные           |      |      | Инертные                           |      |      |      |      |      |
| Миграционная активность               | Ca                             |       |      | Mg        |      |      | Na                        |      |      | Ba                                 |      |      |      |      |      |
|                                       | 24,9                           | 10,67 | 4,66 | 4,2       | 2,09 | 1,67 | 0,71                      | 0,62 | 0,61 | 0,49                               | 0,31 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Элементы                              | Ca                             | Mg    | Na   | Ni        | Mn   | Co   | As                        | Cu   | Zn   | Cd                                 | Fe   | Ti   | Pb   | V    | Ba   |
|                                       | 24,9                           | 10,67 | 4,66 | 4,2       | 2,09 | 1,67 | 0,71                      | 0,62 | 0,61 | 0,49                               | 0,31 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Коэффициент геохимической подвижности | Ca                             |       |      | Mg        |      |      | Na                        |      |      | Ba                                 |      |      |      |      |      |
|                                       | 24,9                           | 10,67 | 4,66 | 4,2       | 2,09 | 1,67 | 0,71                      | 0,62 | 0,61 | 0,49                               | 0,31 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |

| Техногенный водоносный горизонт       |                                |       |       |      |       |       |                           |      |     |                                |      |      |      |      |     |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|---------------------------|------|-----|--------------------------------|------|------|------|------|-----|
| Химический состав воды                | M 3,05 Ca 55 Mg 23 Na 12 Fe 10 |       |       |      |       |       | SO <sub>4</sub> 98 pH 2,8 |      |     | Сульфатная кальциевая, соленая |      |      |      |      |     |
|                                       | Высоко подвижные               |       |       |      |       |       | Полвижные                 |      |     | Слабоподвижные                 |      |      |      |      |     |
| Миграционная активность               | Ca                             |       |       | Mn   |       |       | As                        |      |     | Ba                             |      |      |      |      |     |
|                                       | 31,4                           | 20,34 | 16,93 | 13,9 | 13,45 | 12,25 | 11,21                     | 6,16 | 1,3 | 1,1                            | 0,45 | 0,22 | 0,13 | 0,12 | 0,1 |
| Элементы                              | Ca                             | Mn    | As    | Na   | Ni    | Mg    | Co                        | Zn   | Cd  | Cu                             | Fe   | Ti   | Ba   | V    | Pb  |
|                                       | 31,4                           | 20,34 | 16,93 | 13,9 | 13,45 | 12,25 | 11,21                     | 6,16 | 1,3 | 1,1                            | 0,45 | 0,22 | 0,13 | 0,12 | 0,1 |
| Коэффициент геохимической подвижности | Ca                             |       |       | Mn   |       |       | As                        |      |     | Ba                             |      |      |      |      |     |
|                                       | 31,4                           | 20,34 | 16,93 | 13,9 | 13,45 | 12,25 | 11,21                     | 6,16 | 1,3 | 1,1                            | 0,45 | 0,22 | 0,13 | 0,12 | 0,1 |

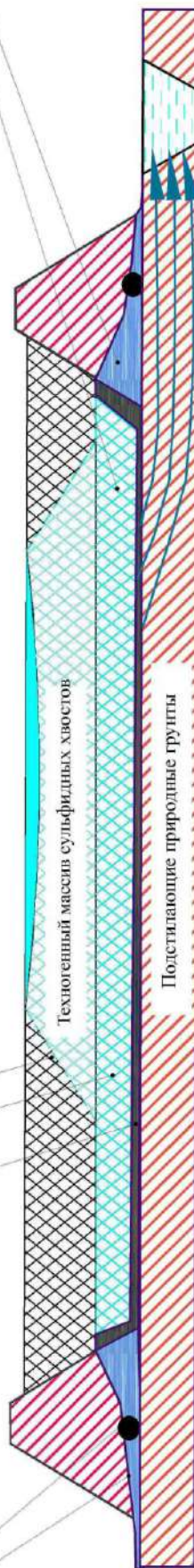
Верхний горизонт массива сульфидных хвостов

Нижний горизонт массива сульфидных хвостов

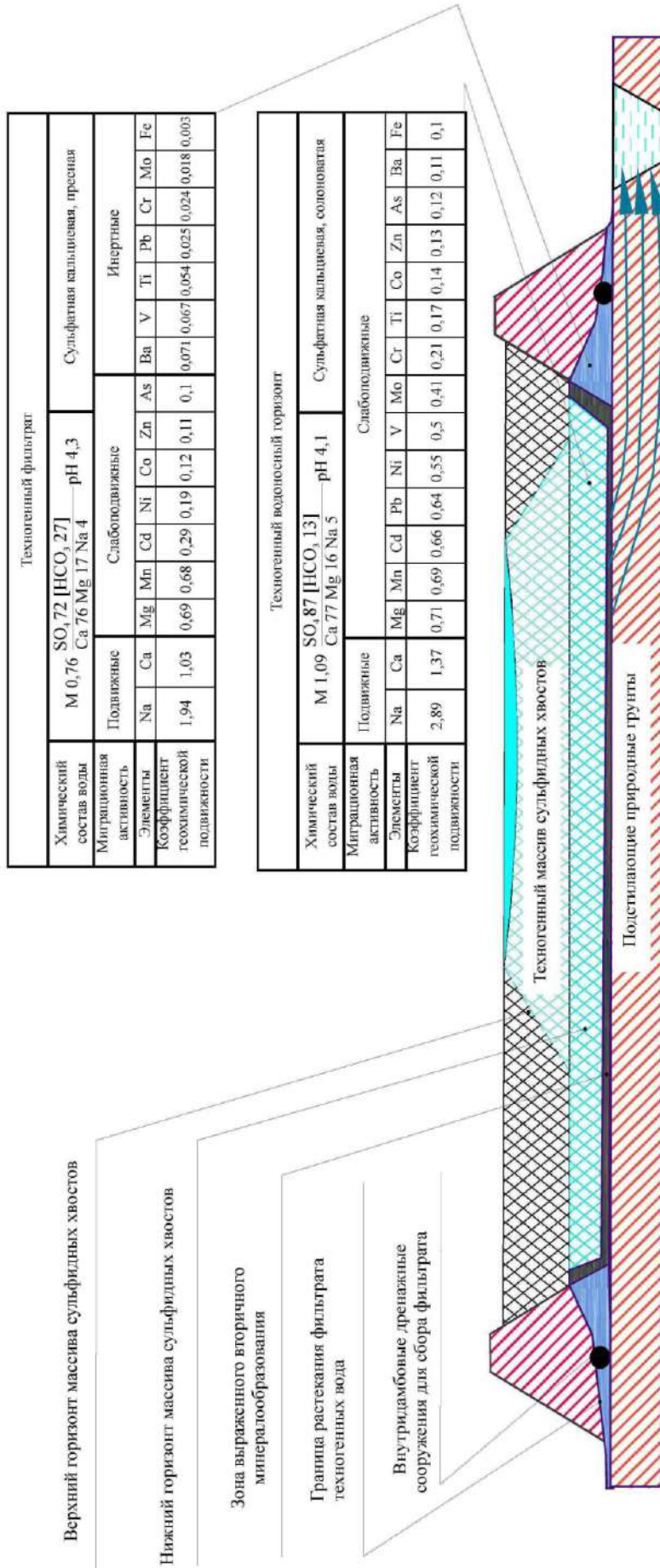
Зона выраженного вторичного минералообразования

Граница растекания фильтрата техногенных вод

Внутридамбовые дренажные сооружения для сбора фильтрата



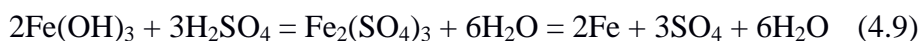
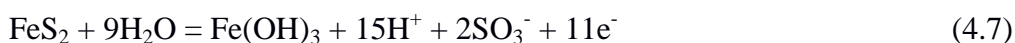
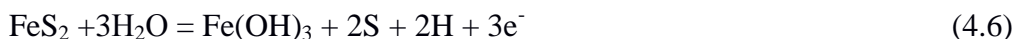
**Рис. 4.21.** Химический состав техногенных вод, показатели геохимической подвижности и миграционной активности водорастворимых элементов в хвостохранилище Советской ЗИФ.



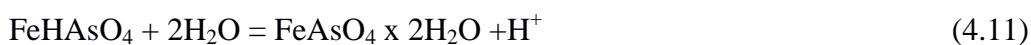
**Рис. 4.22.** Химический состав техногенных вод, показатели геохимической подвижности и миграционной активности водорастворимых элементов в хвостохранилище Артемовской ЗИФ.



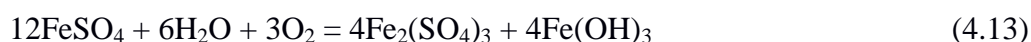
Отмеченная специфика формирования вторичных минералов объясняется сульфатным и гидросульфатным составом водной среды техногенного водоносного горизонта, циркулирующего в придонной части хвостохранилища. Последовательность образования сульфосолей и серной кислоты в условиях изолированности от атмосферного кислорода и осадков описана Д.В. Макаровым для техногенных массивов хвостов обогатительной фабрики в пос. Африканда Кольского полуострова. Например, процесс окисления пирита происходит по схеме:



Аналогично протекают процессы окисления пирротина, арсенопирита и других сульфидов, которые в конечном итоге создают сульфатные и гидросульфатные комплексы металлов типа  $\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{MeSO}_4$  и  $\text{MeHSO}_4$ . Согласно экспериментальным данным Л.К. Яхонтовой и др. [206, 207, 208, 209] в кислых растворах ( $\text{pH} < 3$ ) зон окисления сульфидных месторождений металлы могут находиться именно в этой форме. С увеличением показателя pH и уменьшением концентрации сульфат-иона, ионные формы металлов начинают преобладать над сульфатными и гидросульфатными комплексами, что, в конечном итоге, ведет к их разрушению и осаждению сульфатов, арсенатов и сульфоарсенатов железа по реакциям:



Кроме того, в слабокислых растворах, образовавшийся неустойчивый закисный сульфат способен переходить в окисную форму, с выделением аморфной и тонкокристаллической железистой минеральной фазы по следующей схеме:



Необходимо отметить, что при активном взаимодействии пирита и пирротина с сульфатами, разрушение сульфидных минералов может завершаться выпадением самородной серы:





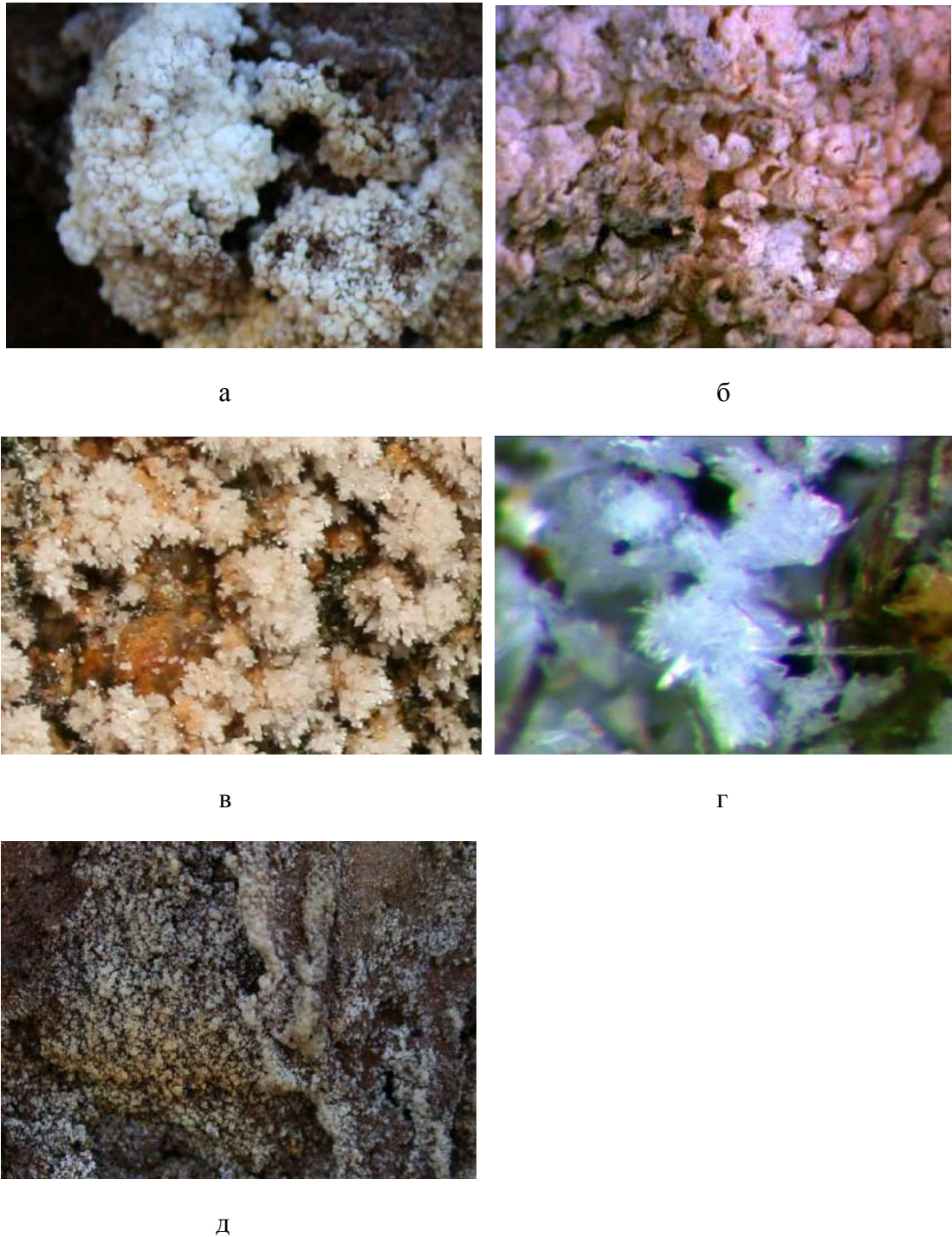
А при воздействии серной кислоты на сульфиды образуются не только сульфаты, но и сероводород:



В разделе 2.2 отмечено, что сероводород широко развит в техногенных осадках, залегающих над кровлей нижнего горизонта лежалых хвостов Советской и Артемовской ЗИФ. Здесь газ накапливается в капиллярных камерах и впоследствии формирует заполненные газом идеальные сферические полости размером от нескольких миллиметров до первых сантиметров. Элементарная сера также масштабно развита в нижнем горизонте массива лежалых хвостов, где она принимает непосредственное участие в цементации обломков литологических и минеральных образований.

Идентифицированные в лежалых хвостах вторичные фазы позволяют сделать вывод о том, что процессы преобразования сульфатных и гидросульфатных растворов в техногенном водоносном горизонте хвостохранилищ сопоставимы с процессами, происходящими в зонах окисления сульфидных месторождений. Присутствие в основании массива лежалых хвостов вторичных минералов свидетельствует о наличии здесь как минимум двух геохимических барьеров. Первый – щелочной или нейтрализационный, где происходит отложение сульфоарсенатов железа, аморфного железа, гетита, а также гипса, барита и самородной серы. Второй - испарительный, где осаждаются легкорастворимые сульфаты железа и магния - мелантерит, эпсомит, роценит.

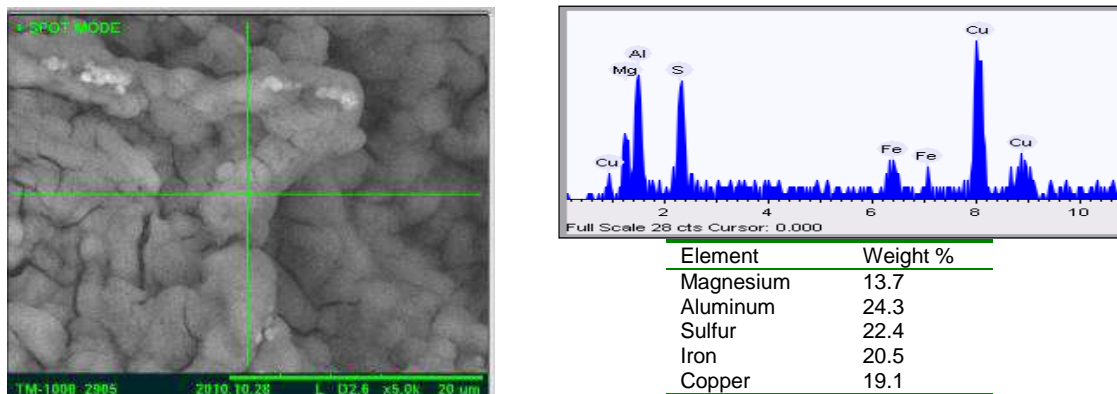
Достаточно явно выцветы сульфатов проявлены на хвостохранилище Артемовской ЗИФ (рис.4.23). Водорастворимые сульфаты, как правило, встречаются на стенках карьерных выемок либо шурфов, вскрывающих горизонты обогащенных сульфидами лежалых хвостов. Малая мощность техногенных отложений (не более 5 метров) и насыщенность горными выработками обеспечивают доступ атмосферного воздуха к нижнему горизонту лежалых хвостов, в пределах которого интенсивно проявлены вторичные изменения сульфидной минерализации. При испарении поровых растворов на стенках горных выработок выкристаллизовываются сульфатные выцветы, представленные минералами группы мелантерита (рис. 4.23 а, б) и эпсомита (рис. 4.23 в).



**Рис. 4.23.** Сульфатные высолы в лежалых хвостах. Биноклярный микроскоп, отраженный свет (МБС-10).

**а** – аморфные высолы мелантерита на стенках шурфа в хвостохранилище Артемовской ЗИФ. Увел. 32,4х; **б** – почковидные, колломорфные формы мелантерита в хвостохранилище Артемовской ЗИФ. Увел. 56,9<sup>х</sup>; **в** – микрокристаллические дендритовидные формы роценита в хвостохранилище Артемовской ЗИФ. Увел. 32,4х; **г** – радиально-лучистые формы роценита в хвостохранилище Советской ЗИФ. Увел. 56,9х; **д** – землистые и порошковатые выделения эпсомита хвостохранилище в Советской. ЗИФ Увел. 32,4х.

На хвостохранилище Советской ЗИФ окисленные сульфиды находятся довольно глубоко (свыше 10 метров), поэтому мелантерит проявляется только на поверхности осушенных образцов и проб. Обычно для минерала характерны выделения в виде землистых агрегатов и натечных форм светло-зеленого или голубовато-серого цвета (рис.4.23 д). При длительном хранении на воздухе мелантерит теряет воду и замещается роценитом, который образует радиально-лучистые агрегаты, состоящие из тонких голубоватых кристалликов (рис 4.23 г). В составе мелантерита помимо железа 20,5 % и серы 22,4 % содержится большое количество алюминия 24,3 %, меди 19,1 % и магния 13,7 % (рис 4.24). Эпсомит, в отличие от мелантерита, встречается в виде белых порошковатых корочек. В его составе доминирует магний, при этом он практически не содержит примесей других металлов.



**Рис. 4.24.** Химический состав почковидных высолов мелантерита. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Вторичные минеральные фазы железа и сульфоарсенатов железа в большей мере развиты в придонной части массивов лежалых хвостов. Морфологические особенности минеральных выделений свидетельствуют о ведущей роли коллоидных растворов в их происхождении.

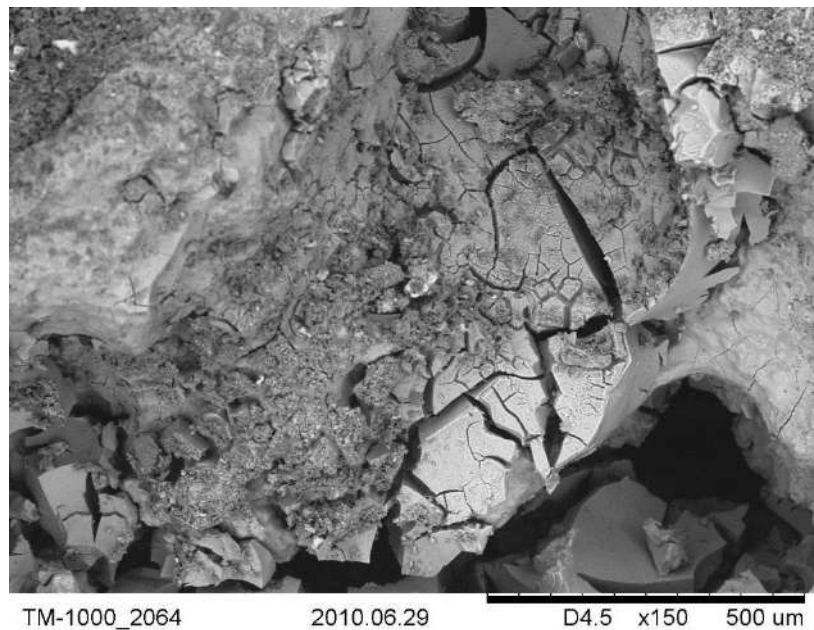
На рисунке 4.25 отражен процесс заполнения пустот и полостей колломорфными натечными вторичными минеральными новообразованиями. Медленно мигрирующие коллоидные растворы, достигая пустот, сначала обволакивают их стенки, а затем, теряя испаряющуюся в полое пространство воду (дисперсионную среду), густеют и выпадают в осадок в виде аморфной либо микрокристаллической массы.

В зависимости от количества потерянной воды и степени пересыщения исходного раствора, поверхность минерального вещества покрывается трещинами усыхания (рис.

4.26 а) либо растрескивается на блоки, края которых отличаются специфическим раковистым изломом (рис. 4.26 б).



а

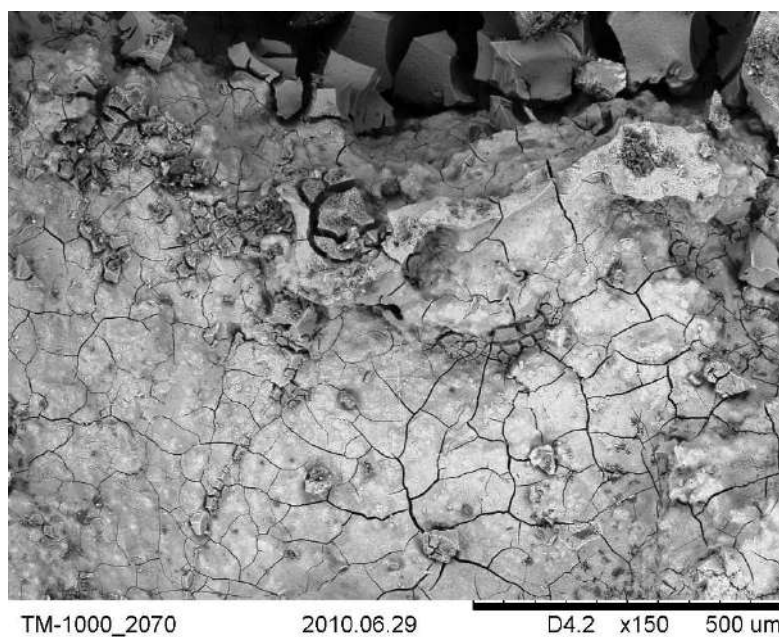


б

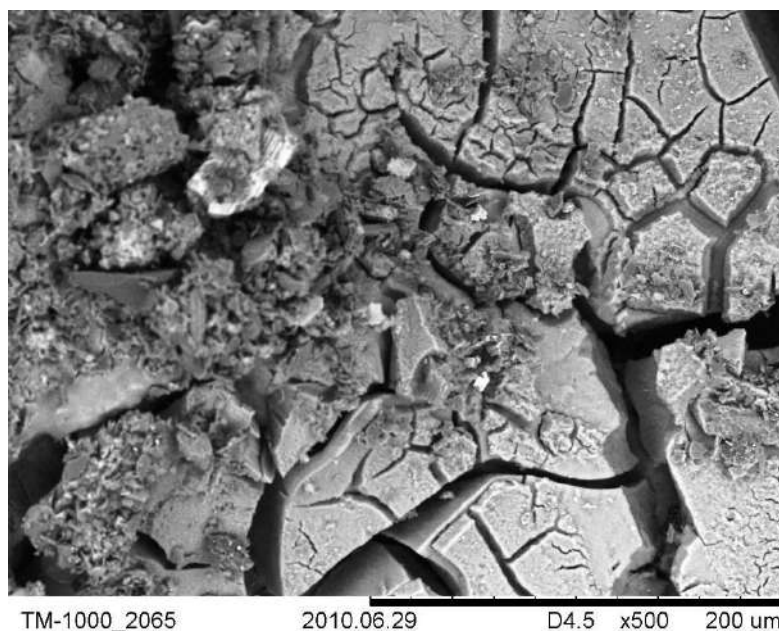
**Рис. 4.25.** Натечные коллоидные выделения сульфоарсенатов железа, заполнивших пустоты в нижних горизонтах осадочных толщ лежалых хвостов. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

а – общий вид; б – увеличенный фрагмент.





а



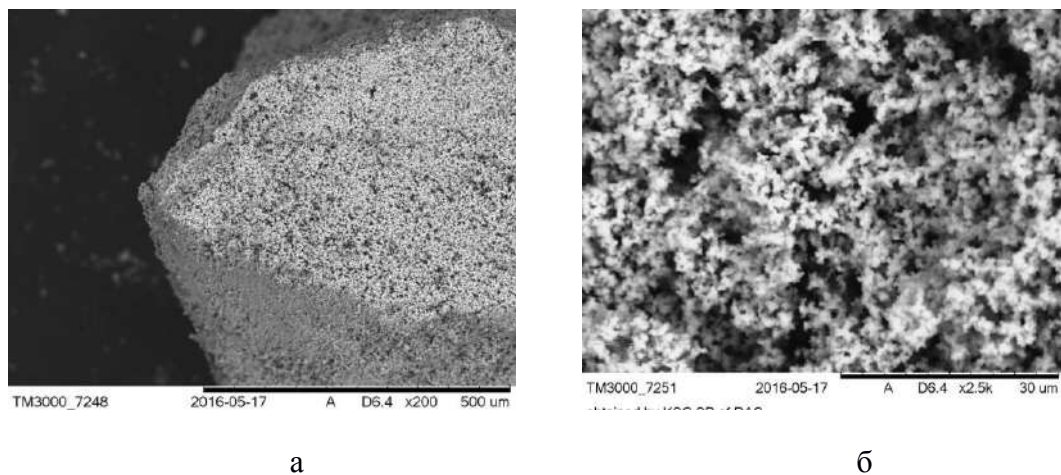
б

**Рис. 4.26.** Морфология сульфоарсенатов железа, образовавшихся в результате отложения минеральных масс при коагуляции коллоидных растворов. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

**а** – трещины усыхания поверхности; **б** – растрескивание на микроблоки.

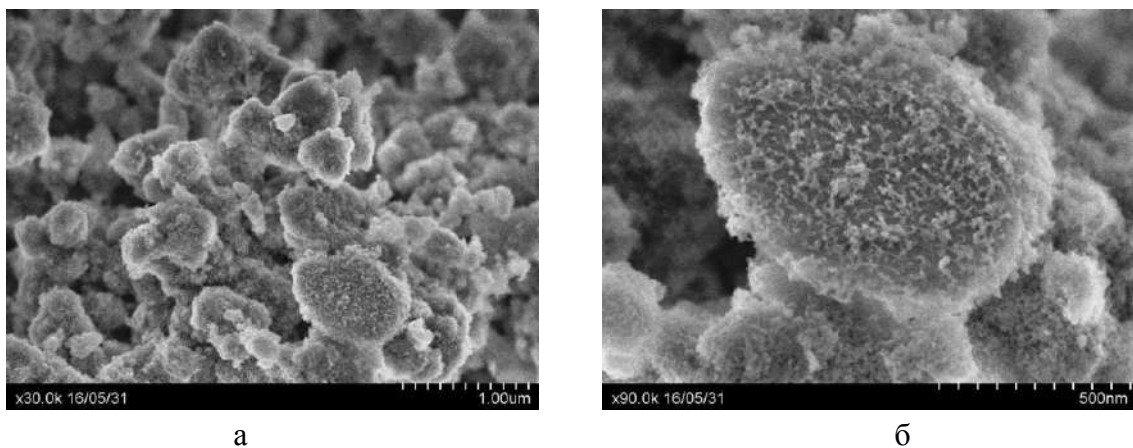
Помимо колломорфных натечных минеральных выделений также широко развиты губчатые формы сульфоарсенатов железа (рис. 4.27) которые, как правило, покрывают поверхность обломочного материала лежалых хвостов. При больших увеличениях хорошо проявляется их микроглобулярное агрегатное строение.

Отдельные глобулы представляют собой практически идеально округлые оолиты, тесно сросшиеся между собой (рис. 4.27 б). При больших увеличениях видно, что на поверхности микроглобул дополнительно развиваются почковидные и дендровидные формы (рис. 4.28).



**Рис. 4.27.** Губчатые микроглобулярные минеральные формы сульфоарсенатов железа. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

а - общий вид; б - детализация фрагмента поверхности при больших увеличениях.

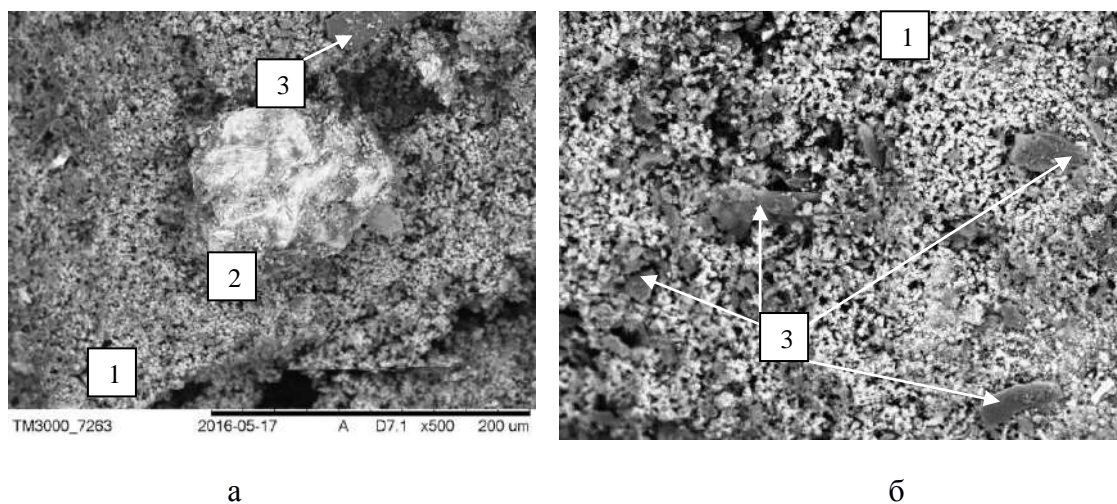


**Рис. 4.28.** Почковидные (а) и дендровидные (б) микроформы вторичных новообразованных фаз по поверхности микроглобул. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

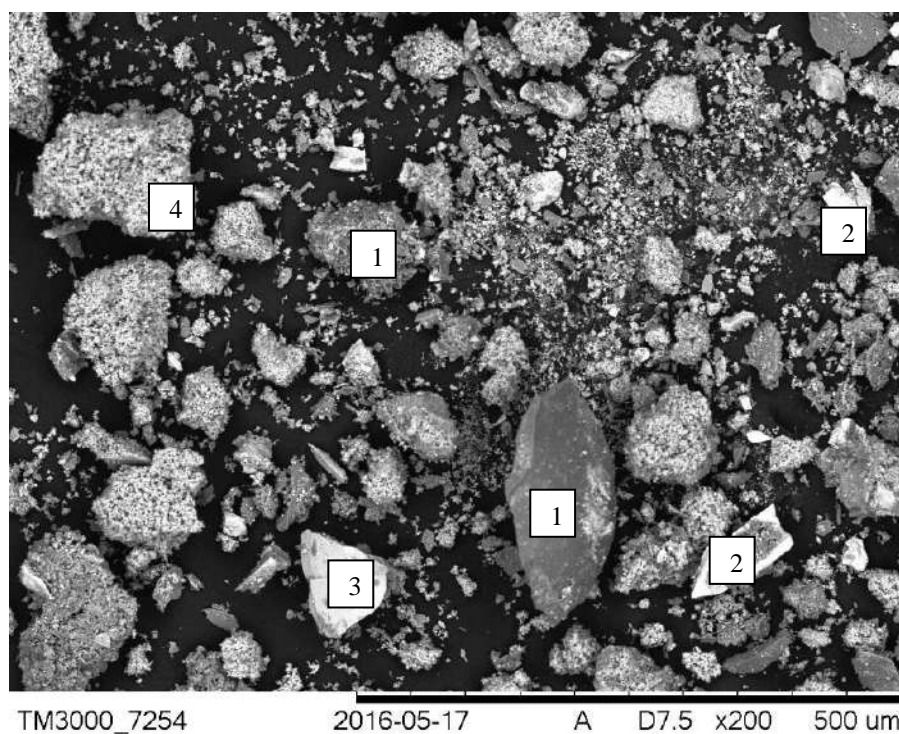
В ряде случаев, губчатые микроглобулярные минеральные выделения выполняют роль цемента, в котором находятся обломки горных пород, кварца и сульфидов (рис. 4.29). Цементирующая масса довольно хрупкая. Даже при незначительном механическом воздействии исследуемые образцы рассыпаются в тонкий порошок, высвобождая вмещаемый обломочный материал (рис. 4.30). По всей видимости, следует согласиться с А.Г. Бетехтиным



(1951), что микроглобулярное строение, обусловлено отложением минерального вещества из коллоидных растворов, при резком их пересыщении, путем коагуляции вокруг мельчайших взвешенных частиц, выполняющих роль центров формирования каждой микроглобулы.

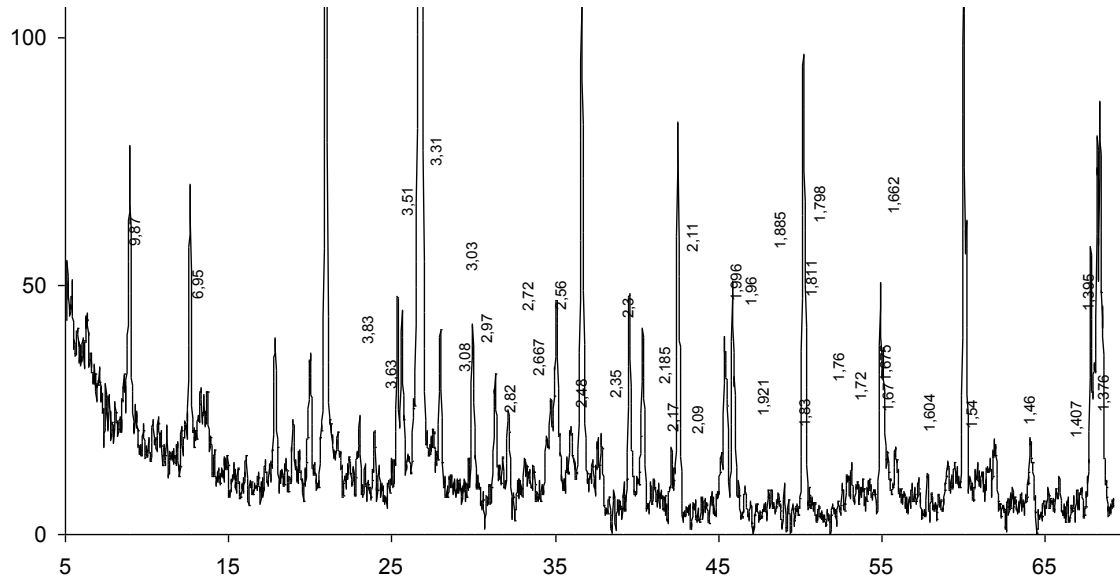


**Рис. 4.29.** Микроглобулярные формы сульфоарсенатов железа (1), цементирующие обломки сфалерита (2) и кварца (3). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



**Рис. 4.30.** Обломки кварца (1), арсенопирита (2) и сфалерита (3) высвобожденные из микроглобулярной цементирующей массы сульфоарсенатов железа (4) после механического воздействия. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

При структурных исследованиях выявлено, что новообразованные сульфоарсенаты плохо раскристаллизованы. По набору линий дифрактограмм изучаемое вещество включает минералы тулеит  $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , закаит  $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , серментит  $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4.31)

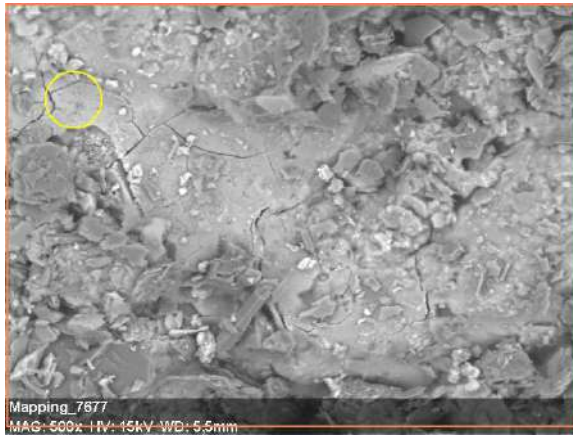


**Рис. 4.31.** Дифрактограмма сульфоарсенатов железа.

По результатам микронзондового анализа (рис. 4.32) установлено, что состав натечных сульфоарсенатных форм характеризуется высокими содержаниями железа от 31,95 до 34,9 % и мышьяка до 15,46 %. В меньшем количестве присутствуют сера 0,8 – 1,2 %. В микроглобулярных формах содержание мышьяка увеличивается до 27,26 %, а железа падает до 23,34 % (рис. 4.33). Содержание серы остается на прежнем уровне 1,28 %. В составе всех коллоидных минералов присутствуют тяжелые металлы, главными из которых являются медь, кобальт, никель, цинк, свинец, хром, ванадий.

Аморфные гидроксиды железа большей частью проявляются в составе цементирующей массы лежалых хвостов Артемовской ЗИФ и отличаются высокими значениями содержания железа до 92,1 %. Накопление тяжелых металлов зафиксировано атомно-эмиссионным анализом монофракций.

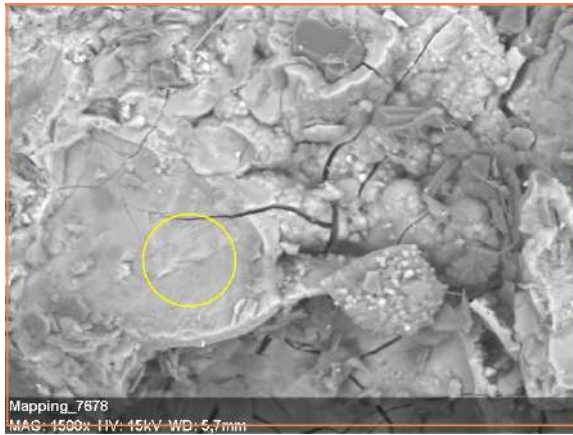
Установлено, что помимо железа в их составе может присутствовать алюминий до 2,9 %, марганец до 1,4 %. Содержания других микрокомпонентов не превышают 1 %. Микронзондовом анализом в аморфных гидроксиды железа в ряде случаев выявляется присутствие меди на уровне 0,7 % (рис. 4.34).



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 34,90          | 17,54          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 33,05          | 57,98          |
| Arsenic   | 33 | L-series | 15,46          | 5,79           |
| Aluminium | 13 | K-series | 4,50           | 4,68           |
| Silicon   | 14 | K-series | 3,37           | 3,37           |
| Carbon    | 6  | K-series | 3,19           | 7,46           |
| Copper    | 29 | K-series | 1,88           | 0,83           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 1,38           | 0,66           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 1,20           | 1,05           |
| Potassium | 19 | K-series | 0,46           | 0,33           |
| Chromium  | 24 | K-series | 0,34           | 0,18           |
| Zinc      | 30 | K-series | 0,14           | 0,06           |
| Nickel    | 28 | K-series | 0,11           | 0,05           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

а

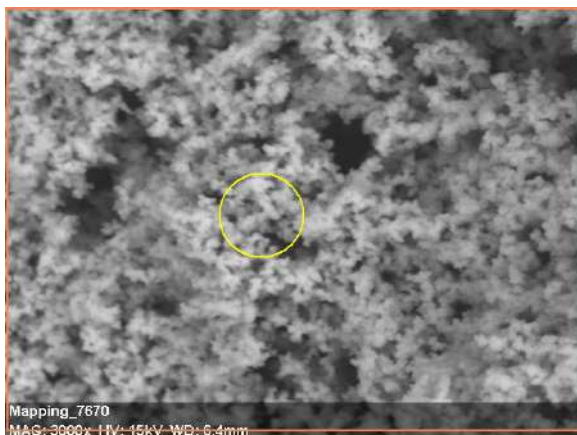


Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 47,22          | 75,55          |
| Iron      | 26 | K-series | 31,95          | 14,64          |
| Arsenic   | 33 | L-series | 15,08          | 5,15           |
| Aluminium | 13 | K-series | 2,64           | 2,50           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 1,18           | 0,51           |
| Silicon   | 14 | K-series | 1,00           | 0,91           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 0,80           | 0,64           |
| Potassium | 19 | K-series | 0,14           | 0,09           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

б

**Рис. 4.32.** Химический состав натечных форм сульфоарсенатов железа. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

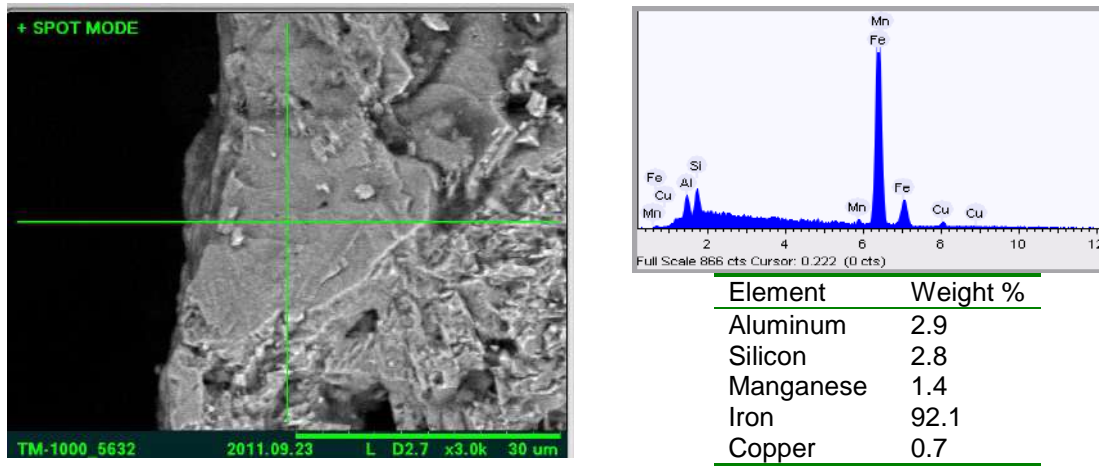


Spectrum: Point

| Element  | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen   | 8  | K-series | 39,82          | 62,86          |
| Arsenic  | 33 | L-series | 27,26          | 9,19           |
| Iron     | 26 | K-series | 23,43          | 10,60          |
| Carbon   | 6  | K-series | 7,65           | 16,09          |
| Sulfur   | 16 | K-series | 1,28           | 1,01           |
| Chromium | 24 | K-series | 0,21           | 0,10           |
| Cobalt   | 27 | K-series | 0,20           | 0,09           |
| Nickel   | 28 | K-series | 0,15           | 0,07           |
| Total:   |    |          | 100,00         | 100,00         |

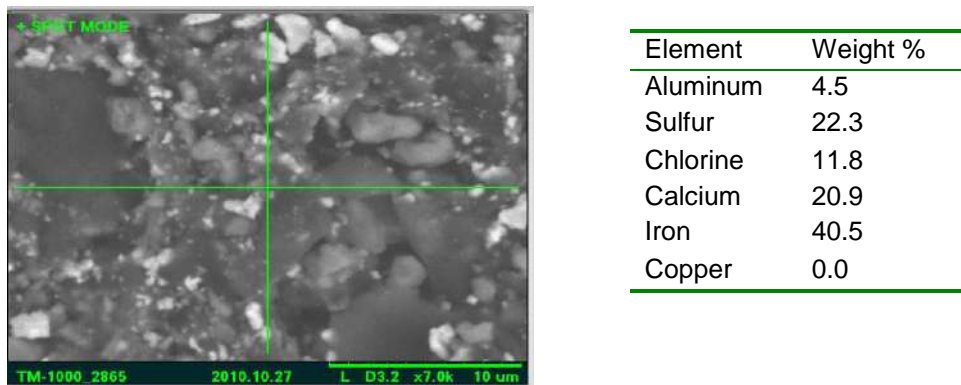
**Рис. 4.33.** Химический состав микроглобулярных форм сульфоарсенатов железа. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.



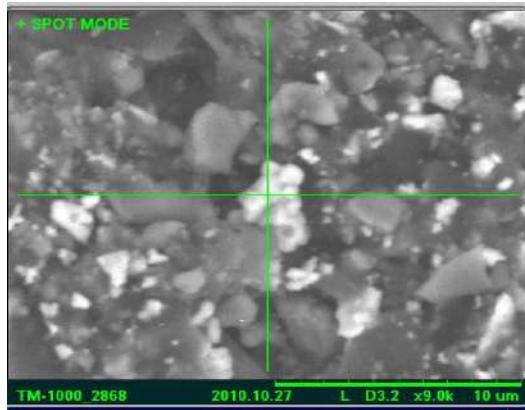


**Рис. 4.34.** Химический состав аморфных гидроксидов железа из лежалых хвостов Артемовской ЗИФ. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Кроме аморфных гидроксидов железа в цементирующей массе лежалых хвостов Артемовской ЗИФ установлены железистые глинисто-сульфатно-карбонатные образования, содержащие в своем составе железо, алюминий, серу и кальций, а также, цинк, барий, медь и другие элементы (рис. 4.35). В ряде случаев содержания бария и кальция могут быть достаточно ощутимыми, что приводит к появлению барита ( $\text{BaSO}_4$ ) и гипса ( $\text{CaSO}_4$ ). В составе барита, кроме бария и серы, присутствуют медь и цинк (рис. 4.36).



**Рис. 4.35.** Химический состав аморфной сульфатно-глинисто-железистой массы. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

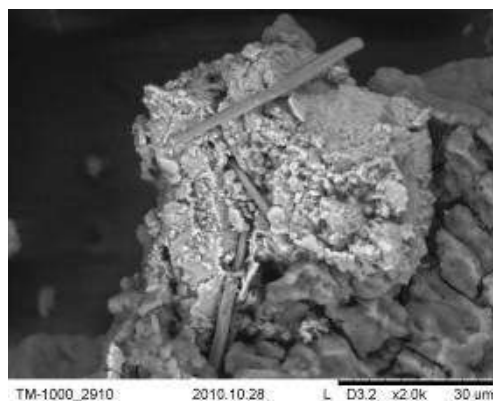


| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 3.1      |
| Sulfur   | 27.6     |
| Calcium  | 2.9      |
| Copper   | 0.0      |
| Zinc     | 3.4      |
| Barium   | 62.9     |

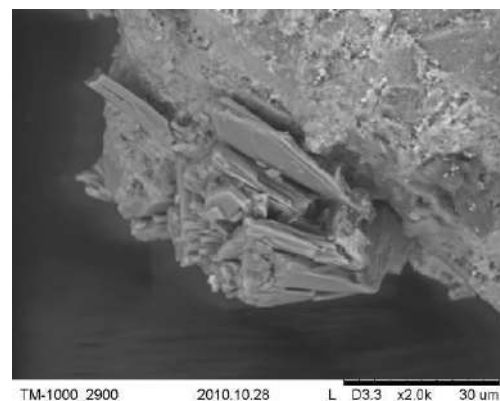
**Рис. 4.36.** Химический состав барита, раскристаллизованного в аморфной сульфатно-глинисто-железистой массе. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Гипс проявляется в виде игольчатых (рис. 4.37 а) и таблитчатых (рис. 4.37 б) кристаллов, размещающихся на агрегатных образованиях вмещающих пород, что хорошо видно при исследовании морфологии минерала под электронным микроскопом.

Самородная сера широко развита в лежалых хвостах как Советской, так и Артемовской ЗИФ. Проявляется в виде корочек желтого цвета. Обычно, в тесном сростании с гетитом цементирует обломочный материал техногенных отложений (рис. 4.38). Состав серы моноэлементный, примесей практически нет.



а



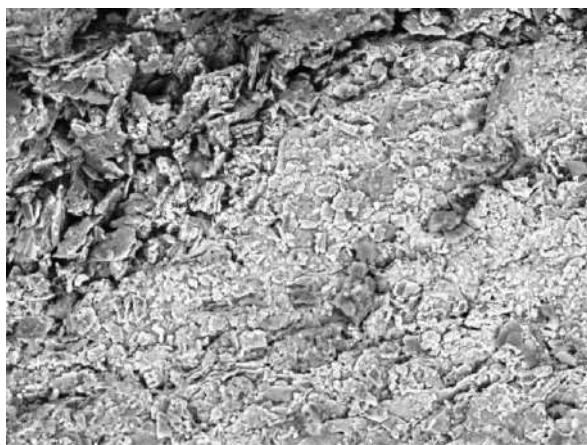
б

**Рис. 4.37.** Вторичные игольчатые (а) и пластинчатые (б) новообразованные формы гипса, кристаллизованные в лежалых хвостах. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

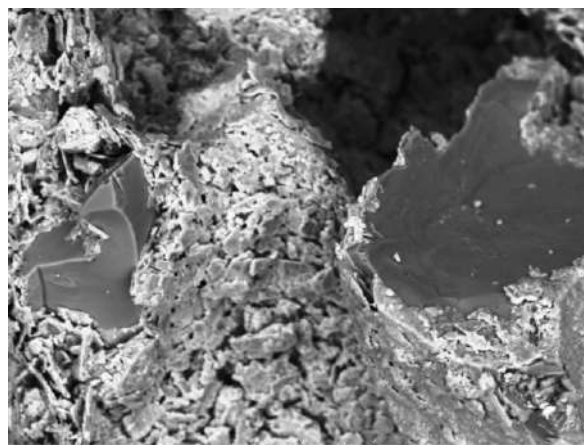


**Рис. 4.38.** Самородная сера, цементирующая обломки сульфидов и горных пород в лежалых хвостах. Бинокулярный микроскоп, отраженный свет. Увел.  $56,9^{\times}$  (МБС-10).

Визуально агрегаты гетита характеризуются землистой текстурой. Вместе с тем, при изучении минералов под электронным микроскопом отчетливо проявляется микрокристаллический характер агрегатных выделений (рис. 4.39). Тесно сросшиеся между собой таблитчатые и чешуйчатые кристаллы либо цементируют обломочный материал лежалых хвостов, либо в виде корочек покрывают поверхность минералов и горных пород техногенных отложений (рис. 4.40; рис. 4.41).



obtained by KSC SB of RAS

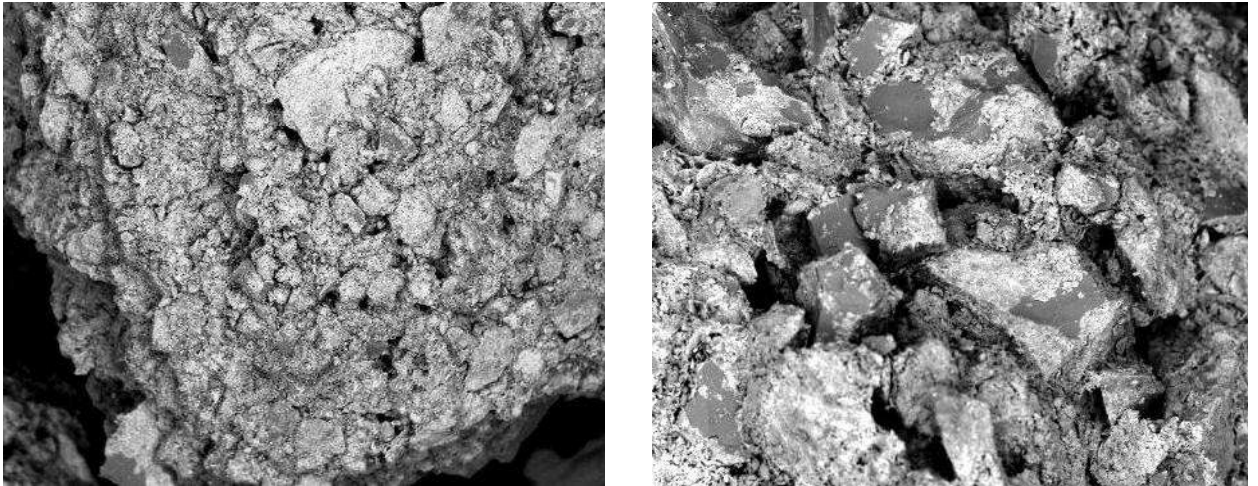


obtained by KSC SB of RAS

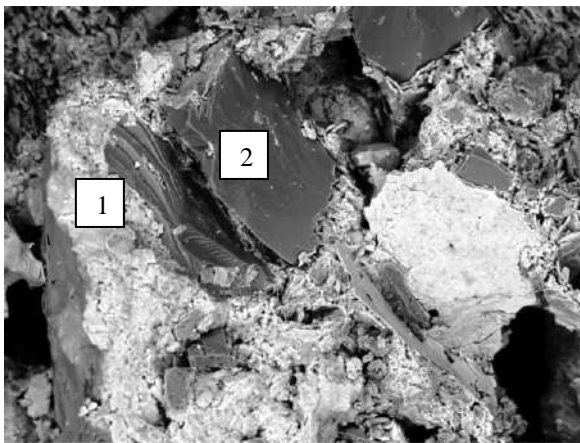
**Рис. 4.39.** Микрокристаллическая структура агрегатов гетита. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

Химический состав микрокристаллических образований гетита изучен микрозондовым анализом. Установлено, что цементационный гетит отличается от корочек покрытия более высоким содержанием железа и пониженной концентрацией алюминия. Помимо указанных элементов в составе гетита зафиксировано присутствие мышьяка, меди, никеля, кобальта свинца, цинка, кадмия, золота и других элементов (рис. 4.42).

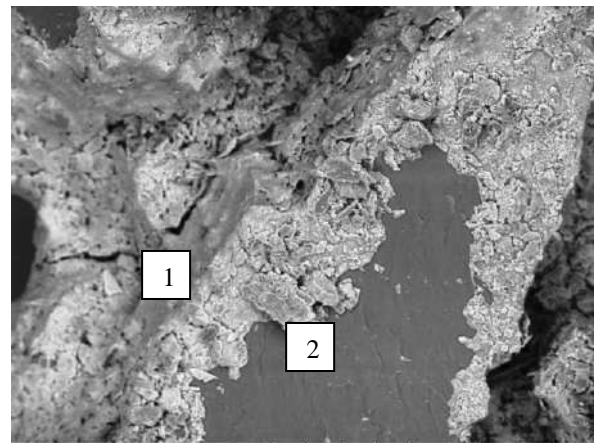




**Рис. 4.40.** Обломочный материал лежалых хвостов, сцементированный гетитом. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



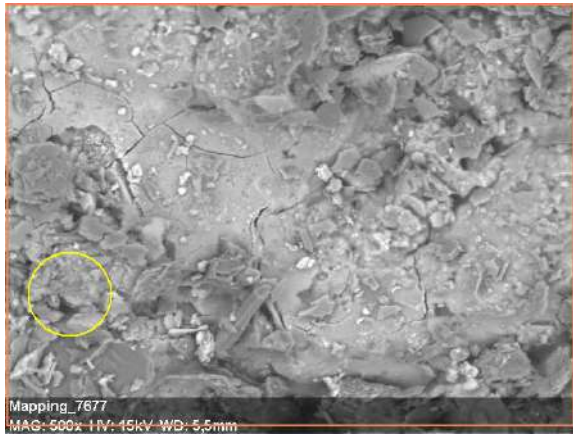
TM3000\_7283 2016-05-17 A D6.6 x500 200 um  
obtained by KSC SB of RAS



TM3000\_7277 2016-05-17 A D7.1 x500 200 um  
obtained by KSC SB of RAS

**Рис. 4.41.** Корочки гетита (1) покрывающие поверхность обломков кварца (2). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

Изложенный материал показывает, что в системе «техногенный водоносный горизонт – фильтрат» концентрация элементов и числовые характеристики коэффициентов геохимической подвижности  $K_{п}$  заметно понижаются в фильтрационном растворе. Главную роль в этом процессе играют вторичные минеральные фазы, которые в аморфном или микрокристаллическом виде осаждаются на геохимическом барьере в придонной части хвостохранилищ. Вторичные минеральные новообразования выполняют роль сорбентов для мышьяка кадмия, цинка, кобальта, никеля, свинца, никеля, меди, золота.



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 40,15          | 58,36          |
| Iron      | 26 | K-series | 21,23          | 8,84           |
| Silicon   | 14 | K-series | 12,05          | 9,98           |
| Aluminium | 13 | K-series | 10,54          | 9,09           |
| Arsenic   | 33 | L-series | 6,45           | 2,00           |
| Carbon    | 6  | K-series | 4,86           | 9,41           |
| Potassium | 19 | K-series | 2,38           | 1,41           |
| Nickel    | 28 | K-series | 0,61           | 0,24           |
| Copper    | 29 | K-series | 0,36           | 0,13           |
| Gold      | 79 | M-series | 0,35           | 0,04           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 0,33           | 0,13           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 0,29           | 0,21           |
| Zinc      | 30 | K-series | 0,22           | 0,08           |
| Manganese | 25 | K-series | 0,19           | 0,08           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

а



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 41,69          | 20,11          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 33,95          | 57,16          |
| Silicon   | 14 | K-series | 6,22           | 5,96           |
| Arsenic   | 33 | L-series | 5,37           | 1,93           |
| Aluminium | 13 | K-series | 4,69           | 4,68           |
| Carbon    | 6  | K-series | 3,87           | 8,68           |
| Cadmium   | 48 | L-series | 1,34           | 0,32           |
| Zinc      | 30 | K-series | 0,98           | 0,40           |
| Nickel    | 28 | K-series | 0,62           | 0,29           |
| Lead      | 82 | M-series | 0,50           | 0,07           |
| Copper    | 29 | K-series | 0,42           | 0,18           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 0,19           | 0,16           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 0,17           | 0,08           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

б

**Рис. 4.42.** Химический состав микрокристаллических агрегатов гетита. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

а – цементационный гетит;

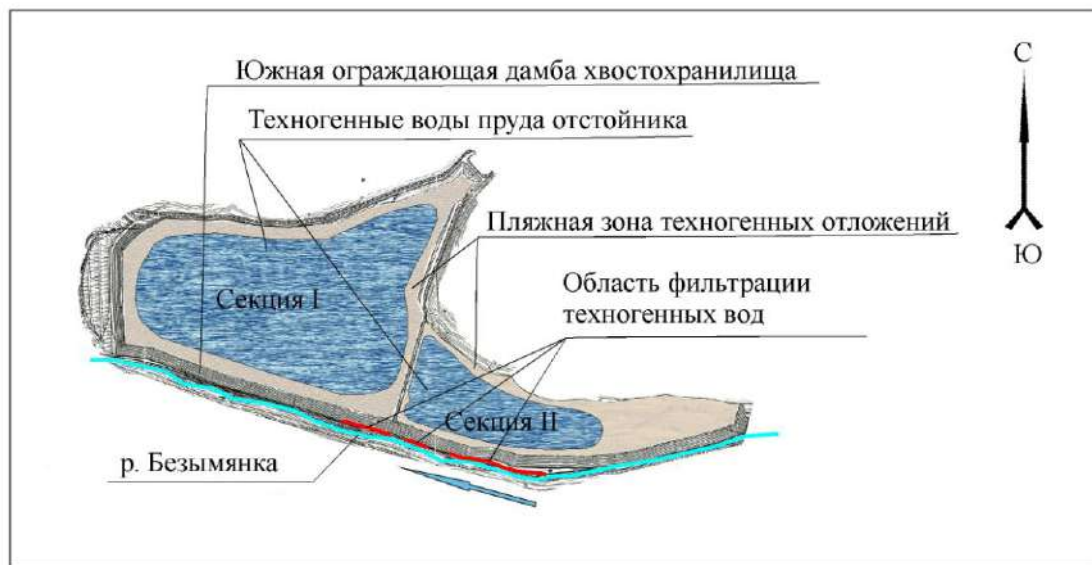
б – агрегаты гетита, покрывающие поверхность обломочного материала.

#### 4.3.2. Воздействие фильтрата на природные водотоки.

Насыщенность фильтрата катиогенными элементами Ca, Sr, Ba, Си, Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, V и другими (раздел.4.3.1) обусловлена кислым составом водной среды. Однако на пути своего движения фильтрационные потоки встречают нейтральные воды природных водотоков, которые играют важнейшую роль в ограничении водной подвижности вышеперечисленных элементов. На рубеже разгрузки фильтрата в природные воды формируется встречный геохимический барьер. Визуально он

проявляется обильной рыжей взвесью, концентрирующейся над и на урзе водного потока реки в области его контакта с фильтрационными растворами (рис. 4.43). При нейтрализации на геохимическом барьере раствор фильтрата становится пересыщенным, из которого выпадают аморфные минеральные фазы железа, гипс и барит.

Активному выпадению вторичных железистых масс способствуют кальцит, полевой шпат, а также глинисто-сланцевый обломочный материал, залегающий вдоль береговой зоны водотоков. Именно указанные минералы и горные породы в первую очередь покрываются налетами и натечными корками вторичных минеральных образований (рис.4.44).



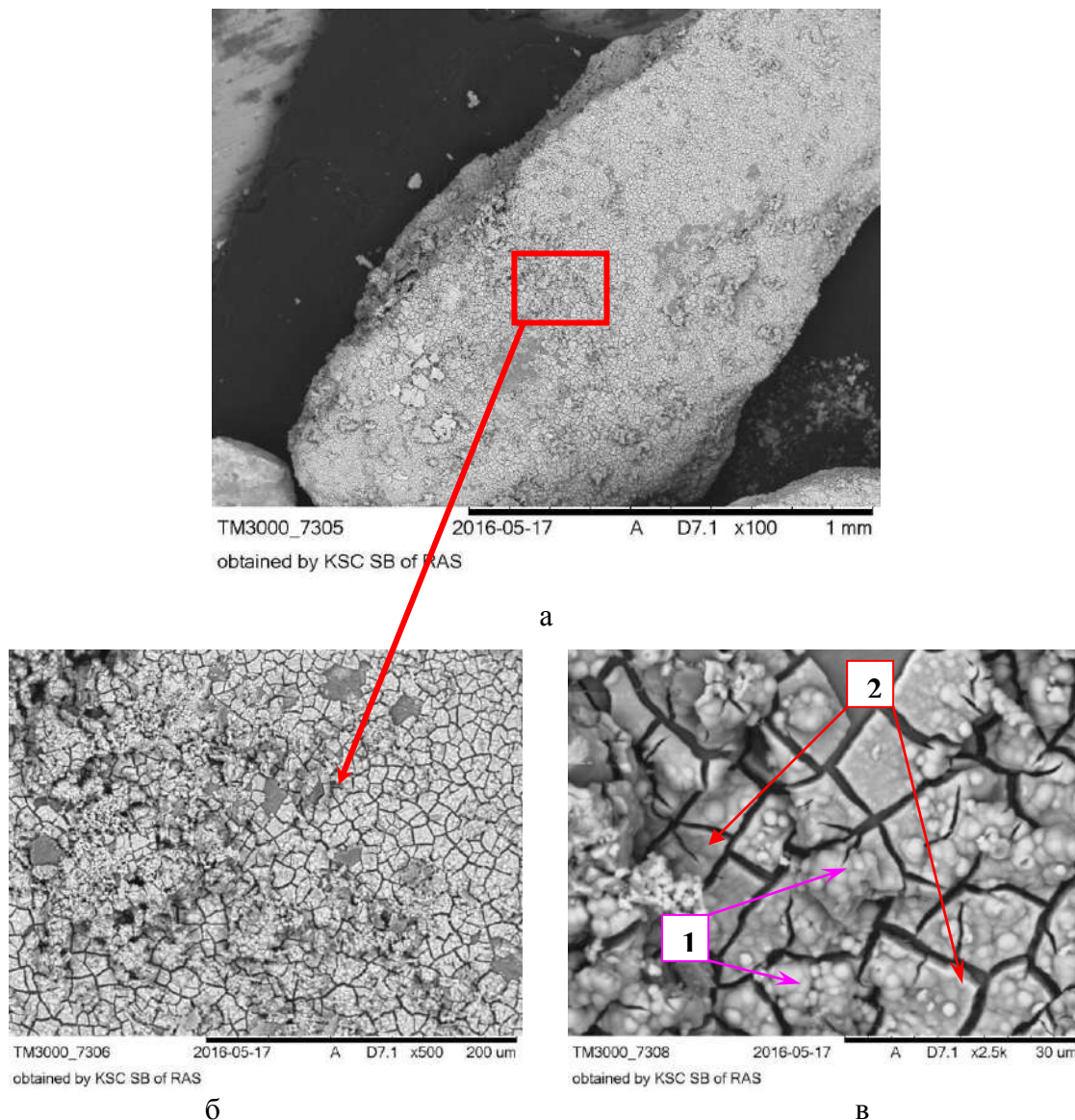
**Рис. 4.43.** Ситуационный план размещения хвостохранилища Советской ЗИФ и область фильтрации из него техногенных вод.



**Рис 4.44.** Область разгрузки техногенного фильтрата в р. Безымянный из подошвы южной ограждающей дамбы хвостохранилища Советской ЗИФ.



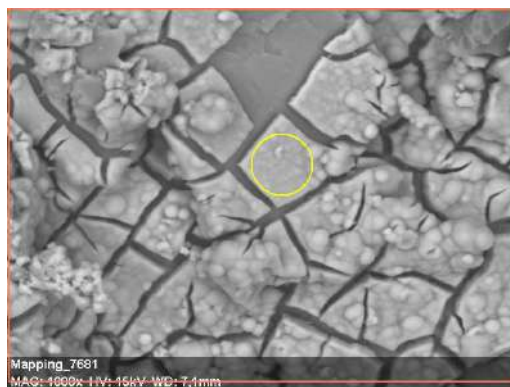
При осаждении на начальном этапе из коллоидных растворов формируются натечные железистые новообразования, покрывающие поверхность обломочного материала практически полностью (рис. 4.45 а). На осушенной части береговой полосы, в условиях дегидратации, натечные новообразования железа растрескиваются и образуют мозаично-блоковые текстуры (рис. 4.45 б). При больших увеличениях можно увидеть начальные этапы развития почковидных и оолитовых форм на поверхности натечных образований (рис. 4.45 в).



**Рис. 4.45.** Морфологические особенности вторичных аморфных минеральных фаз железа, выпадающих на встречном геохимическом барьере техногенного фильтрата и речных вод. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

**а** – натечные минеральные формы железа, покрывающие поверхность обломочного материала на береговой полосе р. Безымянка; **б** – растрескивание натечных новообразований железа с формированием мозаично-блоковых текстур; **в** – почковидные и оолитовые формы (1) на поверхности натечных железистых новообразований (2).

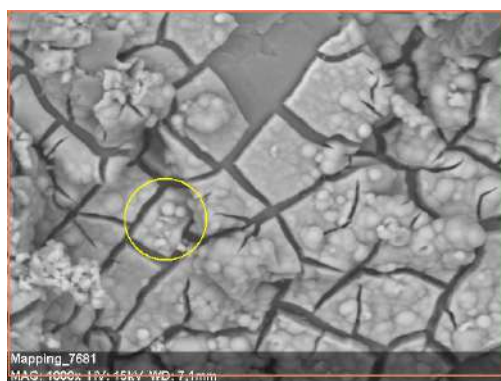
Химический состав вторичных минеральных фаз железа довольно близок. По результатам микрондового анализа (рис. 4.46) установлено, что натечные образования содержат в своем составе Fe 70,92 %, Al 5,66 %, S 4,42 %, Mn 0,72 %, Si 0,34 %, Ti 0,12 %, а почковидные выделения Fe 70,81 %, Al 11,86 %, S 2,84 %, As 1,89 %, Co 1,65 %, Mn 1,21 %, Cr 1,15 %, K 0,53 %, Si 0,36 %.



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 70,92          | 44,35          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 12,82          | 27,99          |
| Aluminium | 13 | K-series | 5,66           | 7,33           |
| Carbon    | 6  | K-series | 5,00           | 14,55          |
| Sulfur    | 16 | K-series | 4,42           | 4,81           |
| Manganese | 25 | K-series | 0,72           | 0,46           |
| Silicon   | 14 | K-series | 0,34           | 0,42           |
| Titanium  | 22 | K-series | 0,12           | 0,09           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

а



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 70,81          | 51,62          |
| Aluminium | 13 | K-series | 11,86          | 17,89          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 6,54           | 16,64          |
| Sulfur    | 16 | K-series | 2,24           | 2,84           |
| Arsenic   | 33 | L-series | 1,89           | 1,03           |
| Carbon    | 6  | K-series | 1,76           | 5,97           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 1,65           | 1,14           |
| Manganese | 25 | K-series | 1,21           | 0,90           |
| Chromium  | 24 | K-series | 1,15           | 0,90           |
| Potassium | 19 | K-series | 0,53           | 0,55           |
| Silicon   | 14 | K-series | 0,36           | 0,52           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

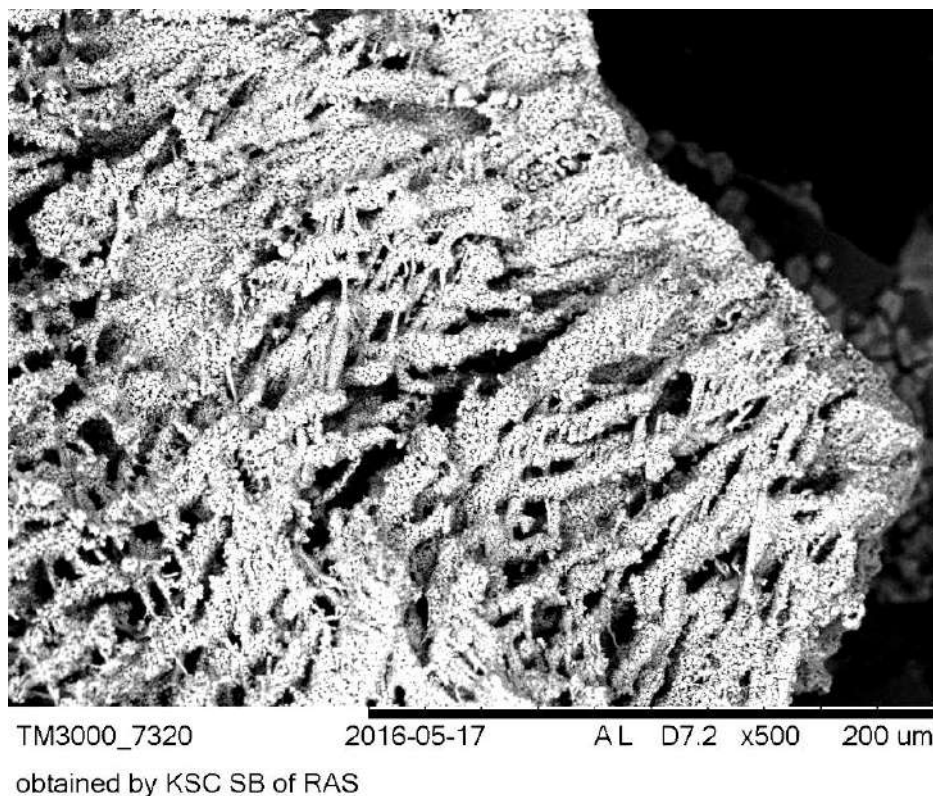
б

**Рис. 4.46.** Химический состав натечных (а) и почковидных (б) вторичных минеральных фаз железа. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Присутствие водной растительности в водотоке также способствует появлению новообразованных минеральных фаз. Высокая концентрирующая способность водных растений адсорбировать железо довольно эффектно проявляется в плавающих видах. Особенно это касается тины и других нитчатых водорослей, которые зачастую полностью покрываются адсорбированными новообразованными выделениями вторичных железистых минералов. На осушенных участках береговой линии можно видеть, как отвердевшие железистые образования создают своеобразные дендритовидные, розеточные и сетчатые формы (рис. 4.47). При изучении под электронным микроскопом установлено,

что адсорбированные выделения новообразованных фаз железа представлены оолитовыми агрегатами (рис. 4.48). Срастаясь друг с другом, оолиты образуют вытянутые, различно направленные и причудливо изогнутые, местами переплетенные нитевидные образования (рис. 4.49).

Изучение их химического состава показало, что наряду с железом, концентрация которого составляет от 44 до 66 %, в большом количестве присутствует мышьяк от 7,37 до 11,1 %. В тоже время присутствие серы довольно незначительное, не превышает 0,88 % (рис. 4.50).

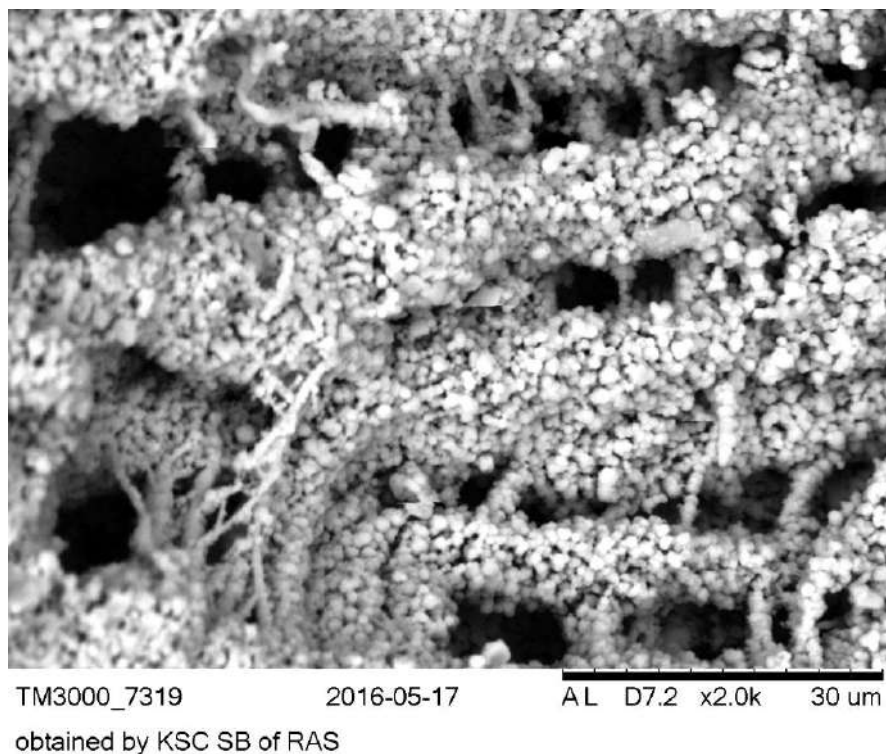


**Рис. 4.47.** Дендритовидные и сетчатые вторичные минеральные формы железа, выпадающие на нитчатых водорослях. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

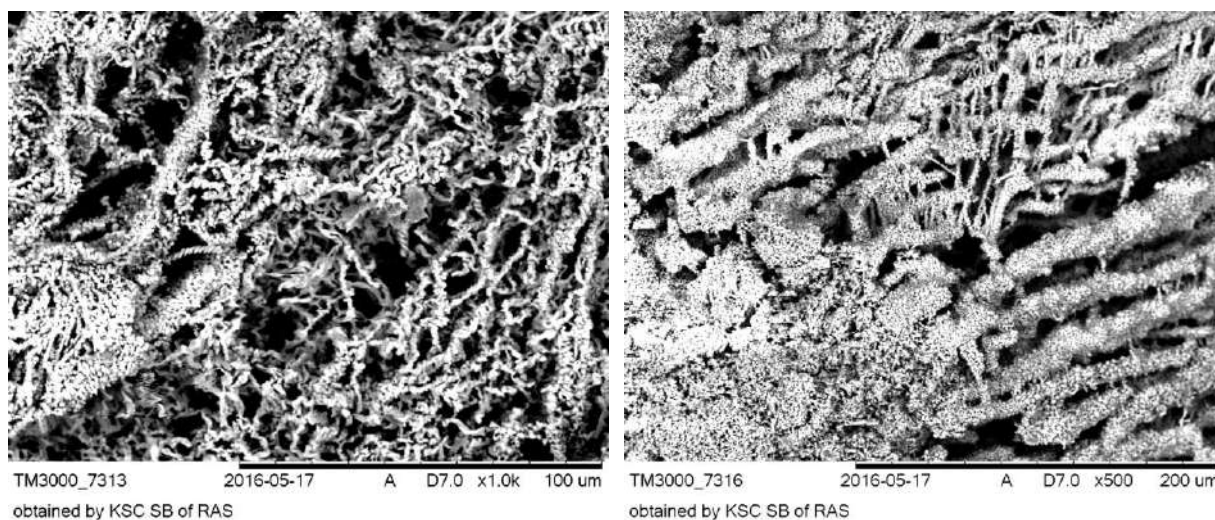
Особенности химического состава и морфологический вид минеральных фаз позволяет отнести новообразованные формы к группе аморфных гидроарсенатов железа, таких как  $\text{FeHAsO}_4^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  либо  $\text{FeH}_2\text{AsO}_4^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Помимо натечных образований и оолитовых агрегатов, широко развиты вторичные землистые формы железа, которые в ассоциации с гипсом и баритом выполняют роль цементирующей массы для обломочного материала (рис. 4.51). Микронзондовым анализом установлено, что в составе вторичных землистых минеральных



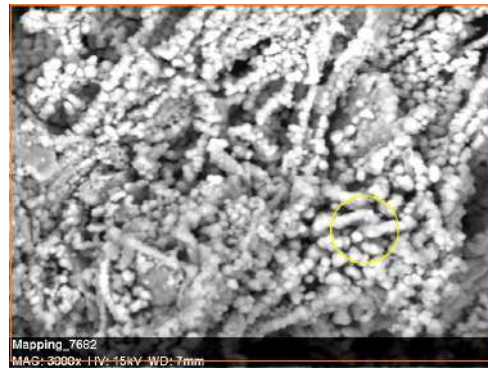
форм железо составляет 28,37 %, кремнезем 10,52 %, сера 2,84 %, мышьяк 1,96 %, алюминий 3,35 %, медь 0,75 %, барий 0,29 % (рис. 4.55 а).



**Рис. 4.48.** Оолитовые агрегаты вторичных минеральных форм железа, адсорбированные на нитчатых водорослях в береговой полосе р. Безымянка. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



**Рис. 4.49.** Переплетенные нитевидные агрегаты вторичных оолитовых минеральных форм железа, адсорбированных на водной тине. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

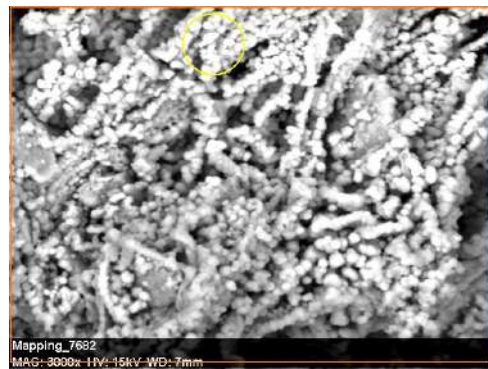


Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 66,26          | 45,26          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 13,93          | 33,21          |
| Arsenic   | 33 | L-series | 7,37           | 3,75           |
| Carbon    | 6  | K-series | 3,10           | 9,85           |
| Aluminium | 13 | K-series | 1,78           | 2,51           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 1,41           | 0,91           |
| Copper    | 29 | K-series | 1,28           | 0,77           |
| Manganese | 25 | K-series | 1,11           | 0,77           |
| Zinc      | 30 | K-series | 0,92           | 0,54           |
| Vanadium  | 23 | K-series | 0,79           | 0,59           |
| Chromium  | 24 | K-series | 0,74           | 0,54           |
| Titanium  | 22 | K-series | 0,72           | 0,57           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 0,61           | 0,73           |

Total: 100,00 100,00

a



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 44,15          | 21,48          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 31,29          | 53,15          |
| Arsenic   | 33 | L-series | 11,10          | 4,03           |
| Carbon    | 6  | K-series | 7,82           | 17,70          |
| Cobalt    | 27 | K-series | 1,53           | 0,71           |
| Zinc      | 30 | K-series | 1,40           | 0,58           |
| Aluminium | 13 | K-series | 1,13           | 1,14           |
| Sulfur    | 16 | K-series | 0,88           | 0,75           |
| Copper    | 29 | K-series | 0,36           | 0,15           |
| Silicon   | 14 | K-series | 0,33           | 0,31           |

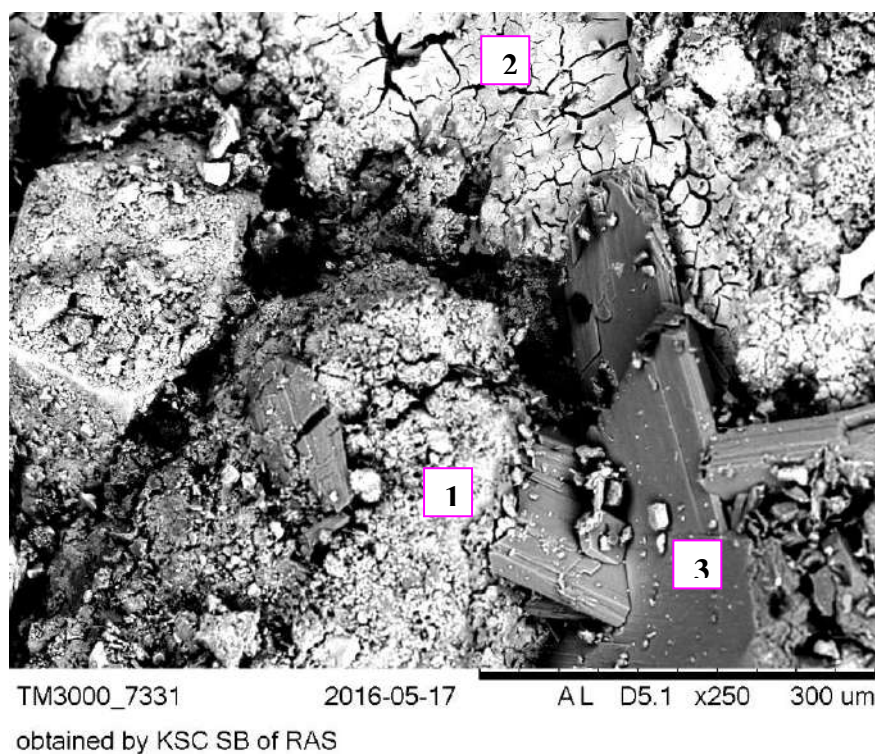
Total: 100,00 100,00

б

**Рис. 4.50.** Химический состав вторичных минеральных форм железа адсорбированных на нитчатых водорослях. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Гипс, как правило, образует хорошо ограниченные вытянутые кристаллы и сростки кристаллов, спаянных цементирующей массой аморфных железистых минералов (рис. 4.52). Обращает на себя внимание тот факт, что многие кристаллы гипса испытали регрессивное воздействие внешней среды, вследствие чего грани и внутренние зоны зерен существенно выщелочены (рис. 4.53, рис. 4.54).

Особенности развития эрозионных процессов на гранях и внутренних зонах кристаллов гипса, дают основание полагать, что новообразованные минеральные формы гипса неустойчивы и способны неоднократно разлагаться и переходить в раствор под воздействием внешних факторов. В составе гипса удалось определить только основные минералообразующие элементы кальций, кислород, серу и небольшое количество железа и кремния (рис. 4.55 б).



**Рис. 4.51.** Землистые (1) и колломорфные (2) вторичные минеральные фазы железа, цементирующие обломочный материал (3). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.



**Рис. 4.52.** Морфологические особенности кристаллов гипса. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

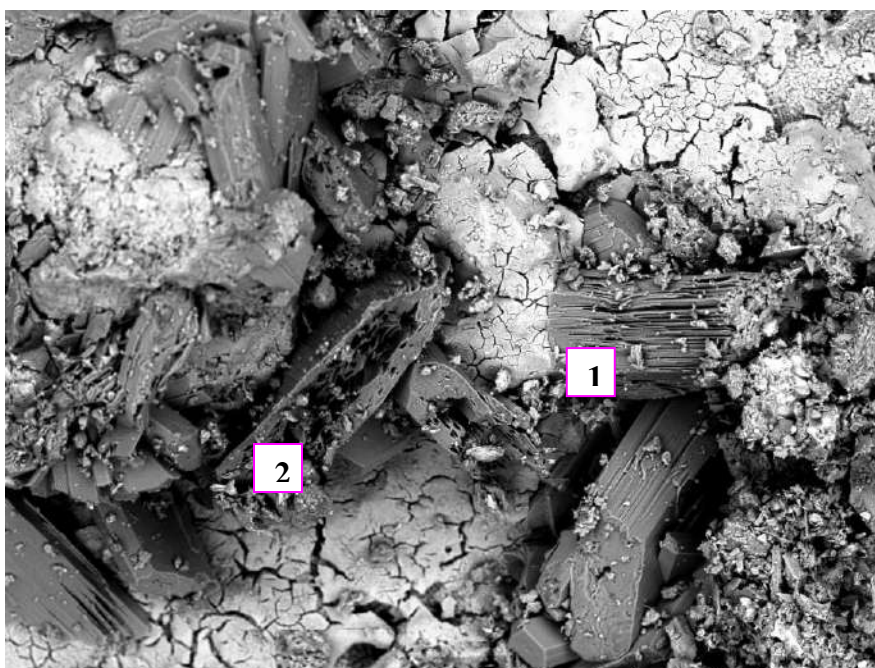




TM3000\_7333 2016-05-17 AL D5.0 x200 500 um

obtained by KSC SB of RAS

**Рис. 4.53.** Регрессивное изменение кристаллов гипса, обусловленное воздействием внешней среды. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

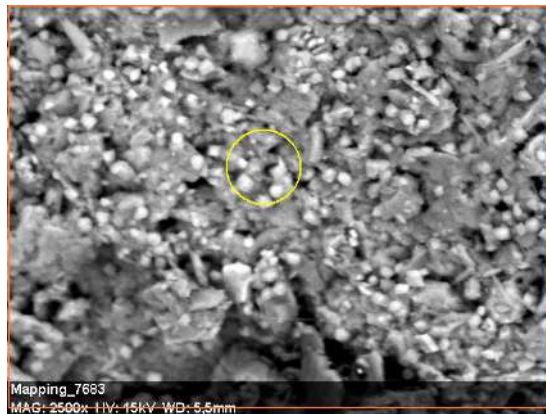


TM3000\_7330 2016-05-17 AL D5.3 x250 300 um

obtained by KSC SB of RAS

**Рис. 4.54.** Развитие эрозионных процессов на гранях (1) и внутренних зонах (2) кристаллов гипса. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах.

Как видно из представленных материалов, выпадение вторичных новообразованных железистых минералов сопровождается появлением в их составе изоморфных примесей мышьяка, титана, хрома, свинца, ванадия и в меньшей степени цинка, кадмия, меди, никеля, кобальта. Уже на начальном этапе взаимодействия кислого техногенного фильтрата с природным водотоком происходит заметное снижение в нем уровня концентрации водорастворимых элементов.



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C<br>[wt.%] | Atom. C<br>[at.%] |
|-----------|----|----------|-------------------|-------------------|
| Oxygen    | 8  | K-series | 44,17             | 61,33             |
| Iron      | 26 | K-series | 28,37             | 11,29             |
| Silicon   | 14 | K-series | 10,52             | 8,32              |
| Carbon    | 6  | K-series | 7,06              | 13,05             |
| Aluminium | 13 | K-series | 3,35              | 2,76              |
| Sulfur    | 16 | K-series | 2,84              | 1,97              |
| Arsenic   | 33 | L-series | 1,96              | 0,58              |
| Copper    | 29 | K-series | 0,75              | 0,26              |
| Potassium | 19 | K-series | 0,69              | 0,39              |
| Barium    | 56 | L-series | 0,29              | 0,05              |
| Total:    |    |          | 100,00            | 100,00            |

а



Spectrum: Point

| Element | AN | Series   | norm. C<br>[wt.%] | Atom. C<br>[at.%] |
|---------|----|----------|-------------------|-------------------|
| Oxygen  | 8  | K-series | 68,58             | 83,56             |
| Calcium | 20 | K-series | 15,52             | 7,55              |
| Sulfur  | 16 | K-series | 12,31             | 7,48              |
| Iron    | 26 | K-series | 3,15              | 1,10              |
| Silicon | 14 | K-series | 0,45              | 0,31              |
| Total:  |    |          | 100,00            | 100,00            |

б

**Рис. 4.55.** Химический состав вторичных землистых минеральных фаз железа (а) и кристаллического гипса (б). СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Оценка дальнейшего влияния загрязняющих веществ на природные воды осуществлялась по стандартной методике путем анализа динамики изменения химического состава вод водотока в наблюдательных и в фоновых пунктах. Как объект наблюдения выбрана система «хвостохранилище Советской ЗИФ - р. Безымянка» (рис. 4.56).

Качество поверхностных вод изучалось путем отбора и анализа гидрохимических проб из водотока на участке высачивания фильтрата из хвостохранилища, а также выше и ниже от него по потоку сверху вниз по направлению движения водотока на расстоянии 50 м друг от друга. В каждом пункте наблюдения, параллельно с отбором гидрохимических проб, осуществлен отбор донных иловых отложений. Отбор фоновых проб производился в пунктах, расположенных в 100 м выше по потоку реки от хвостохранилища. Схема расположения пунктов отбора проб представлена на рисунке 4.56. Результаты лабораторного исследования гидрохимических проб и донных илов приведены в таблицах 4.11 и 4.12.

Установлено, что воды реки на отрезке размещения фоновых пунктов наблюдения характеризуются нейтральной средой с показателем рН 6,5 ед. Воды пресные и имеют гидрокарбонатный, кальциво-магниевый состав. Содержание элементов в поверхностных водах отражено в таблице 4.11. На участке реки в зоне воздействия фильтрата, между пунктами наблюдения Д-9 и Д-17, расположенными напротив выхода фильтрационных вод из хвостохранилища, отмечается заметное изменение химического состава природной воды. Показатель рН опускается до значений 3,5 - 5 ед., количество сульфатов резко возрастает до 965 мг/л, а содержания гидрокарбонатов уменьшается до 36 мг/л.

Существенно растут содержания привнесенных техногенным потоком элементов. Концентрация кальция повышается до 376 мг/л, магния до 60 мг/л, натрия до 48 мг/л, никеля 1,61 мг/л, кобальта до 1,18 мг/л, железа до 40 мг/л, мышьяка до 1,87 мг/л, меди до 0,34 мг/л, цинка до 3,16 мг/л, кадмия до 0,0072 мг/л.

Следует особо отметить, что по своему содержанию железо превышает фоновые значения до 200 раз, а остальные элементы от 3 до 13 раз. Ниже по потоку речных вод концентрации всех элементов постепенно снижаются.

В донных илах фиксируется накопление кальция, магния, натрия, никеля, кобальта, мышьяка и железа. Содержания меди, цинка и кадмия напротив не превышают фоновых значений. Распределение элементов в донных илах сверху вниз по течению природного водотока представлено на рисунках 4.56, 4.57, 4.58. По характеру пространственного взаимоотношения в системе "речная вода - речные донные илы" выделяются три группы ассоциированных элементов.

Первую группу составляют Ca - Fe - As. На диаграммах высокие концентрации элементов в донных илах (рис.4.56) ярко выражены на участке разгрузки техногенного фильтрата в водоток. Пространственно максимальные показатели содержания элементов в илах совпадают с таковыми в речной воде. Этот момент важен, поскольку при смешивании техногенных и природных вод именно эти элементы мгновенно выпадают в осадок и образуют вторичные минеральные фазы гидроарсенатов железа и гипса.



Таблица 4.11. Содержание элементов в поверхностных водах р. Безымянка

| Пункт наблюдения | Содержание в мг/л |       |       |       |       |      |      |      |        |      |
|------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|--------|------|
|                  | Ca                | Fe    | Na    | Mg    | Cu    | Zn   | Co   | Ni   | Cd     | As   |
| Д-1              | 56,31             | 0,17  | 17,90 | 26,70 | 0,026 | 0,32 | 0,12 | 0,48 | 0,0013 | 0,18 |
| Д-2              | 55,85             | 0,17  | 18,77 | 27,30 | 0,039 | 0,22 | 0,16 | 0,60 | 0,0012 | 0,18 |
| Д-3              | 57,17             | 0,16  | 14,79 | 26,70 | 0,022 | 0,33 | 0,16 | 0,45 | 0,0011 | 0,17 |
| Д-4              | 64,44             | 0,34  | 24,79 | 30,70 | 0,038 | 0,22 | 0,20 | 0,51 | 0,0011 | 0,17 |
| Д-5              | 69,51             | 0,74  | 19,98 | 30,36 | 0,054 | 0,41 | 0,13 | 0,42 | 0,0013 | 0,15 |
| Д-6              | 68,38             | 0,21  | 20,59 | 37,03 | 0,024 | 0,35 | 0,15 | 0,61 | 0,0011 | 0,20 |
| Д-7              | 67,27             | 0,74  | 23,57 | 30,69 | 0,044 | 0,38 | 0,19 | 0,43 | 0,0011 | 0,26 |
| Д-8              | 69,51             | 0,21  | 21,66 | 35,00 | 0,058 | 0,48 | 0,11 | 0,55 | 0,0012 | 0,13 |
| Д-9              | 198,38            | 31,74 | 37,90 | 51,21 | 0,27  | 2,51 | 1,07 | 1,23 | 0,0055 | 1,20 |
| Д-10             | 197,27            | 27,21 | 38,77 | 49,81 | 0,27  | 2,20 | 1,05 | 1,03 | 0,0058 | 1,26 |
| Д-11             | 192,50            | 34,17 | 40,40 | 53,97 | 0,30  | 3,14 | 0,79 | 1,11 | 0,0069 | 1,49 |
| Д-12             | 248,09            | 28,33 | 40,86 | 54,93 | 0,32  | 3,16 | 0,97 | 1,29 | 0,0063 | 1,46 |
| Д-13             | 252,94            | 38,83 | 40,73 | 58,76 | 0,24  | 2,93 | 1,04 | 1,39 | 0,0061 | 1,68 |
| Д-14             | 244,21            | 40,34 | 38,51 | 59,10 | 0,29  | 2,72 | 1,13 | 1,04 | 0,0071 | 1,22 |
| Д-15             | 238,07            | 34,34 | 40,49 | 60,17 | 0,34  | 2,32 | 1,16 | 1,20 | 0,0072 | 1,87 |
| Д-16             | 376,45            | 33,27 | 48,44 | 54,17 | 0,32  | 2,76 | 1,16 | 1,13 | 0,0070 | 1,65 |
| Д-17             | 337,43            | 22,73 | 44,52 | 53,25 | 0,32  | 2,83 | 1,18 | 1,61 | 0,0061 | 0,86 |
| Д-18             | 109,06            | 0,10  | 42,71 | 47,67 | 0,28  | 1,50 | 0,75 | 0,58 | 0,0046 | 0,16 |
| Д-19             | 55,39             | 1,39  | 42,00 | 50,22 | 0,19  | 1,39 | 0,27 | 0,43 | 0,0046 | 0,20 |
| Д-20             | 104,44            | 4,02  | 28,50 | 46,28 | 0,16  | 0,94 | 0,16 | 0,67 | 0,0051 | 0,15 |
| Д-21             | 69,51             | 0,77  | 30,46 | 44,02 | 0,17  | 0,95 | 0,06 | 0,44 | 0,0053 | 0,12 |
| Д-22             | 68,38             | 6,18  | 31,10 | 41,84 | 0,12  | 0,84 | 0,18 | 0,55 | 0,0049 | 0,16 |
| Д-23             | 67,27             | 0,08  | 28,76 | 42,40 | 0,12  | 0,90 | 0,17 | 0,47 | 0,0054 | 0,16 |
| Д-24             | 62,50             | 4,80  | 27,14 | 43,25 | 0,13  | 0,73 | 0,20 | 0,57 | 0,0052 | 0,21 |
| Д-25             | 54,43             | 0,07  | 27,28 | 43,66 | 0,12  | 0,82 | 0,18 | 0,40 | 0,0046 | 0,17 |

Таблица 4.12. Содержание элементов в донных илах р. Безымянка

| Пункт наблюдения | Содержание Ca, Fe, Na, Mg в %; остальные в мг/кг |     |      |      |        |       |         |        |         |      |
|------------------|--------------------------------------------------|-----|------|------|--------|-------|---------|--------|---------|------|
|                  | Ca                                               | Fe  | Na   | Mg   | Cu     | Zn    | Co      | Ni     | Cd      | As   |
| Д-1              | 0,021                                            | 2,3 | 0,47 | 0,23 | 0,0043 | 0,017 | 0,0013  | 0,0024 | <0,0005 | 0,24 |
| Д-2              | 0,018                                            | 2,4 | 0,73 | 0,16 | 0,004  | 0,015 | 0,00129 | 0,0025 | <0,0005 | 0,23 |
| Д-3              | 0,033                                            | 2,3 | 0,40 | 0,13 | 0,0038 | 0,015 | 0,00072 | 0,0024 | <0,0005 | 0,29 |
| Д-4              | 0,035                                            | 2,6 | 0,30 | 0,24 | 0,0036 | 0,018 | 0,00082 | 0,0026 | <0,0005 | 0,24 |
| Д-5              | 0,037                                            | 2,2 | 0,50 | 0,29 | 0,0038 | 0,020 | 0,001   | 0,0020 | <0,0005 | 0,28 |
| Д-6              | 0,023                                            | 2,4 | 0,60 | 0,18 | 0,0041 | 0,021 | 0,00085 | 0,0026 | <0,0005 | 0,26 |
| Д-7              | 0,024                                            | 2,2 | 0,42 | 0,21 | 0,0036 | 0,018 | 0,0011  | 0,0026 | <0,0005 | 0,23 |
| Д-8              | 0,023                                            | 2,4 | 0,80 | 0,19 | 0,005  | 0,020 | 0,0014  | 0,0029 | <0,0005 | 0,25 |
| Д-9              | 0,086                                            | 4,3 | 0,44 | 0,17 | 0,0035 | 0,016 | 0,001   | 0,0020 | <0,0005 | 0,55 |
| Д-10             | 0,095                                            | 5,3 | 0,70 | 0,29 | 0,0039 | 0,015 | 0,00109 | 0,0025 | <0,0005 | 0,45 |
| Д-11             | 0,11                                             | 5,2 | 0,55 | 0,23 | 0,0046 | 0,018 | 0,00136 | 0,0021 | <0,0005 | 0,42 |
| Д-12             | 0,12                                             | 4,4 | 0,61 | 0,25 | 0,0039 | 0,022 | 0,0014  | 0,0026 | <0,0005 | 0,45 |
| Д-13             | 0,095                                            | 5,2 | 0,33 | 0,16 | 0,0041 | 0,023 | 0,00072 | 0,0022 | <0,0005 | 0,41 |
| Д-14             | 0,14                                             | 4,3 | 0,80 | 0,13 | 0,0051 | 0,023 | 0,00053 | 0,0022 | <0,0005 | 0,4  |
| Д-15             | 0,122                                            | 4,3 | 0,64 | 0,14 | 0,0037 | 0,021 | 0,00074 | 0,0023 | <0,0005 | 0,38 |
| Д-16             | 0,124                                            | 4,8 | 0,50 | 0,28 | 0,0046 | 0,021 | 0,0008  | 0,0024 | <0,0005 | 0,36 |
| Д-17             | 0,11                                             | 4,9 | 0,81 | 0,28 | 0,0045 | 0,022 | 0,00076 | 0,0023 | <0,0005 | 0,34 |
| Д-18             | 0,023                                            | 2,1 | 0,80 | 0,27 | 0,0051 | 0,024 | 0,0043  | 0,0067 | <0,0005 | 0,21 |
| Д-19             | 0,018                                            | 2,2 | 0,58 | 0,13 | 0,0035 | 0,019 | 0,005   | 0,0077 | <0,0005 | 0,23 |
| Д-20             | 0,026                                            | 2,4 | 0,75 | 0,23 | 0,0042 | 0,016 | 0,0043  | 0,0074 | <0,0005 | 0,23 |
| Д-21             | 0,02                                             | 2,2 | 0,65 | 0,13 | 0,0039 | 0,019 | 0,004   | 0,0061 | <0,0005 | 0,27 |
| Д-22             | 0,019                                            | 2,3 | 0,79 | 0,16 | 0,0042 | 0,020 | 0,0041  | 0,0064 | <0,0005 | 0,23 |
| Д-23             | 0,037                                            | 2,2 | 0,70 | 0,16 | 0,0046 | 0,019 | 0,00097 | 0,0028 | <0,0005 | 0,23 |
| Д-24             | 0,019                                            | 2,3 | 0,64 | 0,26 | 0,0037 | 0,020 | 0,00069 | 0,0024 | <0,0005 | 0,27 |
| Д-25             | 0,037                                            | 2,2 | 0,70 | 0,21 | 0,0047 | 0,017 | 0,0006  | 0,0023 | <0,0005 | 0,23 |

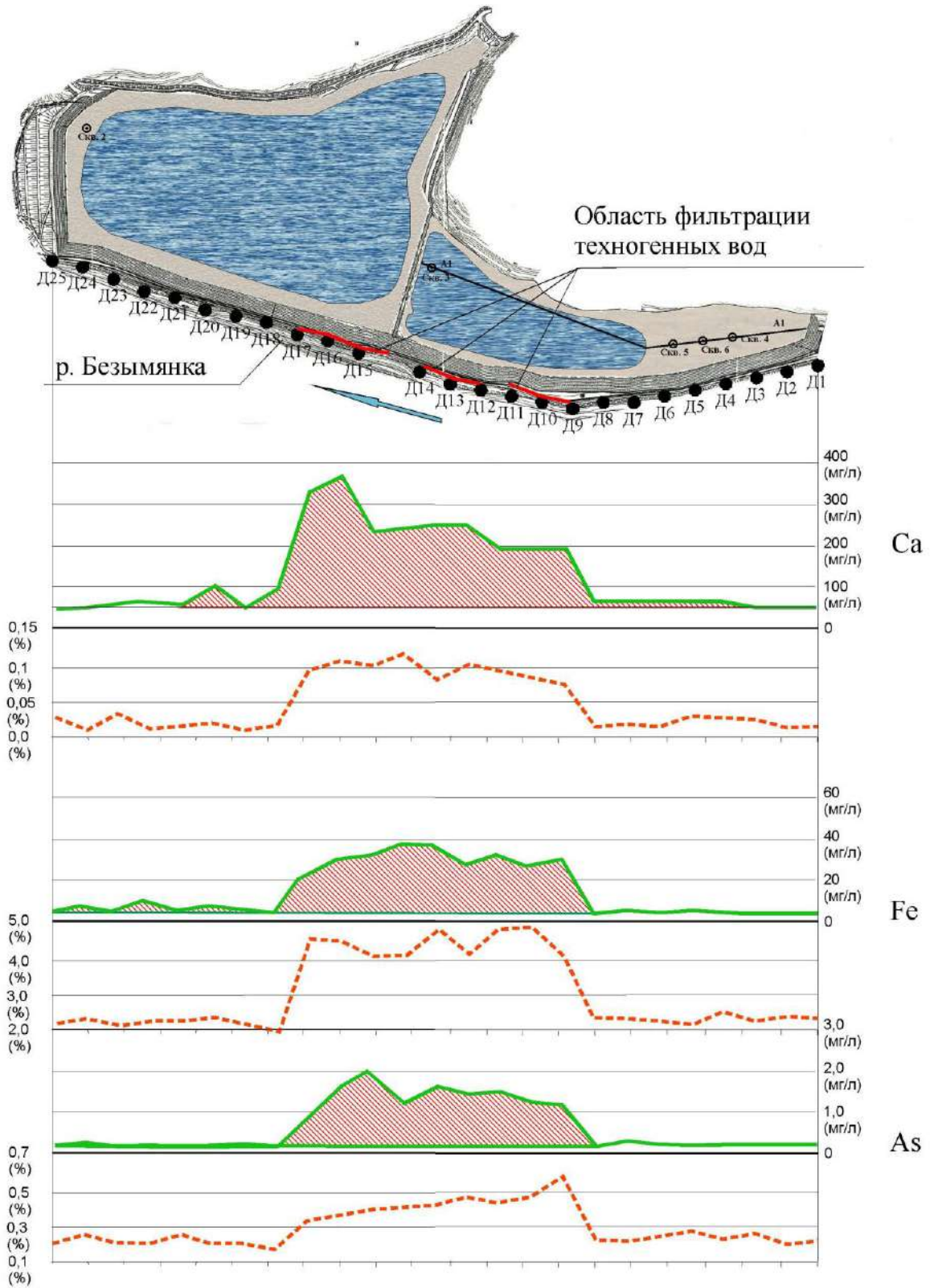
Во вторую группу элементов входят Ni - Co. На локальных участках их содержания в донных илах превышают фоновые показатели в 2 - 4 раза (рис. 4.57). При этом максимальные пики концентраций этих элементов в илах пространственно оторваны от максимальных значений в речной воде. Области высоких содержаний отмечаются ниже по течению реки, на расстоянии около 200 м от места разгрузки техногенного фильтрата в водоток. Далее, как в илах, так и в речной воде происходит последовательное уменьшение концентрации элементов до фоновых значений. По-видимому, такая специфика распределения элементов обусловлена тем, что иловые фракции аморфных гидроксидов и гидроарсенатов железа, осаждаясь в русле реки, активно сорбируют Ni, Co из смешанных природно-техногенных вод. В результате этого процесса концентрации элементов в воде реки резко снижаются, а далее вниз по потоку не превышают фоновых показателей.

Для элементов третьей группы Na - Mg - Cu - Zn - Cd характерно равномерное распределение концентраций в донных илах р. Безымянка. На всем протяжении русла реки, включая область высоких концентраций в природных водах, их содержания в илах практически не превышают фоновых значений (рис. 4.58). Как видно из представленного материала, привносимые фильтратом в природный водоток натрий, магний, медь, цинк и кадмий не входят в состав вторичных минеральных фаз и практически не сорбируются донными илами. В этой связи можно полагать, что эти элементы способны в составе природных вод мигрировать на значительные расстояния от техногенного источника.

#### **4.4. Формирование фильтрата техногенных вод из хвостохранилищ железорудных горно-обогатительных комбинатов и воздействие его на природные водотоки.**

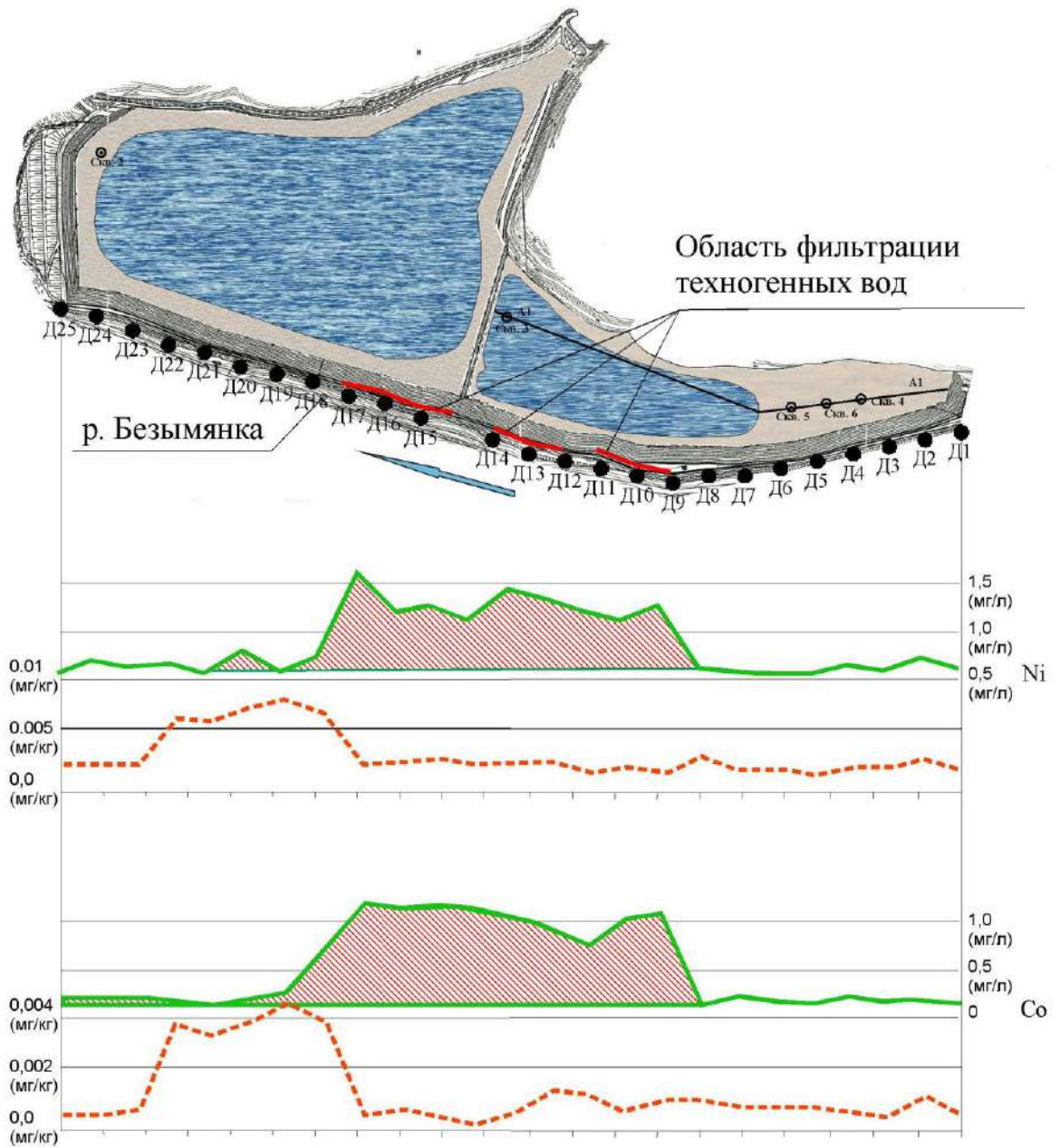
##### **4.4.1 Состав и формирование фильтрата.**

Химический состав фильтрата техногенных вод из хвостохранилища Краснокаменского ГОКа представлен в таблице 4.13. Из анионов в растворе высоким содержанием выделяется гидрокарбонат-ион 151,56 мг/л. Концентрация следующих по значимости сульфат-иона не превышает 49,5 мг/л, а хлоридов 3,86 мг/л. Из катионов в наибольшей концентрации находятся кальций 42,1 мг/л и железо 13,5 мг/л. Натрий не превышает 8,64 мг/л. Воды фильтрата слабо минерализованы и имеют нейтральный показатель pH.



**Рис. 4.56.** Распределение содержаний Ca, Fe, As в поверхностных водах и донных илах р. Безымянка.

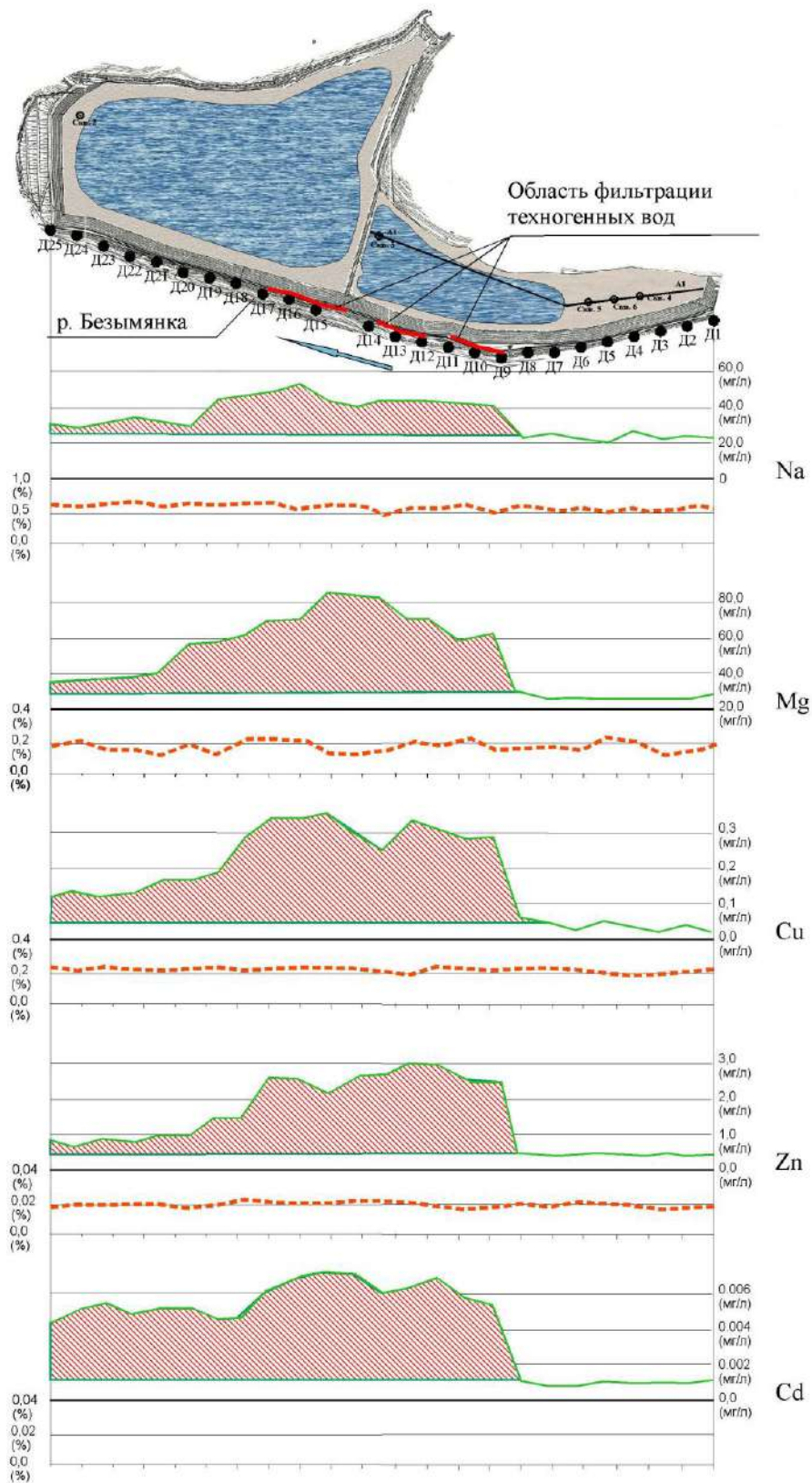
- концентрация элементов в водной среде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- Д1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.



**Рис. 4.57.** Распределение содержаний Co, Ni в поверхностных водах и донных илах р. Безымянка.

- - концентрация элементов в водной среде водотока, мг/л;
- - - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- Д1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.





**Рис. 4.58.** Распределение содержаний Na, Mg, Cu, Zn, Cd в поверхностных водах и донных илах р. Безымянка.

- концентрация элементов в водной среде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %.
- Д1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.



Таблица 4.13. Химический состав фильтрата техногенных вод из хвостохранилища Краснокаменского ГОКа (мг/л)

| Наименование вещества  | Содержание в фильтрате техногенных вод, мг/л |
|------------------------|----------------------------------------------|
| pH, ед.                | 6,3                                          |
| Минерализация, г/л     | 0,28                                         |
| $\text{HCO}_3^-$       | 151,56                                       |
| $\text{Cl}^-$ , мг/л   | 3,86                                         |
| $\text{SO}_4^-$ , мг/л | 49,50                                        |
| $\text{Ca}^{2+}$       | 42,1                                         |
| $\text{Mg}^{2+}$       | 3,7                                          |
| $\text{Fe}^{2+}$       | 13,5                                         |
| $\text{Na}^+$          | 8,64                                         |

Химические параметры водной среды, рассчитанные по формуле Курлова (табл. 4.14), позволяют отнести фильтрующиеся растворы к гидрокарбонатному кальциевому типу.

Таблица 4.14 Классификация фильтрата техногенных вод из хвостохранилища по гидрохимическому составу

|                                            |        |                                       |           |
|--------------------------------------------|--------|---------------------------------------|-----------|
| Хвостохранилище<br>Краснокаменского<br>ГОК | M 0,28 | $\text{HCO}_3$ 69 [ $\text{SO}_4$ 28] | pH<br>6,3 |
|                                            |        | Ca 62 [Fe 14 Na 11 Mg 9]              |           |
| вода гидрокарбонатная кальциевая, пресная  |        |                                       |           |

Химический состав техногенного фильтрата по основным параметрам сопоставим с водами техногенного водоносного горизонта, залегающими в основании хвостохранилища (раздел 3.3). Отличия в балансовом составе химических веществ сводятся к тому, что в фильтрационном растворе уменьшены концентрации гидрокарбонатов и железа, но отчетливо выражено повышение сульфатов. Результаты анализов содержания водорастворимых микрокомпонентов в фильтрационном растворе представлены в таблице 4.15. Доминируют следующие ингредиенты: железо 13,5 мг/л, марганец 0,85 мг/л, алюминий 0,6 мг/л, стронций 0,11 мг/л, барий 0,034 мг/л, титан 0,085 мг/л. В интервале концентраций 0,001 – 0,01 мг/л установлены медь, цинк, хром, молибден, никель, кобальт, ванадий. В концентрациях 0,0001 – 0,001 мг/л обнаружены свинец, кадмий, уран.

Оценка геохимической подвижности микрокомпонентов в фильтрационном растворе произведена посредством расчета коэффициента  $K_p$  (табл. 4.15). Динамика изменения миграционной активности ингредиентов в системе "техногенный водоносный

горизонт - фильтрат техногенных вод" в хвостохранилище Краснокаменского ГОКа приведена на рисунке 4.59.

Таблица 4.15. Коэффициент геохимической подвижности ( $K_p$ ) элементов для фильтрата техногенных вод из хвостохранилища Краснокаменского ГОКа

| Элемент               | $n_x$ ,<br>% | $m_x$ ,<br>мг/л | $K_p$ |
|-----------------------|--------------|-----------------|-------|
| 1                     | 2            | 3               | 4     |
| Ba                    | 0,16         | 0,034           | 0,08  |
| Cd                    | 0,00012      | 0,00001         | 0,03  |
| Co                    | 0,012        | 0,0034          | 0,1   |
| Cr                    | 0,0243       | 0,0037          | 0,05  |
| Cu                    | 0,026        | 0,011           | 0,15  |
| Mn                    | 0,28         | 0,85            | 1,08  |
| Mo                    | 0,0049       | 0,0011          | 0,08  |
| Ni                    | 0,0049       | 0,0015          | 0,11  |
| Pb                    | 0,0031       | 0,00016         | 0,02  |
| Sr                    | 0,025        | 0,11            | 1,57  |
| Ti                    | 0,26         | 0,085           | 0,12  |
| V                     | 0,0051       | 0,0014          | 0,10  |
| Zn                    | 0,029        | 0,008           | 0,10  |
| Al                    | 4,8          | 0,6             | 0,04  |
| Ca                    | 2,72         | 42,1            | 5,53  |
| Fe                    | 20,3         | 13,5            | 0,24  |
| Mg                    | 0,89         | 3,7             | 1,48  |
| Na                    | 1,83         | 8,64            | 1,69  |
| U                     | 0,00076      | 0,00018         | 0,08  |
| Минерализация,<br>г/л |              | 0,28            |       |

Ряд миграционной активности микрокомпонентов выглядит следующим образом:

- подвижные: кальций, натрий, магний, марганец, стронций;
- слабоподвижные: медь, железо, титан, никель, цинк ванадий, кобальт;
- инертные: алюминий, хром, молибден, барий, уран.

Миграционные параметры подвижности элементов в фильтрате, сопоставимы с показателями их подвижности в воде техногенного водоносного горизонта только в группах высокоподвижных (табл. 4.16).

Миграционные параметры микрокомпонентов в подвижных и слабо подвижных группах существенно меняются. В фильтрационном растворе падение подвижности характерны для алюминия, титана, хрома, молибдена, урана. По значениям показателей они переходят в группу инертных, а мышьяк в группу слабоподвижных.

| Техногенный фильтрат                  |                                                 |      |      |      |      |      |                                      |      |      |     |     |     |          |      |      |      |      |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------------------|------|------|-----|-----|-----|----------|------|------|------|------|
| Химический состав воды                | M 0,28 HCO <sub>3</sub> 69 [SO <sub>4</sub> 28] |      |      |      |      |      | Гидрокарбонатная кальциевая, пресная |      |      |     |     |     |          |      |      |      |      |
| Миграционная активность               | Ca 62 Fe 14 Na 11 Mg 9                          |      |      |      |      |      | pH 6,3                               |      |      |     |     |     |          |      |      |      |      |
| Элементы                              | Подвижные                                       |      |      |      |      |      | Слабо- подвижные                     |      |      |     |     |     | Инертные |      |      |      |      |
|                                       | Ca                                              | Na   | Sr   | Mg   | Mn   | Fe   | Cu                                   | Pi   | Ni   | Zn  | V   | Co  | Ba       | Mo   | U    | Cr   | Al   |
| Коэффициент геохимической подвижности | 5,53                                            | 1,69 | 1,57 | 1,48 | 1,08 | 0,24 | 0,15                                 | 0,12 | 0,11 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,08     | 0,08 | 0,05 | 0,05 | 0,04 |

| Техногенный водоносный горизонт       |                            |      |      |      |      |      |                                                |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|------------------------------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Химический состав воды                | M 0,39 HCO <sub>3</sub> 94 |      |      |      |      |      | Гидрокарбонатная кальциево-железистая, пресная |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |
| Миграционная активность               | Fe 49 Ca 43 Na 6           |      |      |      |      |      | pH 6,5                                         |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |
| Элементы                              | Подвижные                  |      |      |      |      |      | Слабоподвижные                                 |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |
|                                       | Ca                         | Na   | Sr   | Mn   | Mo   | Mg   | U                                              | Cu   | Ba   | Fe   | Al  | V    | Co   | Ti   | Cr   | Ni   | Zn   |
| Коэффициент геохимической подвижности | 4,37                       | 1,77 | 1,74 | 1,34 | 1,28 | 1,17 | 1,13                                           | 1,14 | 1,06 | 1,01 | 0,2 | 0,15 | 0,14 | 0,14 | 0,13 | 0,12 | 0,11 |

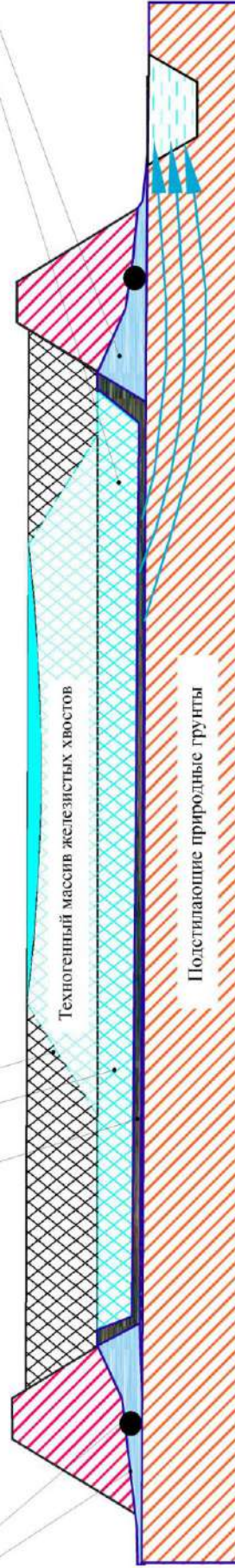
Верхний горизонт массива железистых хвостов

Нижний горизонт массива железистых хвостов

Зона выраженного вторичного минералообразования

Граница растекания фильтрата техногенных вод

Внутридамбовые дренажные сооружения для сбора фильтрата



**Рис. 4.59.** Химический состав техногенных вод, показатели геохимической подвижности и миграционной активности водорастворимых элементов в хвостохранилище Краснокаменского ГОКа.

Таблица 4.16. Коэффициент геохимической подвижности ( $K_p$ ) элементов для техногенного водоносного горизонта хвостохранилища Краснокаменского ГОКа

| Элемент            | $n_x$ , % | $m_x$ , мг/л | $K_p$ |
|--------------------|-----------|--------------|-------|
| 1                  | 2         | 3            | 4     |
| Ba                 | 0,041     | 0,17         | 1,06  |
| Co                 | 0,012     | 0,0065       | 0,14  |
| Cr                 | 0,023     | 0,0117       | 0,13  |
| Cu                 | 0,0142    | 0,065        | 1,14  |
| Mn                 | 0,38      | 1,98         | 1,34  |
| Mo                 | 0,0005    | 0,0025       | 1,28  |
| Ni                 | 0,0061    | 0,0029       | 0,12  |
| Pb                 | 0,0054    | 0,00079      | 0,04  |
| Sr                 | 0,042     | 0,285        | 1,74  |
| Ti                 | 0,61      | 0,32         | 0,14  |
| V                  | 0,03      | 0,018        | 0,15  |
| Zn                 | 0,022     | 0,0087       | 0,11  |
| Al                 | 6,8138    | 5,25         | 0,20  |
| Ca                 | 2,53      | 43,1         | 4,37  |
| Fe                 | 17,5      | 69           | 1,01  |
| Mg                 | 0,241     | 1,1          | 1,17  |
| Na                 | 1,03      | 7,1          | 1,77  |
| U                  | 0,00041   | 0,0018       | 1,13  |
| Минерализация, г/л |           | 0,39         |       |

Снижение показателей коэффициента подвижности микрокомпонентов в системы «техногенный водоносный горизонт – фильтрат техногенных вод» по всей видимости, связано с изменением окислительно-восстановительных условий водной среды. На природных объектах особенности этого процесса детально изучены Б.Б. Польшовым, А.И. Перельманом, С.Р. Крайновым, В.М. Швецовым, С.Л. Шварцевым.

Установлено, что в условиях восстановительной глеевой обстановки, при слабом содержании свободного кислорода и сульфатов, воды насыщаются водорастворимыми формами водорода, двухвалентного железа, марганца и других ионов и соединений. Миграционная активность практически всех металлов очень высокая. С ростом содержания в воде сероводорода происходит повышение значений Eh, что сопровождается выпадением в осадок вторичных минеральных фаз, связывающих в своем составе широкий спектр элементов.

В хвостохранилище Краснокаменского ГОКа наблюдаются все признаки этого процесса. Состав вод техногенного водоносного горизонта относится к гидрокарбонатному железисто кальциевому типу (глава 3, раздел 3.3). В воде практически отсутствуют сульфаты. Процессы вторичного изменения железистых минералов широко

развиты и зафиксированы современными методами минералогического анализа [185, 186, 187]. В результате разрушения железистых минералов в воды техногенного водоносного горизонта интенсивно поступают ионы растворенного двухвалентного железа, двухвалентного марганца, а также других металлов. Вместе с тем, в придонной части хвостохранилища химические параметры водной среды меняются. В поровых растворах существенно увеличивается содержание сульфатов, концентрация которых может достигать 200 мг/л. Увеличение содержания сероводорода в техногенных водах придонной части хвостохранилища приводит к изменению окислительно-восстановительных условий, что и является причиной падения миграционной активности растворимых ингредиентов, вплоть до их осаждения.

Так  $\text{Fe}^{2+}$ , мигрируя в глеевой среде преимущественно в ионной форме, при росте содержания сероводорода образует в придонной части массива хвостов железистые сульфиды марказит ( $\text{FeS}_2$ ), гидротроиллит ( $\text{FeS} \times n\text{H}_2\text{O}$ ).

Кроме вторичных сульфидных железистых минералов, в хвостах широко развита тонкодисперсная рентгеноаморфная железистая алюмосиликатная минеральная фаза. При проведении технологических испытаний крупно объемных проб на предмет вторичного использования хвостов в промышленном производстве, в ходе минералогического анализа нами установлено, что содержание рентгеноаморфной фазы довольно значительное до 23,5 %. По сути своей рентгеноаморфная фаза является цементирующим веществом для рудных зерен и агрегатов. Это существенным образом сказывается на степени раскрытия рудных минералов. Так, в большинстве своем, классы крупности рудных минералов можно определить только после длительного отмучивания техногенного сырья.

Микронзондовым анализом в составе рентгеноаморфной фазы установлено высокое содержание железа 39,64 % и кислорода 31,60 %. В меньших количествах присутствует кремний 13,07 %, алюминий 11,77 %, титан 1,55 %, марганец 1,45 %, а также до 0,5 % кобальт и ванадий (рис. 4.60). Поскольку  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  являются хорошо растворимыми компонентами в практически бескислородных водах, можно полагать, что концентрация аморфных минеральных фаз железа могла происходить за счет нарастания растворенного в воде кислорода в несколько этапов по схеме:



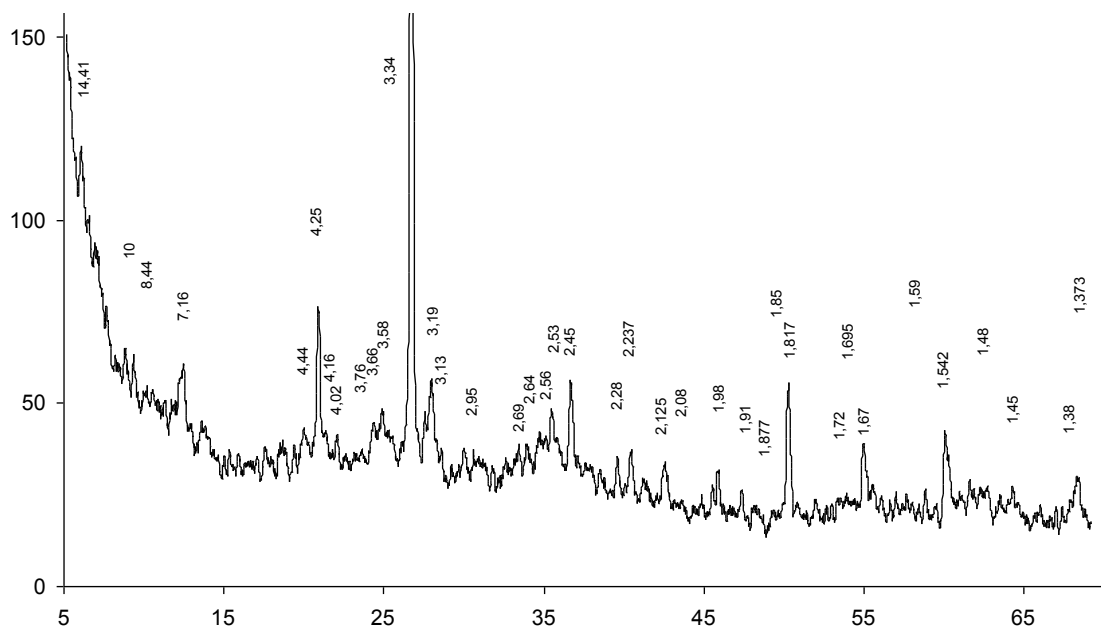
При проведении рентгенофазового анализа в глинисто железистой массе удалось установить наличие скрытокристаллического водного силиката железа – гриналита ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2 \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . На дифрактограмме (рис.4.61) железистый минерал представлен в виде дифракционного максимума  $d=7,16 \text{ \AA}$ , *JCPDS*, 45-1353.



Spectrum: Point

| Element   | AN | Series   | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|-----------|----|----------|----------------|----------------|
| Iron      | 26 | K-series | 39,64          | 19,39          |
| Oxygen    | 8  | K-series | 31,60          | 53,94          |
| Silicon   | 14 | K-series | 13,07          | 12,70          |
| Aluminium | 13 | K-series | 11,77          | 11,92          |
| Titanium  | 22 | K-series | 1,55           | 0,88           |
| Manganese | 25 | K-series | 1,45           | 0,72           |
| Cobalt    | 27 | K-series | 0,61           | 0,28           |
| Vanadium  | 23 | K-series | 0,30           | 0,16           |
| Total:    |    |          | 100,00         | 100,00         |

**Рис. 4.60.** Химический состав аморфной глинисто-железистой массы, цементирующей обломочный материал хвостов. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.



**Рис. 4.61.** Рентгенофазовый анализ аморфного водного силиката железа.

Как показали исследования Н.М.Страхова [169] гриналит, наряду с шамозитом, тюрингитом, бавалитом, относится к аутигенным железистым хлоритам широко развитым в осадочных месторождениях железных руд. Особенностью железистых хлоритов является то, что они представляют собой группу минералов переменного состава. В них,



наряду с закисным железом, присутствует также окисное. Образование этих минералов происходит при изменении окислительной обстановки на восстановительную.

Как пишет Н.В.Страхов (1957) "...окисные соединения переходят в закисные, приобретая при этом большую миграционную способность, вновь отлагаются в зависимости от окружающей обстановки в виде силикатов (лептохлоритов)...". Типичным продуктом этих процессов являются оолитовые железистые руды. Аналогичное мнение высказывает А.Г. Бетехтин (1956 г.) [14] "...лептохлориты распространены в осадочных железорудных месторождениях, слагая особую фацию силикатных руд железа, возникающую в условиях недостатка кислорода...". Опираясь на изложенный материал можно полагать, что и в техногенных отложениях аморфные минеральные фазы железа способны при благоприятных условиях упорядочить свою структуру до скрытокристаллического состояния минеральных форм водного силиката железа.

Кроме того, восстановительная среда способствует появлению вторичных минеральных фаз хрома. При осаждении хрома из растворов большую роль играет взаимодействие  $Fe^{2+}$  с соединениями S (Водяницкий Ю.Н. [27] Wielinga et al., 2001 [236]). При взаимодействии хрома с участием  $Fe^{2+}$  и  $S^{2-}$  может образовываться относительно нерастворимая гидроокись  $Cr_{1-x}Fe_x(OH)_3 \cdot nH_2O$  (Earу, Rai, 1991 [220]; Patterson et al., 1997 [233]), что имеет существенное значение для закрепления хрома в твердом осадке массива хвостов. Кроме этого при снижении Eh до значений 350 мВ и менее происходит образование малорастворимого скрытокристаллического соединения Cr (OH)<sub>3</sub>:



Показателен также уран, который на восстановительном барьере осаждается по следующей формуле:



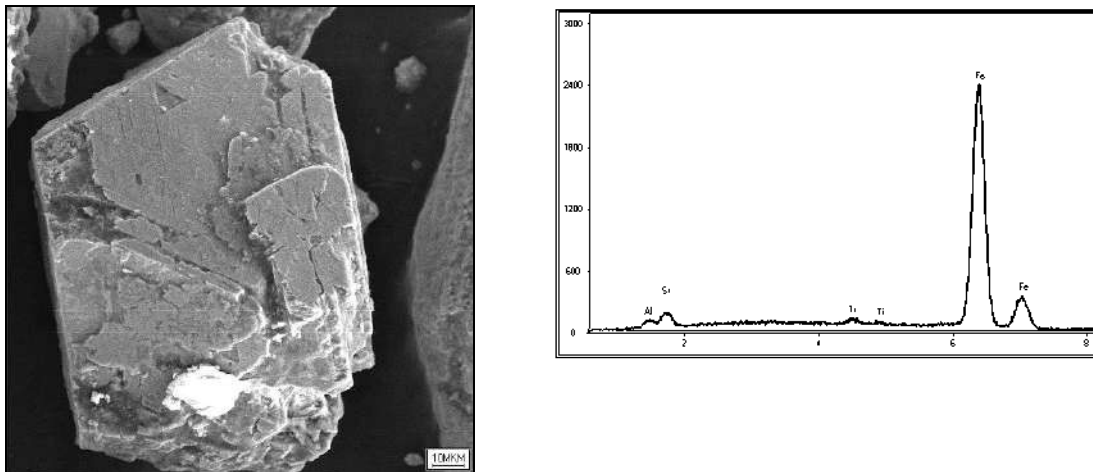
Образование колломорфных почковидных форм уранинита  $UO_2$  (тв), можно наблюдать в составе железистых хвостов Краснокаменского ГОКа методами электронной микроскопии (рис. 4.62).

Помимо собственных минеральных форм отмеченные выше ингредиенты (алюминий, титан, хром, молибден, уран) способны сорбироваться вторичными

гидроксидами железа, которые в массиве лежалых железистых хвостов замещают магнетит и гематит (раздел. 2.3.3).

Подтверждением этому служат работы зарубежных авторов, в которых выявлено, что при осаждении металлы могут входить в гидроксиды железа (Martinez, McBride, 1998; Benner et al., 2002; Cooper et al., 2000; 2005; Hansel et al., 2003; Zachara et al., 2002), либо сорбироваться на поверхности минеральных форм (Manning, Goldberg, 1996; Jackson, Miller, 2000). Со временем, в результате диффузии ионы металлов способны закрепляться и в глубине частиц.

Для оценки роли вторичных минералов железа в сорбционном процессе осаждения металлов из техногенных вод хвостохранилища Краснокаменского ГОКа, автором выполнен микронзондовый анализ гидроксидов железа, отобранных из нижней части разреза железистых хвостов. Установлено, что в их составе, помимо железа 49,47 %, присутствуют кислород 23,19 %, кремний 8,81 %, алюминий 8 %, а также калий 1,99 %, магний 0,99%, титан, хром, молибден.



**Рис. 4.62.** Гнездообразное минеральное обособление оксида урана ( $UO_2$ ) в мартитизированном магнетите. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что падение подвижности микрокомпонентов в системе " техногенный водоносный горизонт - фильтрат техногенных вод" определяется изменением химического состава и окислительно-восстановительных условий водной среды. Вторичные минералы выполняют роль осадителей для большой группы ингредиентов, в результате чего алюминий, титан, хром, молибден, уран из подвижных и слабо подвижных переходят в инертные. Их концентрации в фильтрационном растворе существенно падают.

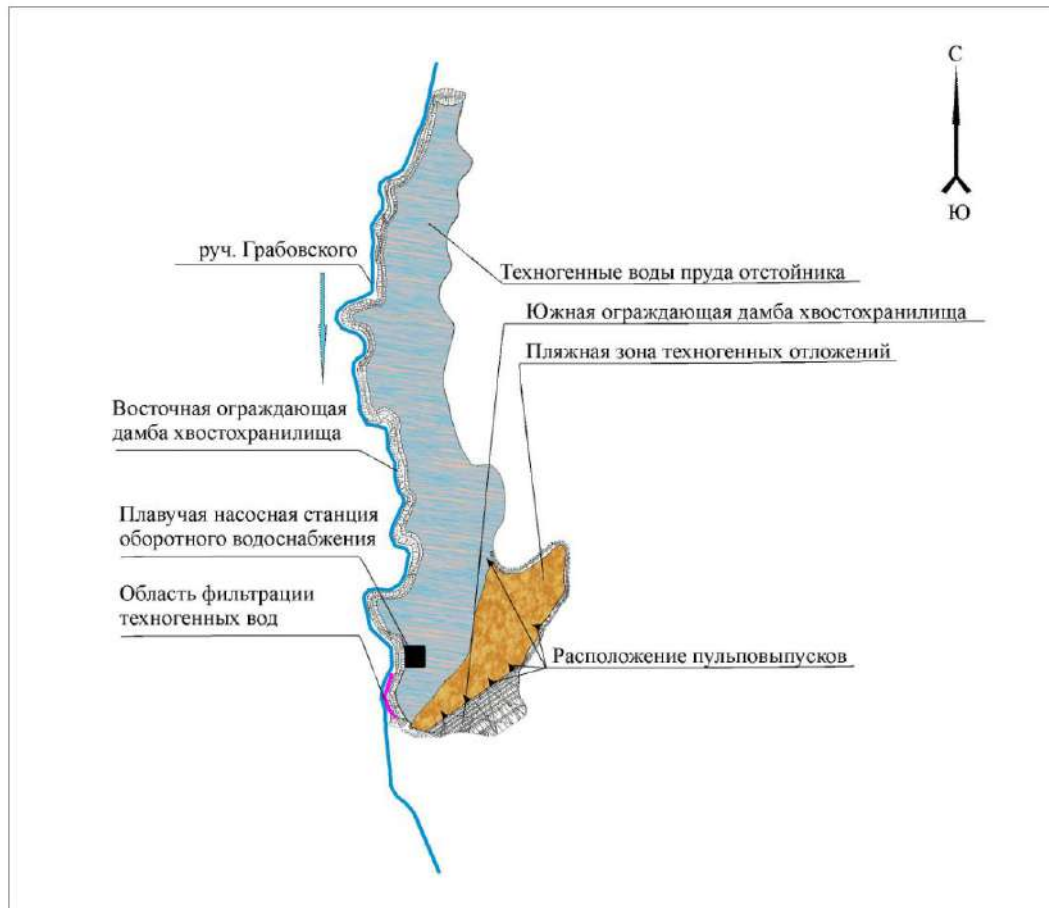
#### 4.4.2 Воздействие фильтрата на природные водотоки

Воздействие накопителей железистых хвостов на водотоки обусловлено миграционной водной активностью присутствующих в техногенном фильтрате загрязняющих ингредиентов (табл. 4.16). Однако уже на выходе фильтрата из накопителя происходит существенное изменение окислительно-восстановительных условий водной среды вследствие активизации свободного кислорода из атмосферного воздуха. В дальнейшем окислительный баланс еще более увеличивается за счет взаимодействия богатых кислородом природных вод с практически бескислородными фильтрационными потоками. Окислительный (кислородный) барьер, формирующийся на встречном рубеже потоков, способствует переводу растворимых соединений в осадок. В природной среде специфика образования окислительного барьера достаточно хорошо изучена Шварцевым С.Л., Перельманом А.И. и др. Установлено, что при смене восстановительной обстановки на окислительную происходит окисление низковалентных соединений железа до плохо растворимых трехвалентных гидроксидов, способных сорбировать металлы.

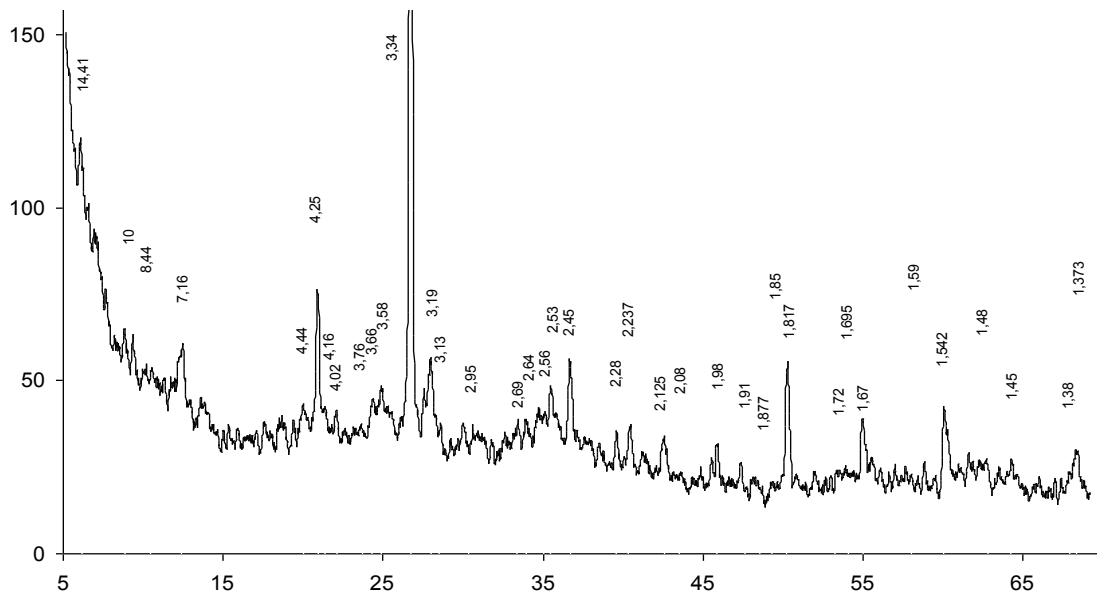
При обследовании фильтрационных потоков, дренирующих из подошвы опорной дамбы промнакопителя Краснокаменского ГОКа (рис. 4.63), активное накопление гидроксидов железа фиксируется в виде ржаво-бурых корок и стяжений в пределах береговой полосы руч. Грабовского (рис. 4.2 в).

Рентгенофазовым анализом установлено, что основной минеральной формой железистых стяжений является гетит ( $\alpha\text{FeOOH}$ ,  $d= 4,16; 4,04; 1,72 \text{ \AA}$ , JCPDS, 17-536) (рис. 4.64). При изучении под электронным микроскопом отчетливо проявлены его две минеральные модификации. С поверхности, стяжения покрыты землистыми и порошковатыми агрегатами, с примазками глин. При разломе стяжений, на свежем сколе проявляются ячеистые, колломорфные выделения ржаво-бурого цвета. Химический состав поверхности и внутренней части железистых стяжений, в целом, близки между собой (рис. 4.65). Различие наблюдается в колебании содержаний железа от 60,1 % до 86,2 % и алюминия от 6,9 % до 26,2 %. Данный факт обусловлен широким диапазоном присутствия глинистых примазок. Содержание кремния изменяется от 2,2 % до 3,0 %, из металлов установлены марганец 2,1 %, титан 1,2 %, ванадий 0,9 %.

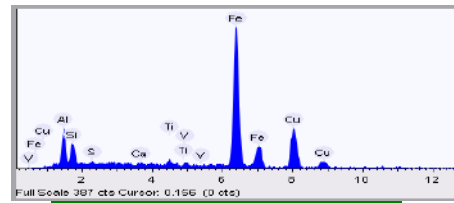
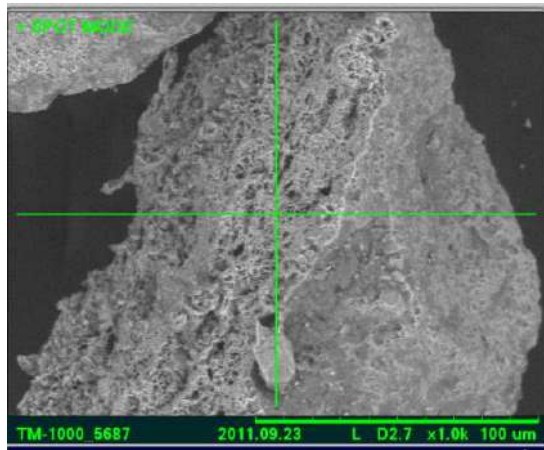
Дальнейшее поведение подвижных и слабо подвижных элементов в водном потоке речных систем неоднозначно. Оценку дифференциации миграционных свойств элементов можно провести на примере взаимодействия системы "хвостохранилище Краснокаменского ГОКа – руч. Грабовский".



**Рис. 4.63.** Ситуационный план размещения хвостохранилища Краснокаменского ГОКа.

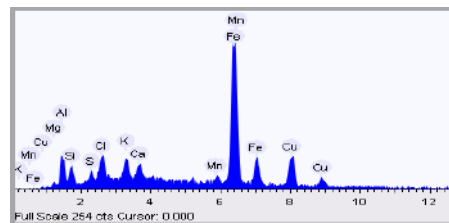
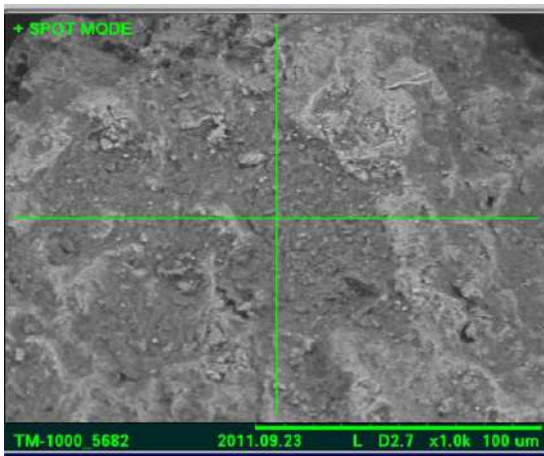


**Рис. 4.64.** Дифрактограмма минерального состава железистых стяжений, формирующихся на встречном геохимическом барьере техногенного фильтрата и природных вод руч. Грабовского.



| Element  | Weight % |
|----------|----------|
| Aluminum | 6.9      |
| Silicon  | 3.0      |
| Sulfur   | 0.4      |
| Calcium  | 0.4      |
| Titanium | 1.2      |
| Vanadium | 0.9      |
| Iron     | 87.2     |
| Copper   | 0.0      |

а



| Element   | Weight % |
|-----------|----------|
| Magnesium | 0.6      |
| Aluminum  | 26.2     |
| Silicon   | 2.2      |
| Sulfur    | 1.0      |
| Chlorine  | 2.9      |
| Potassium | 2.7      |
| Calcium   | 2.2      |
| Manganese | 2.1      |
| Iron      | 60.1     |
| Copper    | 0.0      |

б

**Рис. 4.65.** Химический состав внутренней зоны (а) и поверхности (б) железистых стяжений. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах, с результатами энергодисперсионного микроанализа.

Для изучения состава речных вод произведен отбор гидрохимических проб из водотока на участке, прилегающем к восточной дамбе обвалования хвостохранилища, а также выше и ниже от нее по потоку. Пункты наблюдений располагались сверху вниз по направлению движения водотока на расстоянии 50 м друг от друга. В каждом пункте наблюдения, параллельно с гидрохимическими пробами, отбирались донные иловые отложения. Фоновые пробы взяты в пунктах, расположенных в 100 м выше по потоку реки от хвостохранилища. Схема расположения пунктов отбора проб представлена на рисунке 4.67. Результаты лабораторного исследования гидрохимических проб и донных илов приведены в таблицах 4.17 и 4.18.

Природные воды руч. Грабовского обладают нейтральным показателем рН 6,5 ед. По химическому составу воды ручья относятся к гидрокарбонатному, кальциво-магниевому типу. Концентрация элементов сверху вниз по течению водотока изменяется (табл. 4.17). Особенно это заметно в зоне воздействия фильтрата на водоток.

Между пунктами наблюдения П-18 – П-20 показатель рН опускается до значений 4,5 - 5 ед., количество сульфатов резко возрастает до 98 мг/л, содержания гидрокарбонатов напротив, падает до 158 мг/л. Химический тип воды сдвигается к сульфатно-гидрокарбонатному кальциевому. В воде ручья происходит существенный рост содержания привнесенных техногенным потоком элементов. Концентрация натрия возрастает до 12,7 мг/л, магния до 2,99 мг/л, железа до 1,71 мг/л, никеля 0,028 мг/л, цинка до 0,015 мг/л, меди до 0,0067 мг/л, кобальта до 0,00036 мг/л.

Максимальные концентрации элементов в воде руч. Грабовского пространственно сопряжены с зоной разгрузки техногенного фильтрата в природный водоток (рис. 4.66 и рис. 4.69). На этом отрезке ручья Na, Mg, Sr, Fe, Mn, Ti, V, Co, Ni, Cu, Zn превышают фоновые значения в 2,5 – 12 раз. Однако в донных илах фиксируется накопление лишь Fe, Mn, Ti, V, Co. Содержания остальных элементов близки к фоновым значениям (рис. 4.68 и рис. 4.69). Специфика пространственного взаимоотношения элементов в системе "речная вода - речные донные илы" представленная на графических диаграммах, позволяет выделить две ассоциации.

Первую ассоциацию составляют Fe – Mn – Ti – V – Co. На диаграммах отчетливо проявлено пространственное совпадение максимальных показателей содержания элементов в илах с максимальными содержаниями их в речной воде (рис. 4.66 и рис. 4.67). Это объясняется тем, что при смешивании техногенных и природных вод, преобладают окислительные условия среды, где в результате окисления и последующего гидролиза осаждаются твердые фазы гидроксидов железа. При формировании новообразованных минеральных фаз, в их составе появляются Mn, Ti, V, Co.

Вторая группа элементов включает Na – Mg – Sr – Cu – Zn. Для элементов этой группы характерно равномерное распределение концентраций в донных илах руч. Грабовского, которые практически на всем протяжении водотока не превышают фоновых значений (рис. 4.68 и рис. 4.69). Вероятно, Na – Mg – Sr – Cu – Zn не принимают участия в образовании вторичных минеральных фаз и практически не сорбируются донными илами. Полученные данные позволяют полагать, что элементы второй группы способны в составе природных вод мигрировать на значительные расстояния от техногенного источника.



Таблица 4.17. Содержание элементов в поверхностных водах руч. Грабовского

| Пункт наблюдения | Содержание в мг/л |      |       |        |        |      |        |       |        |         |        |
|------------------|-------------------|------|-------|--------|--------|------|--------|-------|--------|---------|--------|
|                  | Na                | Mg   | Sr    | Cu     | Zn     | Fe   | Mn     | Ti    | V      | Co      | Ni     |
| П-1              | 2,01              | 0,62 | 0,095 | 0,0017 | 0,0012 | 0,32 | 0,022  | 0,022 | 0,0024 | 0,00011 | 0,0011 |
| П-2              | 3,55              | 1,03 | 0,075 | 0,0013 | 0,0018 | 0,26 | 0,0091 | 0,025 | 0,0023 | 0,00016 | 0,0015 |
| П-3              | 3,08              | 1,04 | 0,11  | 0,0020 | 0,0027 | 0,27 | 0,019  | 0,013 | 0,0023 | 0,00015 | 0,0011 |
| П-4              | 2,01              | 0,62 | 0,12  | 0,0023 | 0,0012 | 0,24 | 0,022  | 0,013 | 0,0023 | 0,0001  | 0,0013 |
| П-5              | 2,10              | 0,41 | 0,088 | 0,0020 | 0,0013 | 0,30 | 0,012  | 0,025 | 0,0028 | 0,00022 | 0,0017 |
| П-6              | 2,24              | 0,56 | 0,056 | 0,0016 | 0,0016 | 0,33 | 0,014  | 0,017 | 0,0025 | 0,00017 | 0,0014 |
| П-7              | 2,26              | 0,91 | 0,13  | 0,0021 | 0,0020 | 0,27 | 0,013  | 0,011 | 0,0025 | 0,00015 | 0,0016 |
| П-8              | 2,31              | 0,89 | 0,11  | 0,0027 | 0,0024 | 0,36 | 0,011  | 0,021 | 0,0027 | 0,00014 | 0,0011 |
| П-9              | 1,97              | 0,71 | 0,24  | 0,0019 | 0,0016 | 0,23 | 0,0069 | 0,011 | 0,0022 | 0,0002  | 0,0015 |
| П-10             | 2,31              | 0,85 | 0,14  | 0,0017 | 0,0017 | 0,29 | 0,0071 | 0,018 | 0,0025 | 0,0001  | 0,0009 |
| П-11             | 2,31              | 0,92 | 0,12  | 0,0013 | 0,0027 | 0,19 | 0,027  | 0,010 | 0,0022 | 0,00013 | 0,0013 |
| П-12             | 3,15              | 1,00 | 0,068 | 0,0018 | 0,0020 | 0,21 | 0,044  | 0,023 | 0,0028 | 0,0002  | 0,0016 |
| П-13             | 2,84              | 0,83 | 0,1   | 0,0020 | 0,0026 | 0,12 | 0,030  | 0,023 | 0,0024 | 0,0002  | 0,0013 |
| П-14             | 4,93              | 0,32 | 0,05  | 0,0017 | 0,0037 | 0,20 | 0,028  | 0,010 | 0,0022 | 0,0001  | 0,0011 |
| П-15             | 5,50              | 0,22 | 0,06  | 0,0015 | 0,0047 | 0,20 | 0,032  | 0,010 | 0,0022 | 0,0001  | 0,0012 |
| П-16             | 8,70              | 0,51 | 0,11  | 0,0017 | 0,0039 | 0,24 | 0,027  | 0,019 | 0,0025 | 0,00011 | 0,0010 |
| П-17             | 5,20              | 0,68 | 0,46  | 0,0015 | 0,0041 | 0,22 | 0,025  | 0,020 | 0,0026 | 0,0002  | 0,0015 |
| П-18             | 12,70             | 2,8  | 0,88  | 0,0067 | 0,015  | 1,71 | 0,09   | 0,078 | 0,0041 | 0,00036 | 0,0028 |
| П-19             | 11,70             | 2,99 | 0,89  | 0,0060 | 0,013  | 1,62 | 0,09   | 0,076 | 0,0038 | 0,00027 | 0,0021 |
| П-20             | 5,76              | 1,35 | 0,48  | 0,0047 | 0,0068 | 0,51 | 0,017  | 0,035 | 0,0023 | 0,0002  | 0,0017 |
| П-21             | 5,68              | 1,32 | 0,40  | 0,0054 | 0,0059 | 0,42 | 0,014  | 0,028 | 0,0027 | 0,00019 | 0,0016 |
| П-22             | 3,55              | 1,03 | 0,41  | 0,0045 | 0,0054 | 0,28 | 0,011  | 0,026 | 0,0021 | 0,00014 | 0,0016 |
| П-23             | 3,08              | 1,04 | 0,41  | 0,0046 | 0,0045 | 0,30 | 0,019  | 0,021 | 0,0024 | 0,00017 | 0,0016 |

П-1 и П-2 фоновые пункты наблюдения

Таблица 4.18. Содержание элементов в донных илах руч. Грабовского

| Пункт наблюдения | Содержание Na, Mg, Fe в %; остальные в мг/кг |      |      |        |        |      |       |      |        |         |        |
|------------------|----------------------------------------------|------|------|--------|--------|------|-------|------|--------|---------|--------|
|                  | Na                                           | Mg   | Sr   | Cu     | Zn     | Fe   | Mn    | Ti   | V      | Co      | Ni     |
| П-1              | 2,0                                          | 0,56 | 0,01 | 0,0044 | 0,0063 | 2,3  | 0,054 | 0,20 | 0,0051 | 0,00090 | 0,0013 |
| П-2              | 2,0                                          | 0,28 | 0,02 | 0,0040 | 0,0038 | 2,6  | 0,059 | 0,23 | 0,0052 | 0,00092 | 0,0015 |
| П-3              | 1,4                                          | 0,55 | 0,01 | 0,0032 | 0,0073 | 3,7  | 0,072 | 0,29 | 0,0067 | 0,0014  | 0,0028 |
| П-4              | 1,3                                          | 0,53 | 0,01 | 0,0027 | 0,0072 | 3,5  | 0,074 | 0,23 | 0,0053 | 0,0015  | 0,0028 |
| П-5              | 2,0                                          | 0,26 | 0,01 | 0,0044 | 0,0063 | 2,3  | 0,054 | 0,20 | 0,0051 | 0,0009  | 0,0013 |
| П-6              | 2,0                                          | 0,68 | 0,02 | 0,0040 | 0,0038 | 2,6  | 0,059 | 0,23 | 0,0052 | 0,00092 | 0,0015 |
| П-7              | 2,1                                          | 0,55 | 0,01 | 0,0062 | 0,0051 | 3,4  | 0,078 | 0,25 | 0,0063 | 0,0011  | 0,0016 |
| П-8              | 1,2                                          | 0,75 | 0,01 | 0,0036 | 0,0086 | 4,3  | 0,076 | 0,35 | 0,0063 | 0,0017  | 0,0027 |
| П-9              | 2,0                                          | 0,42 | 0,03 | 0,0026 | 0,0055 | 3,1  | 0,075 | 0,34 | 0,0094 | 0,0012  | 0,0021 |
| П-10             | 1,4                                          | 0,57 | 0,01 | 0,0025 | 0,0053 | 3,5  | 0,065 | 0,35 | 0,0048 | 0,0013  | 0,0028 |
| П-11             | 0,61                                         | 0,46 | 0,03 | 0,0018 | 0,0043 | 2,0  | 0,052 | 0,37 | 0,0068 | 0,00089 | 0,0018 |
| П-12             | 1,4                                          | 0,67 | 0,01 | 0,0043 | 0,0011 | 4,4  | 0,083 | 0,35 | 0,0053 | 0,0018  | 0,0024 |
| П-13             | 1,0                                          | 0,56 | 0,02 | 0,0022 | 0,0042 | 2,8  | 0,058 | 0,40 | 0,0043 | 0,0011  | 0,0022 |
| П-14             | 2,4                                          | 0,31 | 0,01 | 0,0021 | 0,0034 | 2,8  | 0,058 | 0,29 | 0,0067 | 0,00071 | 0,0010 |
| П-15             | 1,9                                          | 0,44 | 0,01 | 0,0026 | 0,0056 | 3,5  | 0,073 | 0,40 | 0,0043 | 0,001   | 0,0020 |
| П-16             | 1,7                                          | 0,39 | 0,04 | 0,0021 | 0,0037 | 2,7  | 0,051 | 0,30 | 0,0053 | 0,00087 | 0,0017 |
| П-17             | 0,75                                         | 1,4  | 0,07 | 0,0035 | 0,0029 | 4,1  | 0,054 | 0,34 | 0,0048 | 0,0013  | 0,0016 |
| П-18             | 1,1                                          | 0,93 | 0,06 | 0,0059 | 0,0039 | 19,6 | 0,18  | 0,75 | 0,013  | 0,0096  | 0,0067 |
| П-19             | 0,65                                         | 0,58 | 0,06 | 0,0032 | 0,0023 | 18,8 | 0,18  | 0,65 | 0,0125 | 0,0079  | 0,0047 |
| П-20             | 0,33                                         | 0,44 | 0,03 | 0,0048 | 0,0013 | 5,4  | 0,076 | 0,36 | 0,0071 | 0,0027  | 0,0032 |
| П-21             | 0,32                                         | 0,61 | 0,02 | 0,0036 | 0,0057 | 3,4  | 0,053 | 0,34 | 0,0058 | 0,0019  | 0,0023 |
| П-22             | 0,31                                         | 0,58 | 0,01 | 0,0039 | 0,0012 | 4,1  | 0,067 | 0,31 | 0,0067 | 0,0026  | 0,0026 |
| П-23             | 0,27                                         | 0,51 | 0,02 | 0,0029 | 0,0058 | 3,2  | 0,056 | 0,34 | 0,0051 | 0,0023  | 0,0027 |

П-1 и П-2 фоновые пункты наблюдения

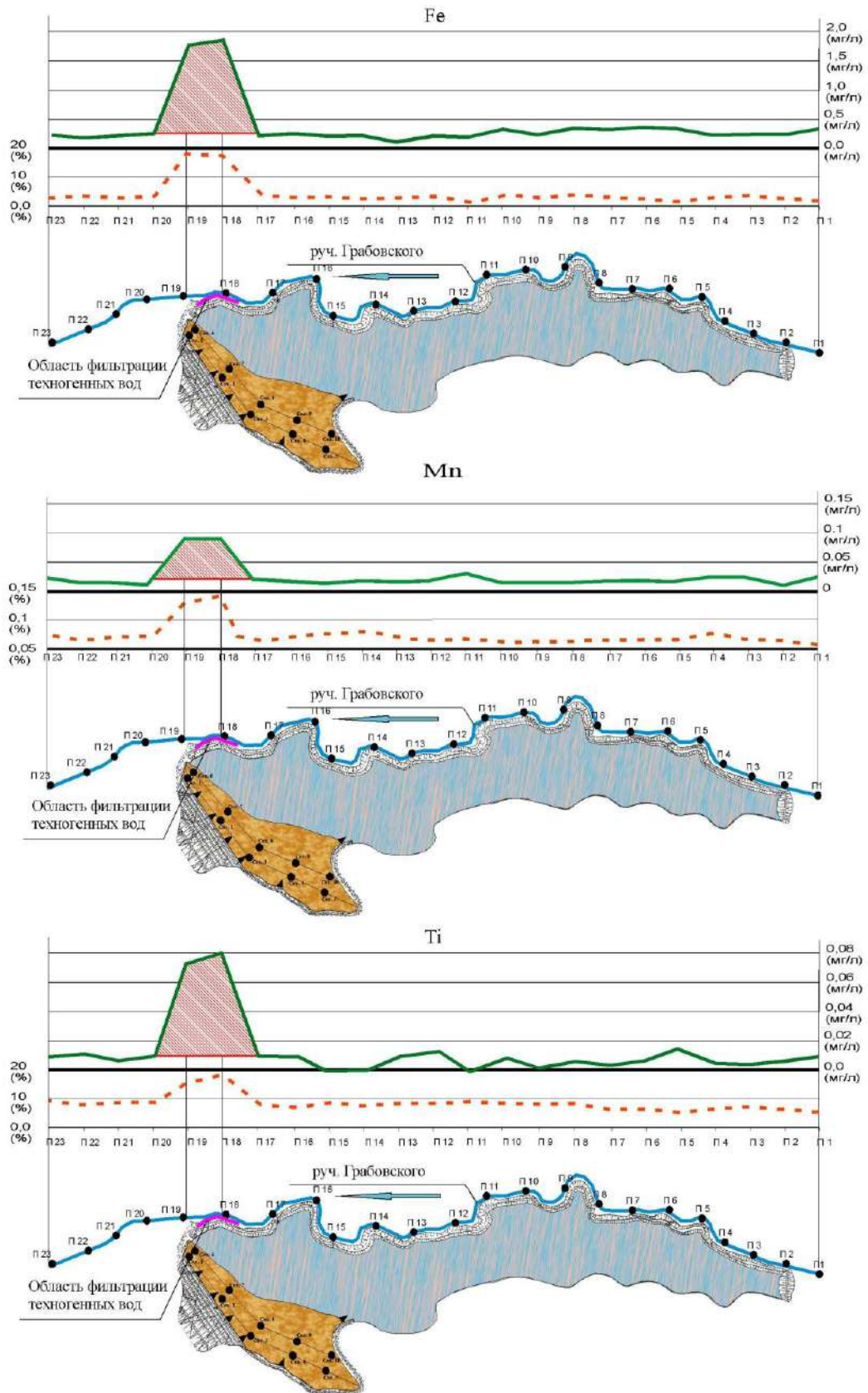


Рис. 4.66. Распределение содержаний Fe, Mn, Ti в поверхностных водах и донных илах руч. Грабовского.

- концентрация элементов в водной среде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- П1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.

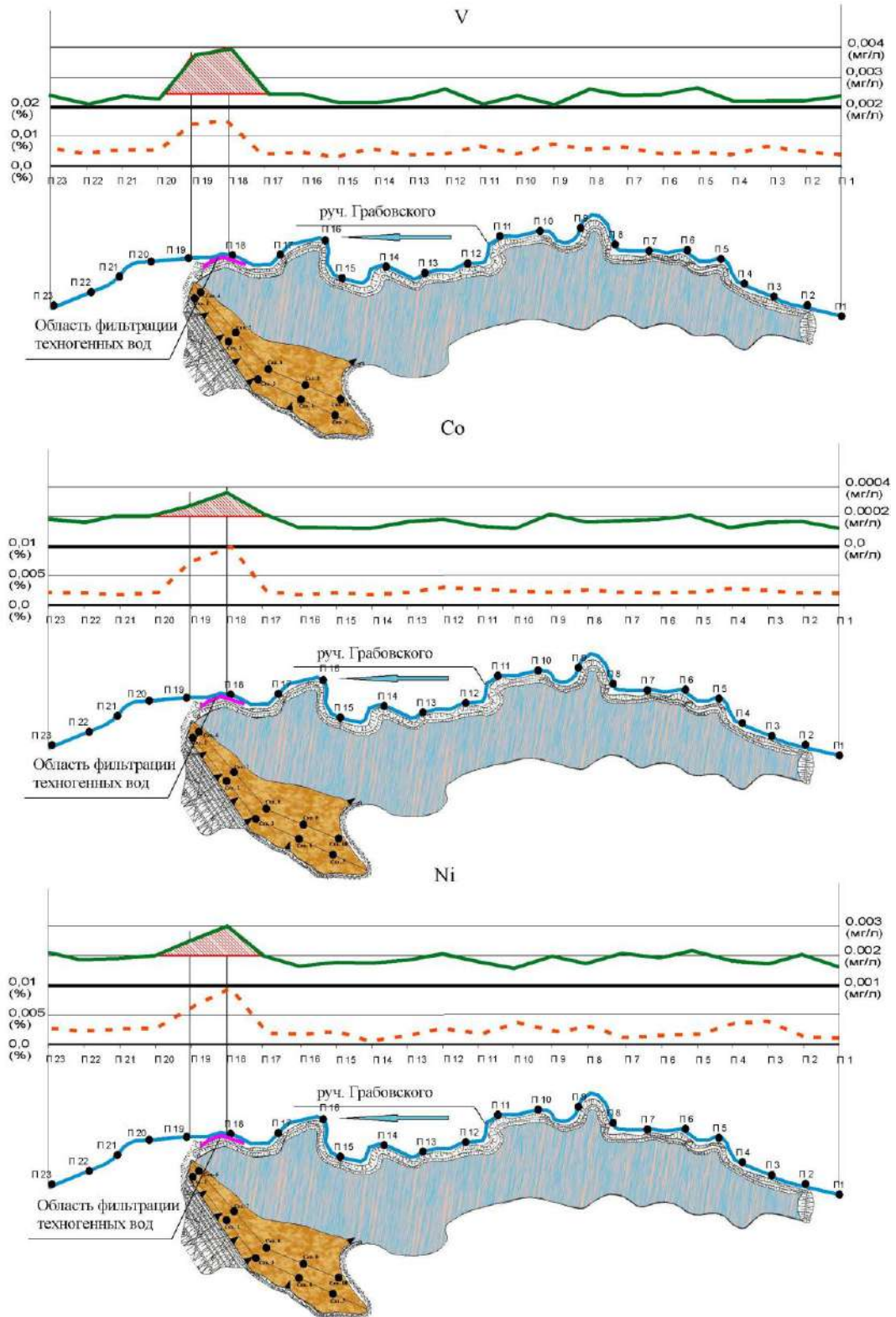
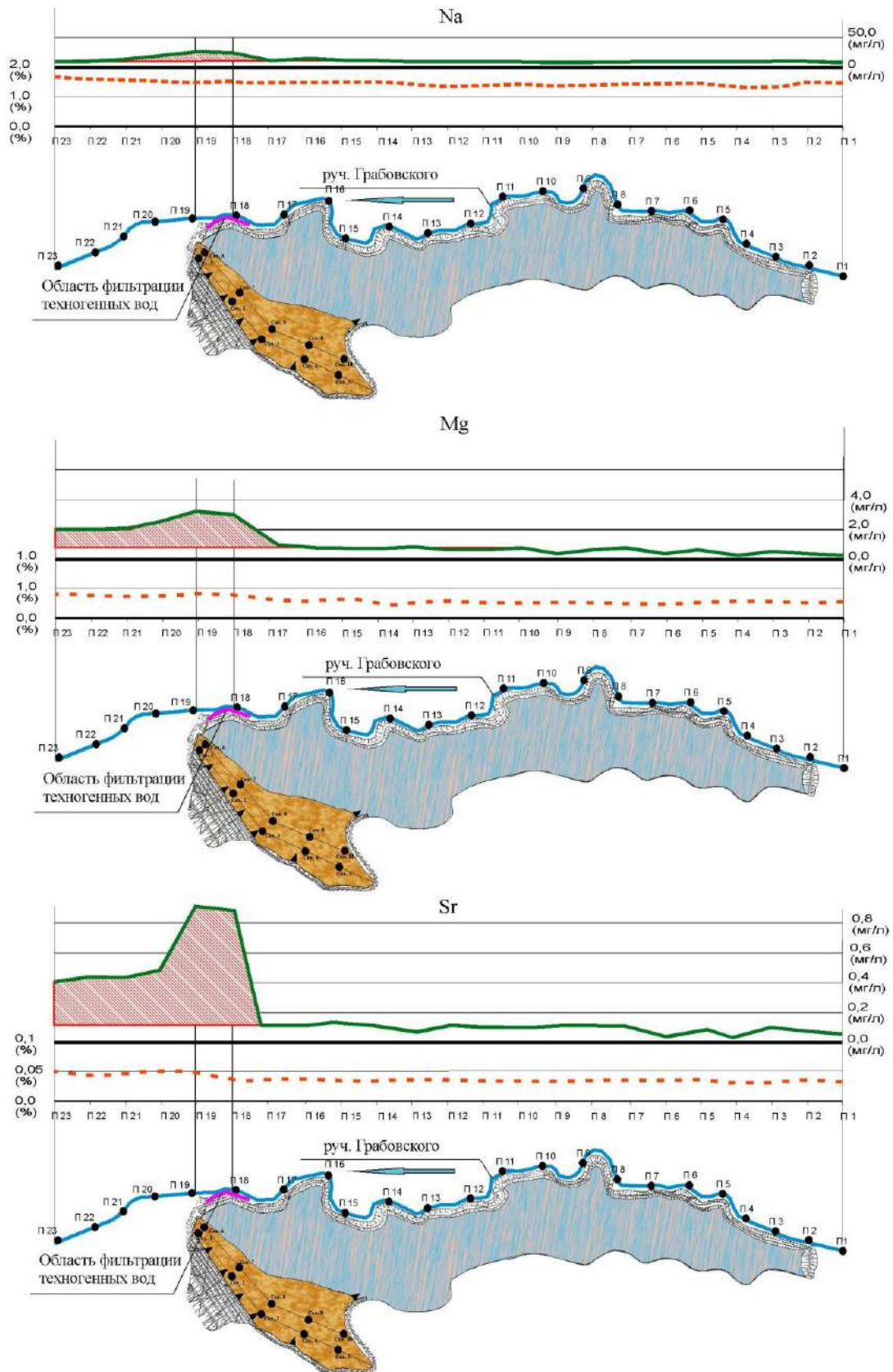


Рис. 4.67. Распределение содержаний V, Co, Ni в поверхностных водах и донных илах руч.Грабовского.

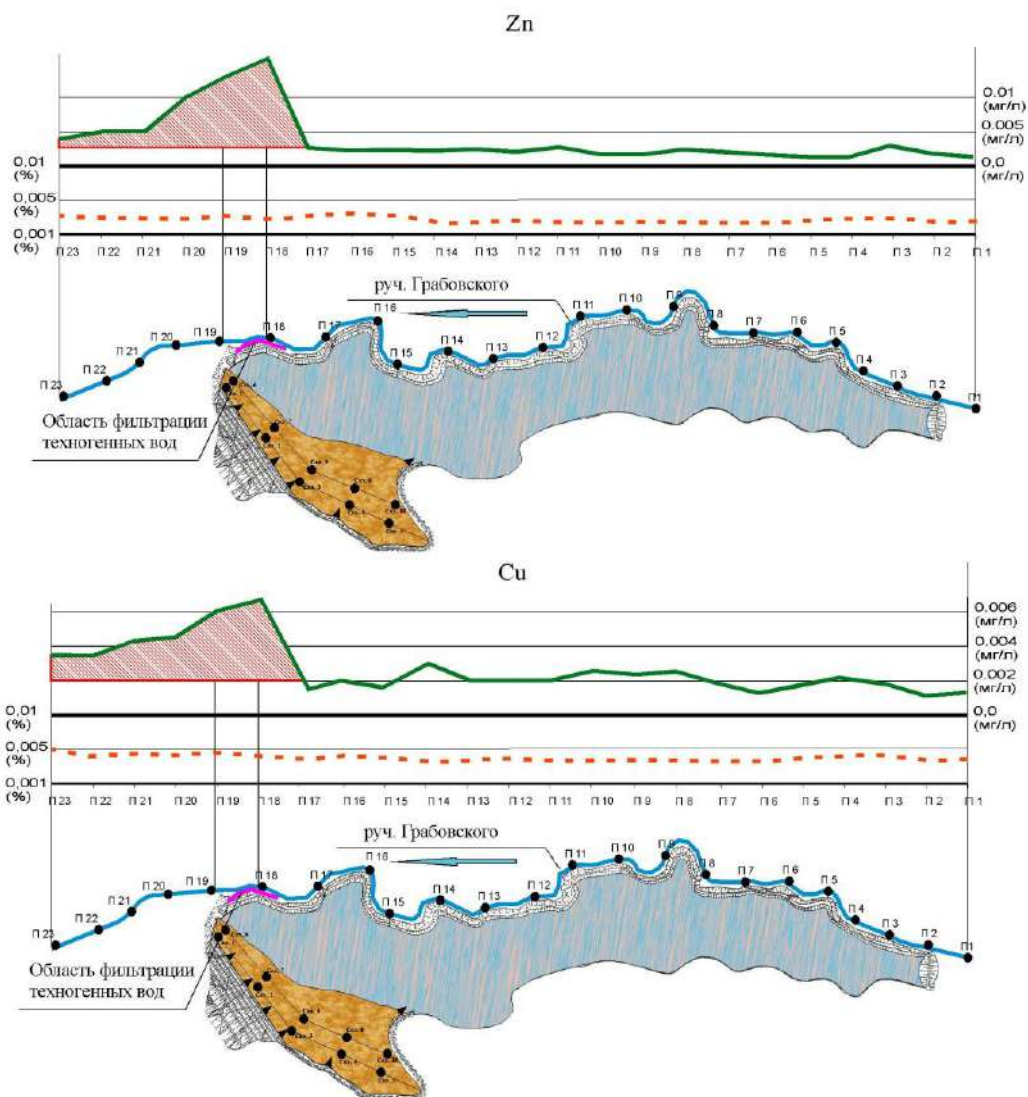
- — — — — концентрация элементов в водной среде водотока, мг/л;
- - - - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- П1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.





**Рис. 4.68.** Распределение содержаний Na, Mg, Sr в поверхностных водах и донных илах руч. Грабовского.

- концентрация элементов в водной среде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- П1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.



**Рис. 4.69.** Распределение содержаний Zn, Cu, в поверхностных водах и донных илах руч. Грабовского.

- концентрация элементов в водной среде водотока, мг/л;
- - - концентрация элементов в донных илах водотока, %;
- П1 - пункты отбора гидрохимических проб и иловых отложений.

#### 4.4. Выводы

1. Поступая за пределы промнакопителей в виде фильтрата техногенные воды способны оказывать негативное воздействие на природную среду. По химическому составу фильтрационные растворы сопоставимы с водами техногенных водоносных горизонтов, залегающими в придонной части золоотвалов и хвостохранищ. Природа этой связи носит генетический смысл и определяет механизм зависимости экологической опасности фильтрата от концентрации и водной подвижности токсичных ингредиентов, присутствующих в составе техногенных вод.



В растворе техногенного фильтрата из золоотвалов, высокоподвижным элементом является Na, подвижными Sr, K, Ba, слабоподвижными Mo, Mg, Cu, Zn. В фильтрате из хвостохранилищ ЗИФ к высокоподвижным относятся Ca, Mg, к подвижным Na, Mn, Ni, Co к слабоподвижным Zn, Cd, Cu, As, Fe. В фильтрационных растворах из хвостохранилища железорудного ГОКа группу подвижных образуют Ca, Na, Mg, Mn, Sr, слабо подвижных Cu, Fe, Ti, Ni, Zn, V, Co, инертных Al, Cr, Mo, Ba, U.

2. На формирование химического состава техногенного фильтрата существенное влияние оказывают процессы, развивающиеся в системе "техногенный водоносный горизонт — техногенные осадки". Производными этой связи являются дизинтеграция и растворение минеральных форм и комплексов, а также вторичное минералообразование. Процессы, выраженные через нестабильность кислотно-щелочного потенциала, равно как и окислительной, глеевой и восстановительной обстановки, определяют геохимическое состояние водной среды внутри промнакопителей и контролируют подвижность каждого ингредиента, вплоть до осаждения их в новообразованных вторичных минеральных фазах.

Выпадающие из растворов вторичные минералы, большей частью проявляющиеся в виде аморфных и микрокристаллических форм, существенно снижают миграционную активность большинства ингредиентов. К данной группе относятся минеральные ассоциации цементации обломочного материала и заполнения пустот в осадочных толщах техногенных массивов. Вторичные минеральные новообразования, при формировании своей структуры, способны захватывать не образующие собственных минеральных форм рассеянные элементы, а также сорбировать их на своей поверхности.

В золоотвалах основными вторичными минеральными выделениями этого вида являются гипс, кальцит, гидросульфокрбосиликат кальция – таумассит, гидросульфалюминат кальция - эттрингит, барит, аморфная карбонатная масса. Гипс образует микрокристаллические игольчатые агрегаты, в которых происходит накопление Ca, S, Al, Na, Ni, Sr. Кальцит, таумассит, эттрингит в виде хлопьевидных и тонкокристаллических выделений заполняют пустоты и трещины в теле осадочного массива, аккумулируя Ca, Al, Fe, Zn, S, U. Барит в виде тонкокристаллических розеточных форм захватывает Ba, S, Ca, Ni, Al. Аморфная карбонатная масса, пропитывая золотые осадки, цементирует стеклофазу, кварц, железистые и алюмосиликатные глобулы. В ее составе связываются Ca, Fe, Al, Na, Mg, S, Sr, Ti, Co, Cr.

В хвостохранилищах ЗИФ группу вторичных минералов формируют различные модификации сульфоарсенатов железа питтицит, туэлит, сармиентит, зикаит, аморфные гидроксиды железа, глинисто-сульфатно-карбонатные образования, а также барит, гипс,

самородная сера, гетит. Коллоидные сульфоарсенаты железа представлены губчатыми, почковидными, дендровидными формами и микроглобулами. В составе сульфоарсенатных фаз аккумулируются Fe, As, S, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Cr, V. Аморфные гидроксиды железа создают минеральную массу, цементирующую рудные зерна и обломки минералов. Наряду с железом в ней содержатся Al, Mn, V, Cu. Землистые глинисто-сульфатно-карбонатные образования накапливают Al, S, Ca, Ba, Ti, Zn, Cu и содержат игольчатые и розеточные формы барита и гипса. Гетит представлен в виде корочек из таблитчатых и чешуйчатых разностей, покрывающих поверхность минералов. В составе гетита доминирует железо, в подчиненном количестве Al, As, Cu, Ni, Co, Pb, Zn, Cd, Mn.

В хвостохранилищах железистых хвостов вторичные минеральные выделения образованы аморфной железисто-алюмосиликатной минеральной фазой, скрытокристаллическими водными силикатами железа и гидроксидами железа. Аморфная железисто-алюмосиликатная минеральная фаза, аккумулирующая Fe, Si, Al, Ti, Mn, Co, V, является основным цементирующим веществом для рудных зерен и агрегатов. Скрытокристаллические водные силикаты железа, зафиксированные в виде гриналита, образуют землистые массы коричневатого цвета. Гидроксиды железа замещают рудные минералы и содержат Fe, Si, Al, S, As, K, Mg, Ti, Cr.

3. Воздействие на природные водотоки, высачивающегося за пределы промнакопителей техногенного фильтрата, осуществляется в два этапа.

Первый этап связан с разгрузкой техногенных фильтрационных потоков в нейтральные природные воды. На участках их взаимодействия формируется встречный геохимический барьер. При нейтрализации фильтрата, на береговой зоне водотоков, вблизи уреза вод происходит выпадение вторичных новообразованных фаз. Активное воздействия атмосферного кислорода способствует росту кристаллических и субкристаллических форм из аморфных и коллоидных новообразованных минеральных фаз.

Второй этап воздействия фильтрационных растворов на речные системы, сменяющий этап выпадение минеральных новообразований в прибрежной зоне, напрямую зависит от способности ионных форм элементов в составе смешанных природно-техногенного вод переносится природными водотоками на значительные расстояния. Большую роль при этом играет возможность элементов противостоять процессам сорбции, на которые способны иловые фракции донных отложений.

В системе «золоотвал – природный водоток» первый этап характеризуется взаимодействием высоко-щелочных фильтрационных растворов с нейтральными водами

речного потока. Вдоль береговой линии образуются зернистые корки, состоящие из кальцита, гипса, барита. Особенностью минеральных образований являются наличие большого количества кристаллических форм. Кальцит представлен вытянутыми кристаллами бочонкообразной формы, содержащими в своем составе Ca, Ni, Al, U, Pb, Fe. Для гипса и барита характерны четко выраженные игольчатые и розеточные образования, накапливающие Ca, S, Ba, Sr, Pb, Al, Si, V.

На втором этапе взаимодействия фильтрационных вод с водами природных водотоков Ca, Sr, Ba, Mo сорбируются донными илами, на что указывает существенное повышение их концентраций в донных отложениях. Вышеперечисленные элементы не способны оказывать значительного негативного влияния на водные объекты. Другая группа элементов Na, K, Mg, Cu, Zn, не сорбируемая донными илами в растворенном виде переносится на значительные расстояния.

На первом этапе взаимодействия кислого техногенного фильтрата из хвостохранилищ ЗИФ с нейтральными природными водами речных систем на поверхности карбонатного и глинисто-сланцевого обломочного материала береговой полосы водотоков и на плавающих нитчатых водорослях выпадают аморфные гидросульфоарсенаты и гидросульфаты железа. Образование вторичных минералов сопровождается появлением в их составе изоморфных примесей Ti, Cr, Pb, V, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Au. На поверхности вторичных минеральных образований адсорбируются Fe, As, Ca, Ba. Уже на начальном этапе взаимодействия с природным водотоком в техногенном фильтрате происходит значительное снижение уровня концентрации большинства токсичных ингредиентов.

Последующий этап воздействия техногенных растворов обусловлен миграционной активностью ионных форм элементов, вносимых фильтратом в природные воды водотоков после выпадения новообразованных минеральных фаз в прибрежной зоне.

По миграционной активности выделяются три группы ассоциированных элементов. Кальций, железо и мышьяк образуют инертную группу элементов. При смешивании техногенных и природных вод эти элементы сразу же выпадают в осадок и образуют вторичные минеральные фазы. Натрий, магний, никель и кобальт сорбируются иловыми фракциями. В составе донных илов они способны мигрировать на незначительные расстояния, не превышающие первые сотни метров от места разгрузки техногенного фильтрата в природный водоток. Медь, цинк и кадмий не образуют самостоятельных вторичных минеральных фаз и не сорбируются донными илами. Эти элементы в составе природных вод способны мигрировать на значительные расстояния от источников техногенного воздействия.

При поступлении фильтрата из хранилища намывных железистых хвостов большую роль на первом этапе играет изменение окислительно-восстановительных свойств дренирующих растворов под воздействием свободного кислорода, источником которого является атмосферный воздух. Поступающий из хвостохранилища фильтрат сталкивается с воздействием на него окислительного (кислородного) барьера, что сопровождается окислением растворенного железа в фильтрате до твердых трехвалентных гидроксидов. Образование твердых фаз гетита обеспечивает накопление в этих минеральных образованиях Fe, Mn, Ti, V, Co, Ni.

На втором этапе, при попадании техногенных растворов в речной водоток, действие окислительного барьера увеличивается за счет содержания в нем высоких концентраций растворенного кислорода. В результате этого в водотоке происходит осаждение гидроксидов железа, а Mn, Ti, V, Co, Ni накапливаются в донных отложениях. Миграционные возможности этих элементов в речном водотоке ограничены. Другая группа элементов представлена Na, Mg, Sr, Cu, Zn. При попадании техногенных растворов в речные водотоки они не участвуют в образовании твердых осадков, а вместе с водным потоком способны переноситься на значительные расстояния.

На основе представленного материала следует следующее защищаемое положение:

**Техногенный водоносный горизонт является источником загрязнителей, которые в составе фильтрата поступают в природные водные объекты. Масштаб распространения ионов токсичных веществ из техногенного фильтрата зависит от интенсивности действия геохимических барьеров: окислительного (атмосферного), где происходит их выпадение в составе новообразованных кристаллических минеральных фаз и сорбционного (природный водоток), где поллютанты аккумулируются новообразованными аморфными минеральными фазами в илистых фракциях речных осадков.**

## **Глава 5. Региональные особенности изменения окружающей среды обусловленные функционированием горнопромышленных природно-технических систем Енисейской Сибири.**

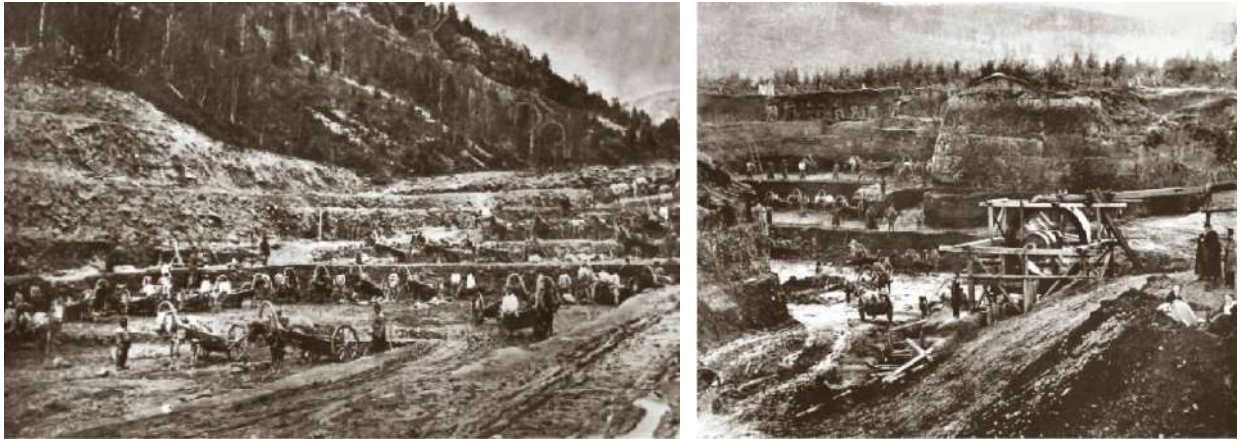
### **5.1 Региональные особенности развития горнорудного производства, как источника формирования ртутного загрязнения окружающей среды.**

Енисейская Сибирь являлась одним из крупнейших промышленных регионов по добыче благородных металлов на территории Российской Империи. Территориально она размещалась в исторических границах Енисейской губернии, образованной в 1822 году по указу императора Александра I. В ее состав входили пять округов: Ачинский; Енисейский; Канский; Красноярский; Минусинский [106]. К середине девятнадцатого века по добыче золота регион прочно занял лидирующее положение в Российской Империи. Подавляющая часть металла была получена при разработке россыпных месторождений золота.

На юге Енисейской Сибири освоение россыпных месторождений началось с 1820 г. Всего с 1820 по 1906 г в Ачинском и Минусинском округах было добыто свыше 3207 пудов золота. В Ачинском округе разработка россыпей преимущественно осуществлялась в Саралинском и Чебаковском золотоносных районах, в долинах рек Средняя и Правая Сарала. Верка, Бобровка, Аязбас, Демидовка, Малый Черный Июс, Рождественка,IZEКИЮЛ, Большая Собака, Тюхтерек. На территории Минусинского округа россыпные месторождения золота отрабатывались в бассейнах рек Западного и Восточного Саяна. На территории Западного Саяна богатые россыпи располагались на р. Большой и Малый Кызас, р. Амыл, а также на левобережье р. Уса, по притокам Узюм, Тихий, Теплый, Золотой. В Восточном Саяне осваивались россыпи в речных системах Кизира и Сисима[106].

Наиболее богатым по добыче золота был Енисейский округ, включавший Северо-Енисейский и Южно-Енисейский золотоносные районы. Золотопромышленность в Енисейской области начала развиваться с 1840 года и уже в первые двадцать лет достигла своего наибольшего развития. Ежегодно Северо-Енисейский район давал от 400 до 863 пудов золота, Южно-Енисейский около 250 пудов. Общее количество приисков, занимавшихся добычей россыпного золота изменялась от 108 до 224 в год. Всего с 1840 по 1907 г. на приисках этих территорий добыто более 26662 пудов золота. Важнейшие золотороссыпные месторождения в Северо-Енисейском районе располагались в речных системах Енашимо и Вангаш. Золотые россыпи эксплуатировались как в долине реки Енашимо, преимущественно в среднем и нижнем

течении, так и по ее правым притокам Калами, Дытын, Огне, Оллонокон. Исключительным богатством содержания золота в песках выделялась речка Актолик системы р. Вангаш. Однако наиболее богатой россыпью обладал участок долины р. Калами с небольшим притоком р. Севагликон. Разрабатывались и менее богатые россыпи р. Панимбы, Таврикуля расположенные в речной системе р. Пит и др. В Южно-Енисейском районе основные участки россыпного золота находились на р. Мурожной и р. Удерей. Наиболее богатый по добыче золота, являлся средний участок р. Удерей с притоками Шаулакон, Тактагойты, и Б. Пескиной. В нижнем течении реки освоению подверглись россыпи по притокам Шаарган, Мамон, Ишимбу. Богатые россыпи также разрабатывались в речных системах Удоронги, Рыбной, Печенги, Аяхты и др [106, 107].



**Рис. 5.1.** Добыча россыпного золота в Енисейской Сибири XIX век [162]

В Красноярском и Канском округах россыпные месторождения золота были менее богаты, чем в северных и южных районах Енисейской Сибири. Большая часть приисков в Канском округе находилась в долинах рек Большой Посольной, Большой Юдиной, Кимбирки, Большой и Малой Кузеевой, Богунай. В Красноярском округе прииски располагались по речкам Большой Тубиль, Большой Дербиной, Большой Слизневой, Бюзе, Осиновой, Бирюса, а также по притокам нижнего и среднего течения р. Маны. На приисках этих территорий было добыто около 27 пудов золота.

В конце девятнадцатого века наступил спад добычи металла из россыпных месторождений. Большинство приисков с богатым содержанием металла было отработано. Обеднение россыпей стало одной из основных причин поисков и вовлечения в отработку рудных месторождений.

Начальный этап разработки коренных месторождений золота связан с появлением в конце девятнадцатого века первых рудников, на которых золото извлекалось из кварцевых



жил. Статистические очерки академика В.А. Обручева и горного инженера В.С. Реутовского, указывают на то, что наиболее активно добыча рудного золота осуществлялась в южных регионах Енисейской губернии. Развитие горнорудных работ на юге Енисейской Сибири происходило стремительно, что предопределялось развитой сетью инфраструктуры Ачинского и Минусинского округов. На севере региона, в Северо-Енисейском и Южно-Енисейском золотоносных районах, из-за трудной доступности территорий, добыча рудного золота осуществлялась в значительно меньших объемах.

В Ачинском горном округе, крупные рудопроявления металла выявлены в верховьях р. Правая – Сарала, где на рудниках Ивановском, Андреевском, Туманном, Никольский, Высоком, Полярном, Симоновском, Вера-Надежденском, и Пророко-Ильинском проводились эксплуатационные работы с 1882 по 1917 гг. [106, 146]. Общий объем полученного на рудниках золота составил 256 пудов. [106]. Разработка месторождений, расположенных в верховьях р. Черный Июс, осуществлялась с 1901 по 1906 год на руднике Воскресенском, расположенном в долине речки Бобровой. Общий объем добытого золота составил 22 пуда. В бассейне р. Белый Июс эксплуатировались рудники Богомъдарованный, Подлунный и Подоблачный. Самым крупным из них являлся Богомъдарованный. Общий объем полученного на этом руднике золота, в период с 1899 по 1917 год составил 286 пудов [106].

В Минусинском округе золотодобыча осуществлялась в Южно-Абаканском, Усинском, Восточно-Минусинском районах. В Южно-Абаканском районе наиболее значимые были рудники Думный, Тибикский, Спасский, Александро-Невский, Живописный, расположенные в долине р. Тибик. Суммарное количество золота, полученного на этих рудниках, составило 1,5 пуда (30 кг). На речке Уйбат разрабатывался рудник Воскресенский, давший в период с 1902 по 1904 гг 0,6 пуда золота. В Усинском районе с 1904 по 1905 гг. коренное месторождение золота обрабатывалось по р. Систекему, где было добыто порядка 1 пуда. На притоках р. Амыл, в верховьях р. Изынжула и Безымянная, в период с 1900 по 1904 год добыча золота осуществлялась на рудниках Поднебесный и Высокий. В 1914 г. золотопромышленником Иваницким начата добыча и извлечение рудного золота на Ольховском руднике, расположенном в верховьях реки Ольховка. В период с 1914 по 1916 гг. здесь было добыто более 120 пудов золота.

В Северо-Енисейском и Южно-Енисейском золотоносных районах, в период с 1884 по 1912 гг. функционировало 13 рудников, давших более 38 пудов золота. В Южно-Енисейском районе разработка рудного золота началась с 1890 г., после открытия золотоносных жил вблизи приисков Козьма-Демьяновского, Мерсерь, Герасимо-Фдоровского и Варваринского. Рудник в районе Козьма-Демьяновского прииска

располагался по речке Рыбной, Герасимо-Фдоровский на увалах между речками Боровой и Большой Мурожной. За шесть лет разработки из рудных кварцевых жил было получено более 15 пудов золота. В районе Леонидовского прииска рудное золото добывалось в верховьях р. Удерей. В районе Афанасьевского прииска между речками Подгольной и Талой. В конце девятнадцатого века начались работы по отработке рудных кварцевых жил в границах Аяхтинского золотоносного массива, на Николаевском втором руднике, расположенном на водоразделе рек Аяхта, Унтугун, Олонокон и Севагликон. К 1913 г. общая добыча золота на Николаевском втором руднике составила более 5 пудов [107, 146].

В Северо-Енисейском золотоносном районе коренные месторождения золота начали разрабатываться с 1884 года. Первая отработка рудных жил в районе была осуществлена на Сергеевском руднике, к которому в 1886 г. присоединился рудник Эльдorado, а в 1892 г. Первенец и Несчастный. В 1907 г. вступил в эксплуатацию рудник Первый Аверинский, а в 1912 г. Золотая гора. Всего в дореволюционный период в Северо-Енисейском районе функционировало 8 рудников, которые дали более 23 пудов коренного золота. Рудники Сергеевский и Несчастный располагались по р. Енашимо вблизи устья левого притока реки Олонокон. Рудники Эльдorado и Констанский были обустроены на водоразделе рек Актолик, Калами, Севагликон и Даниловского ключа. Рудник Первенец, располагался в верховьях руч. Магдалининский правого притока р. Севагликон, Первый Аверинский находился в верховьях руч. Безымянный левого притока р. Огне [107, 146].

В начальный период извлечение золота из кварцевых жил осуществлялось в небольших объемах. Толчение руды производилось вручную, железным пестом в деревянной колоде с вставкой железного дна. При одной закладке измельчалось не более 12 кг золотосодержащего материала. Толченая руда просеивалась сквозь тонкое проволочное сито. Зерна золота, не проходившие через сито, забирались в виде самородков. Затем просеянный материал истирался в чугунной ступке до пылеобразного состояния. Для улавливания золота использовалась ртуть. Предварительно истертый рудный материал разводился водой до состояния густого теста, так чтобы капли ртути медленно опускались на дно ковша при размешивании. Отмытая из пробы ртуть прожималась сквозь тонкое голландское полотно и полученная сухая амальгама отжигалась в фарфоровом тигле под крышкой (рис. 5.2) [77].

В результате применения простейшей кустарной технологии амальгамации золотоносных руд происходило несистемное сваливание хвостов по всей территории золотоизвлекающих площадок. Нагромождение остатков дробленных руд в виде навалов ртутьсодержащих отходов часто происходило по берегам рядом расположенных речек и ручьев. В настоящее время отвалы кустарной добычи рудного золота визуально сложно

определяемы на рельефе местности, однако хорошо фиксируются в виде повышенных ртутных аномалий при геохимических исследованиях.

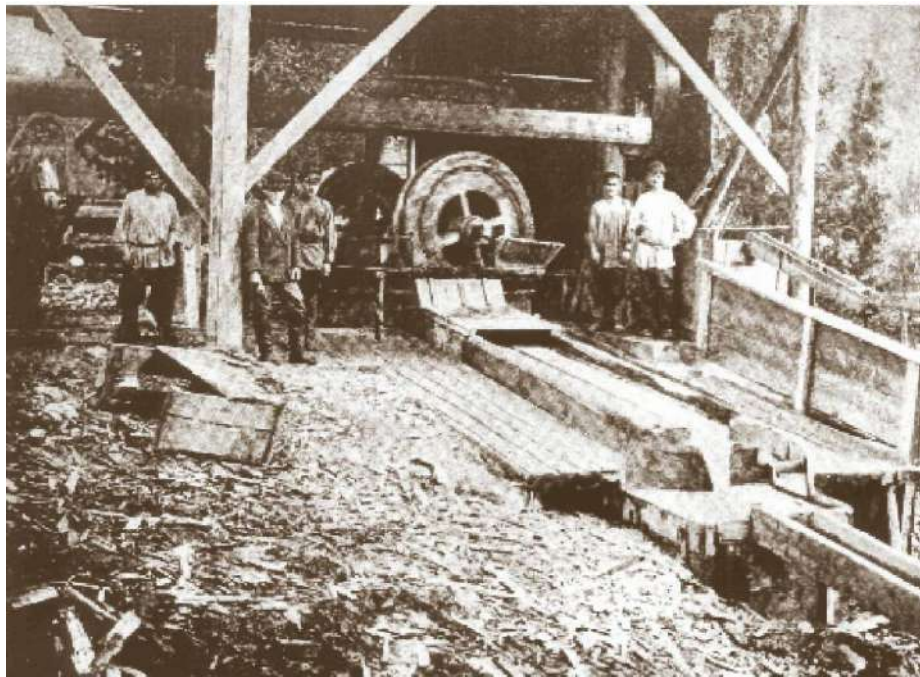
Применение бегунов позволило значительно увеличить объем извлекаемого металла и расширить промышленную добычу рудного золота. В разборном виде бегуны представляли удобный прибор для работы в тайге, при перемещении их по труднопроходимым дорогам, на дальние расстояния. Как правило, фабрики устанавливались в самом русле ручья.



**Рис. 5.2.** Извлечение золота с применением простейшей кустарной технологии амальгамации золотоносных руд [162].

Одним из ярких примеров является завод, организованный в русле р. Енашимо Северо-Енисейского района, описание которой представлено технологом А. Лаговским в 1889 г. Данное сооружение располагалось в русле реки Енашимо. Строение представляло собой двухэтажное деревянное здание, которое одним боком было поставлено на скалистое основание берега, другим на ряд свай, установленных в речном русле. Под полом первого этажа располагался водяной шлюз для действия гидравлического колеса, что позволяло предприятию работать без перерыва на протяжении всего года. Диаметр колеса составлял 5 метров, ширина 3 метра. Над колесом устанавливались бегуны, и золотозадерживающие устройства, насосы и водяной бак. Масса бегунов составляла 1200 кг. Чаша сплошная чугунная устанавливалась в сруб, выполненный из лиственничных бревен и обитых железом. Вся конструкция весила 1800 кг. Верхний этаж служил для складирования суточного запаса руды, подвозимого лошадью.

Руда, измельченная до размеров 4 -6 см засыпалась вручную, через люк. Вода в объеме 80 л для промывки доставлялась в бак поршневым насосом, напрямую из реки. В процессе истирания руды бегуны делали от 18 до 20 оборотов в минуту. В чашу во время действия периодически заливалась ртуть по 0,2 – 0,3 кг каждые 4 часа. Ртуть разбрызгивалась по всей поверхности и дну чаши. Периодически бегуны останавливались для съемки со дна чаши измолотого материала с лепешками твердой амальгамы и жидкой ртути. Затем весь материал омывался на большой бутаре, помещенной в нижнем отделении завода. После этого жидкая ртуть, содержащая густую амальгаму, прожималась через грубый холст. Полученный твердый остаток помещался в выпарительный прибор. Для улавливания золота, амальгамы и мелко раздробленной ртути, уходящей через порог чаши, устанавливался ряд задерживающих приборов: верхний шлюз, покрытый по всей длине съемными щитами, обшитыми медью, которые периодически амальгамировались, два круглых агитатора с мешалками, нижний шлюз, обшитый щитами амальгамированной меди, для улавливания потоков мути. В результате применяемого метода для извлечения 1 кг золота из 95 т руды расходовалось 8 кг ртути, при этом потери ртути составляли 1,93 кг [77].

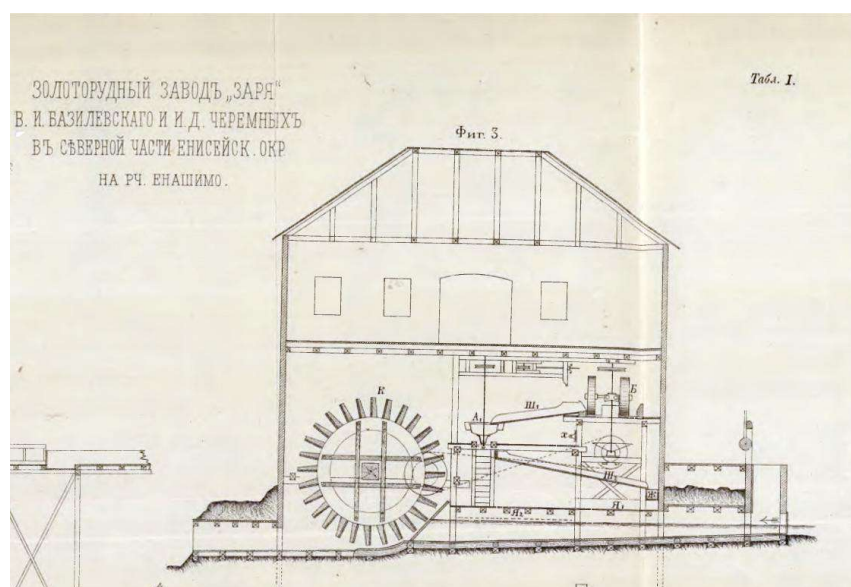


**Рис 5.3.** Толчейная фабрика на Иоанновском руднике 1899 [162]

Применения бегунных чаш для извлечения золота из кварцевых руд сопровождалось появлением площадных, прибрежных отвалов, как правило располагавшихся вдоль поймы террас рек и ручьев. Сливаемые на прилегающий рельеф, отвальные хвосты переработанных руд, формировали вблизи фабрик покровные чехлы мощностью от нескольких десятков сантиметров до первых метров. Вытянутые вдоль

береговой линии рек, сливные отработанные хвосты заполняли все имеющиеся неровности рельефа, перекрывали пониженные места естественных склонов, что приводило к смыву в водотоки значительной части ртути содержащих техногенных отложений, особенно в паводковые периоды.

Однако необходимо учитывать, что в конце девятнадцатого - начала двадцатого века подход золотопромышленников был ориентирован преимущественно на отработку наиболее богатых жил с возможностью получения максимально высокой прибыли в короткие сроки. Поэтому продукты перемола руд с не рентабельными амальгамами золота так же часто сваливались в отвалы вдоль ближайших рек. Ярким примером являются действия владельцев Ивановского рудника расположенного в верховьях реки Средняя - Сарала. Добыв к 1905 году из богатых рудных столбов около 1 т золота, золотопромышленники пришли к выводу об истощении жил и рудник закрыли. Продукты обработки золотых руд с содержанием золота менее 4 золотников на 100 пудов слили в отвалы вдоль р. Средняя Сарала. В результате в отвалы было сброшено 3 млн. пудов (48 000 тонн) промолотой руды включающей 130 кг золота [199]. Учитывая, что на обработку 95 т руды требовалось 8 кг ртути можно предположить, что вместе с помолом в отвалы попало до 4 000 кг ртути. Такие действия промышленников зачастую приводили к формированию техногенных хвостов, сложенных некондиционными промолотыми ртутьсодержащими рудами.



**Рис. 5.4.** Схема конструкции золоторудного завода «Заря» В.И. Базилевского и И.Д. Черемных используемого для добычи рудного золота в районе р. Енашимо [77].

Анализ данных по объему добытого металла в каждом округе и технологических приемов в амальгамации в начальный период золотодобычи в Енисейской Сибири

показывает, что в отвалах было сконцентрировано значительное количество ртути. Так в отвалах, размещенных в речных системах р. Саралы, при добыче 256 пудов золота было утеряно порядка 8200 кг ртути. В отвалах, сформированных в речных системах р. Белый Июс, при добыче на Богомдарованном руднике 286 пудов золота, уложено около 8866 кг ртути. В отвалы рудников Северо-Енисейского и Южно-Енисейского района при добыче 38 пудов золота попало порядка 1300 кг ртути.

Активно развивающаяся промышленная золотодобыча в Енисейской Сибири с началом революции 1917 года и последовавшей гражданской войной пришла в упадок и в большинстве своем полностью прекратилась. Подавляющее число фабрик было разграблено, а оборудование и здания сожжены. И только с 1922 года после окончательного установления Советской власти, в регионе началось восстановление золотодобывающей промышленности, что послужило началом второго этапа освоения рудных месторождений драгоценного металла.

Позитивная действенность мер, применяемых правительством по возрождению золотой промышленности, отражена в декрете СНК РСФСР от 31.10.1921 г. Всем гражданам, кооперативам, артелям старателей предоставлялось право производить поиски, разведку и добычу золота. Были созданы золотодобывающие предприятия, вошедшие в Государственное общество «Союз золото» (позднее «Главзолото»). В этот период быстро восстанавливалась отрасль россыпной и дражной золотодобычи. С завершением формирования структуры добывающей промышленности и геологоразведочных работ стала также ускоренными темпами расширяться и минерально-сырьевая база коренного золота. [12]

В 1921 году было создано государственное объединение «Ензолото» (с 1932 года – трест «Енисейзолото»), которое включило в себя все национализированные золотодобывающие предприятия региона. В декабре 1922 года вновь ввели в эксплуатацию Авенировский рудник, но уже под названием Советский рудник. В этом же году были построены Саралинская и Артемовская фабрики, еще через год введены в эксплуатацию Советский, Аяхтинский, Перевальнинский, Коммунарковский, Саралинский, Балахчинский, Знаменитовский рудники [41].

Основная добыча золота осуществлялась в соответствии с положительно зарекомендовавшими себя дореволюционными технологическими методами с помощью бегунов и амальгамации (рис 3). По словам современников «...самым главным было привести в порядок существующие рудники, развернуть их до максимума производительности, построить новые рудники и освоить хозяйство существующих



фабрик. Дело в том, что фабрики наши и заводы плохо работают и их пропускная способность может быть повышена на 40 – 60 %» [157].

Применение такого централизованного подхода привело к осязательному росту добычи рудного золота. В течении первых пятилеток нарастание золотодобычи происходило в следующей последовательности: в 1927-1928 гг. 16%, в 1928-1929гг 24 %, 1931 г. 37 % 1933 г. 44 % 1934 г. 51 %. [157].

По данным современника этого этапа развития золотодобычи А.П. Серебровского основным технологическим методом извлечения золота являлась амальгамация с доизвлечением тонкого золота из илов на фабриках, методом цианированием. «Широкое применение амальгамации объясняется....технически наиболее простым, дешевым, легко выполнимым способом извлечения золота из руд».

Метод амальгамации золота, основанный на избирательном смачивании ртутью частиц самородного металла, длительное время, был основным звеном в технологических схемах переработки золотосодержащих руд в нашей стране. Из наиболее крупных фабрик в 30 годах по данным А.П. Серебровского следует отметить Ольховскую (Артемовская ЗИФ) на которой было установлено 9 чаш с общей производительностью 300 тонн в сутки и Советская ЗИФ, где работало 10 чаш с общей производительностью 230 тонн в сутки.



**Рис 5.5.** Бегунные установки Березовской фабрики [<https://uraloved.ru/starye-foto/berezovskiy>].

По данным В. Плетнева уже к середине 20 х годов в районе фабрик были сформированы значительное количество отработанных эфелей представляющих собой хвосты обогащения. На руднике Ольховском 4 000 000 пудов хвостов с содержанием

золота 2,5 золотника на 100 пудов, на Советском 4 000 000 пудов с содержанием золота 3 золотника на 100 пудов, на руднике Аяхта 1 500 000 пудов с содержанием золота 2,25 золотника на 100 пудов [134].

Вместе с этим, применение метода амальгамации сопровождалось ощутимыми потерями не только золота, но и ртути. Об этом свидетельствуют архивные материалы, оставленные современниками активного применения метода амальгамации. Так по данным современника периода активного применения метода амальгамации М.Д. Ивановского [55] «На большинстве наших фабрик расход ртути чрезвычайно велик и является следствием сноса ее из чаш, а также небрежного ее расходования. Часто на фабриках можно видеть во всех углах разлитые капельки ртути. При заливке в чашу всегда теряют ртуть». По отчетам Главзолота СССР [55], потери ртути на фабриках за 1935 год достигали до 35 грамм на тонну перерабатываемой руды. В среднем же они составляли 12-14 г/т. Близкие числовые показатели потери ртути в 6-10 г/т и выше отмечает и А.П. Серебровский [157] на золотоизвлекающих фабриках Минусинской, Балеической и Центральной.

Совместно с созданием крупных золотоизвлекающих фабрик для разработки и извлечения золота из мелких и средних месторождений также сохранялось применение малопроизводительных бегунных фабрик производительностью до 100 т руды в сутки. Примерами их являются Майская ЗИФ, Богунаевская ЗИФ, Кузеевская ЗИФ, а также Ивановская ЗИФ, Туманная ЗИФ, Приисковая ЗИФ. Активная добыча рудного золота на территории Енисейской Сибири с использованием метода амальгамации осуществлялось до конца 80 –х годов двадцатого века.

По количественным показателям, имевшие место технологические потери ртути, сопоставимы с содержанием золота в промышленных типах руд, перерабатываемых на ЗИФ в первой половине XX века. Ее расход при амальгамировании сырья составлял примерно 1 кг ртути на 1 кг добытого золота. В более поздние периоды советского времени, во второй половине XX века потери ртути также были значительные. Так в Амурской области, по данным годовых отчетов Токурского рудника за период с 1968 по 1974 года, переработка 1 тонны руды сопровождалась потерями 1 грамма ртути [141]. Архивные данные по некоторым золотодобывающим фабрикам Дальнего Востока, показывают, что потери ртути в 60-70-х годах составляли от 0,5 до 1 тонны на 1 тонну добытого благородного металла [59, 141].



а



б



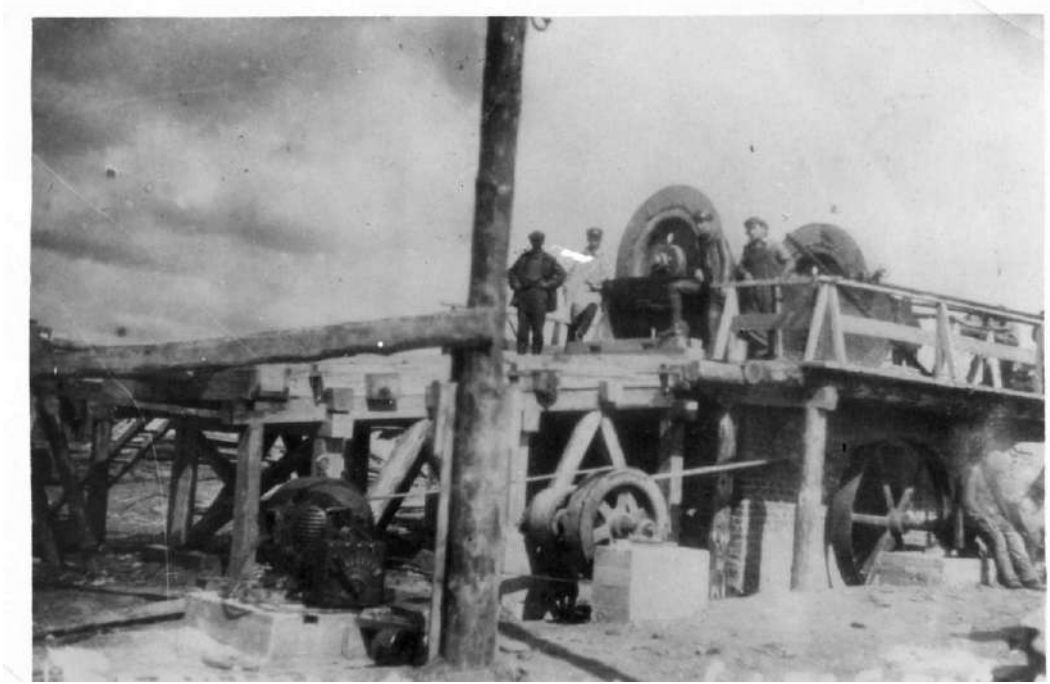
в



г

**Рис. 5.6.** Промышленные золотоизвлекающие фабрики на территории Енисейской Сибири [162].

а – Саралинской ЗИФ; б – Коммунарковская ЗИФ; в – Артемовская ЗИФ; г – Советская ЗИФ в период с 1928 по 1981 год/



**Рис. 5.7.** Малообъемные мобильные фабрики, применяемые в Советской России. Бегунная фабрика. 1938 год, Старопышминск (Березовское месторождение) [<https://www.zg66.ru/publications/societys/9924-2020-08-28-10-40-46.html>].

Даже в начале 80-х годов, при существенном сокращении роли амальгамирования и расцвета новых комплексных технологий добычи золота, потери ртути доходили до соотношения 1:4. Так, например, на ПО «Забайкалзолото» в 80-х годах восполнение технологической ртути для годовой добычи 8 тонн золота составляло 2 тонны [79].

Следует отметить, что в Советское время произошел пересмотр отношения ЗИФ к отвальным хозяйствам. Начиная с тридцатых годов двадцатого века, образующиеся на фабриках хвосты стали относить к разряду перспективного сырья. Было принято решение сохранять их путем складирования в накопительных запрудах с целью последующей переработки на циановых заводах. Такой подход послужил началом заложения на промплощадках объемных иловых запруд, которые в последующем были преобразованы в крупные хвостохранилища. Наряду с этим планировалось выполнение на них ряда мероприятий природоохранного назначения.

Предлагалось, что концентрация хвостов амальгамации на специально отведенных объектах существенно ограничит их связь с природной средой. Однако изоляция хвостохранилищ в отношении окружающей среды, особенно в начальные периоды их эксплуатации, была весьма несовершенна. Так в 1935 году современник периода активного использования метода амальгамирования А.П. Серебровский [157] отмечал: «Слабым местом для большей части наших золотых комбинатов является

недопустимо скверное хранение отвалов, идущих после амальгамации руды в так называемые разрезы или прудки. Такой способ никуда не годится и фабрики по обработке руд, расположенные на берегу озер и прудов, а также на склоне рек, теряют значительное количество металла в виде илов, уходящих с речной водой или переливающихся через борта запруды». Учитывая изложенные факты можно обоснованно считать, что негативное воздействие хвостохранилищ на окружающую среду было весьма значительным. В первую очередь техногенному загрязнению подвергались природные воды речных водотоков, их донные отложения и водный биоценоз. В более поздние годы природоохранным мероприятиям также отводилось второстепенное значение.

После издания приказа Комдрагмета СССР от 29.12.1988 № 124 "О прекращении применения ртути (амальгамации) в технологических процессах при обогащении золотосодержащих руд и песков" было запрещено применение амальгамации. На смену пришли более эффективные методы извлечения золота. Начиная с середины 80-х годов многие фабрики перестроили свой технологический цикл, в основу которого были положены процессы флотации.

С введением запрета на применение в золотодобывающем производстве технологических процессов, основанных на амальгамации руд, техническая ртуть фактически перестала поступать в хвосты металлургического передела.

Однако, те объемы технической ртути, которые оказались сконцентрированы в хвостохранилищах Енисейской Сибири, за более чем 80-летний период добычи коренного золота, методом амальгамации оказались весьма внушительные. Учитывая сложившиеся тенденции в потерях ртути при извлечении золота из рудного сырья методом амальгамации можно полагать, что в хвостохранилищах Советской ЗИФ может находиться порядка 100 т ртути, Артемовской ЗИФ около 50 – 60 т, Саралинской ЗИФ около 20 т, Коммунарской ЗИФ приблизительно 90 т. На хвостохранилищах Богунаевская ЗИФ они составляли около 3,5 т, Ивановской ЗИФ около 3 т, Кузеевской до 2 т, на Майском руднике до 1,5 – 2 т. Длительный период эксплуатации и существования данных ртутьсодержащих хвостохранилищ свидетельствуют о том, что к настоящему времени они стали неотъемлемой частью функционирования окружающей среды, оказывая на нее постоянное, большей частью негативное, техногенное воздействие.

Широкое развитие геологоразведочных работ во второй половине XX века привело к существенному росту минерально-сырьевой базы Енисейской Сибири. С этим периодом связано открытие ряда месторождений золота и полиметаллов, в рудах

которых установлены высокие содержания ртути. В конце XX века эти месторождения начали активно эксплуатироваться.

Особенностью промышленного производства месторождений данного типа явилось то, что в технологический передел вовлекались весьма значительные объемы рудного сырья. При этом процесс обогащения руд и последующего извлечения полезного компонента сопровождался формированием большого количества насыщенных ртутью технологических хвостов, которые сосредотачивались в объемных накопителях. Одним из примеров объектов такого типа является Олимпиадинское месторождение золота, открытое в 1975 г. В промышленное освоение было вовлечено в 1996г.

Месторождение сложено рудами, относящимися к прожилково-вкрапленному золото-сульфидному типу. Первичные руды составляют основную часть запасов и представляют собой метасоматически измененные осадочно-метаморфические породы с редкой (3-5%) вкрапленностью сульфидов. Среди рудных минералов преобладают арсенопирит, пирротин и антимонит. Основным полезным компонентом первичных руд является золото.

Значимые содержания ртути в количестве от 1,2 до 240,0 г/т при средней концентрации 37,6 г/т, установлены как в первичных, так и в окисленных рудах. В первичных рудах ртуть заключена в киновари, а также присутствует в виде примеси в самородном золоте (до 13 мас.%), в антимоните и бертьерите (Яблокова и др., 1986). В окисленных рудах повышенные содержания ртути характерны для остаточного самородного золота (до 11,23 мас.%), биндгеймита (до 10,5 мас.%), натечных оксидов и гидрооксидов Fe и Mn (0,п мас.%) (Генкин и др., 1994; Яблокова и др., 1986 и др.) [13].

Переработка окисленной и сульфидной руды осуществляется отдельно на двух технологических линиях. На ЗИФ № 1 извлечение золота из окисленных руд ведется при помощи традиционного метода цианирования - смола в пульпе. На ЗИФ № 2 и ЗИФ № 3 извлечение золота из сульфидной руды ведется с помощью процессов флотации, биовыщелачивания и цианирования. С 1996 года момента запуска первой фабрики Олимпиадинского ГОКа и до настоящего времени было переработано более 111,5 млн. тонн золотых руд и получено около 110 млн. тонн отходов складированных в хвостохранилище [86]. Процесс извлечения золота на фабриках сопровождается накоплением в хвостах ртути.

Сопоставляя данные по содержанию ртути в образовавшихся отходах можно ожидать, что к настоящему времени в хвостохранилище Олимпиадинского ГОКа накоплено до 4 192 тонн ртути.



а (<https://svopi.ru/proish/114189>)

б

**Рис. 5.8.** Карьеры отработки Олимпиадинского ГОКа (а) и Горевского ГОКа (б)

Другим примером является Горевское свинцово-цинковое месторождение, сложенное прожилково-вкрапленными, полосчатыми, вкрапленными, массивными и жильными типами руд [159]. Главные рудные минералы галенит и сфалерит, в сумме составляют 5-7 %. В меньшей степени до 3 % присутствуют пирротин и пирит. В редких зернах отмечаются блеклые руды и халькопирит. Запасы месторождения оцениваются в

129 млн. тонн. Содержание ртути в рудном сырье достигает от 3 до 10,05 г/т [147, 160]. Основная часть ртути заключена в зернах сфалеритов, в меньших концентрациях, присутствует в галените, халькопирите, пирите.

Технологическое обогащение рудного сырья осуществляется по флотационной схеме получения свинцового и свинцово-цинкового концентрата. Согласно технологического регламента, при годовой работе предприятия из 2,5 млн. т руды образуется 2,22 млн.т хвостов обогащения [99]. За последние 11 лет Новоангарским обогатительным комбинатом переработано 27 млн.т руды и образовано около 23 млн.т технологических отходов. Сопоставляя данные по количеству отработанных техногенных отходов можно ожидать, что в хвостах Новоангарского обогатительного комбината накоплено до 140 тонн ртути.

Таким образом, приведенные материалы показывают, что уже более ста лет на территории Енисейской Сибири, в прошлом Енисейской Губернии, активно осуществлялась и продолжает производиться добыча, благородных металлов, а с конца XX века и полиметаллов. Имеющиеся информационные материалы показывают, что на протяжении этого периода в благосостояние нашей страны, в прошлом Российской Империи, Советского Союза, а ныне Российской Федерации существенный вклад внесло освоение запасов благородного металла Енисейской Сибири. Этот факт достаточно хорошо отражен в многочисленных трудах исследователей, обобщающих историю золотодобычи, как всей страны, так и данного конкретного региона [162].

Однако, в отчетах и трудах практически не обсуждаются вопросы тех негативных последствий, которые получил регион в процессе золотодобычи. А ведь некоторые из них являются очень существенными. Как показывают приведенные выше материалы в Енисейской Сибири изъятие из природной среды благородного металла, особенно в период амальгамации золота, в таких же или близких объемах замещалось привнесением в нее технической металлической ртути и ртутной амальгамы. И вместо природных золоторудных месторождений на прилегающих к ЗИФ площадях формировались техногенные ртутьсодержащие объекты, по объему металлической ртути сопоставимые с запасами извлеченного благородного металла. Причем условия содержания этих техногенных объектов (хвостохранилищ) в настоящее время практически не обсуждаются в публикуемых работах. Это вызывает удивление, поскольку еще в начале прошлого столетия известными исследователями золотодобычи того времени В.А. Обручевым, В.С. Реутовским, М.Д. Ивановским и другими указывалось на слабость защиты природной среды от негативной деятельности заруд (хвостохранилищ). Обращает на себя внимание и тот факт, что упорядочивание правил по безопасному

оборудованию мест хранения отходов были разработаны только к 1985 году [163] т.е. к тому времени, когда большая часть хвостохранилищ была уже в стадии долговременной эксплуатации или даже выведена из нее.

Проблемы, связанные с перераспределением природной ртути при добычи руд благородных металлов и свинцово-цинковых руд в Енисейской Сибири, не затронуты совсем. Несмотря на то, что в техногенных объектах (хвостохранилищах) произошла значительная концентрация ртути, виды и пределы ее влияния на природную среду региона остаются, не исследованы и не оценены.

## **5.2 Характеристика основных накопителей отходов горнопромышленного комплекса**

Длительное функционирование горнопромышленных производств Енисейской Сибири сопровождалось не только обогащением рудного сырья и извлечением из него металлов, но и образованием технологических хвостов рудного передела. Как правило отходы обогащения золота размещались на территориях, прилегающих к ЗИФ, либо не далеко от них удаленных.

Типовые формы и параметры накопителей хвостов, напрямую зависели от применяемых технологий металлургического передела руд и длительности функционирования золотоизвлекающих предприятий. В периоды доминирования амальгамации руд, техногенные хвосты существенно насыщались тонкими амальгамами и металлическими фазами ртути.

Вблизи малопроизводительных фабрик ртутьсодержащие хвосты обычно складывались в естественные углубления рельефа, либо долины водотоков, которые иногда перекрывались невысокими поперечными плотинами. К настоящему времени хвосты этих производств сохранились в виде не протяженных и маломощных сливных полей (глубиной 0,5 – 1,5 м), залегающих на рельефе местности.

Вблизи крупных золотоизвлекающих фабрик отвалы формировались в виде крупных иловых запруд, которые в последующем были преобразованы в хвостохранилища намывного типа.

Вблизи крупных горнообогатительных комбинатов, перерабатывающих руды с высокими содержаниями ртути, были созданы большеобъемные хвостохранилища, предназначенные для складирования более сотен миллионов тонн хвостов обогащения.

К намывным техногенным объектам малопроизводительных фабрик относятся отвалы сливных полей Богунаевской ЗИФ, Кузеевской ЗИФ, Майской ЗИФ, Ивансвской ЗИФ, Туманной ЗИФ, Приисковой ЗИФ.

*Хвостохранилище Богунаевской ЗИФ* расположено в Рыбинском районе Красноярского края, в 30 км от райцентра г. Заозерный на береговой полосе р. Богунай, рядом с промплощадкой бывшей фабрики (рис. 5.9). Горнопромышленные хвосты сформированы в результате отработки золото-кварцевых руд Богунаевского месторождения в 1936 – 1951 гг. За весь период использовано около 360 тыс. тонн руды, из которой добыто 3 тонны золота.



**Рис. 5.9.** Общий вид отвалов сливных полей Богунаевской ЗИФ.

**а** – сливные поля в районе промышленной площадки бегунной фабрики; **б** - остатки желобов отвода пульпы с бегунной фабрики.

Горнопромышленные отходы покрывают пойму р. Богунай маломощным 0,3 - 1,4 м чехлом, простираясь вдоль берегового уреза реки на 300 м. В ширину прослежены до 200 м. С поверхности техногенные хвосты перекрыты почвенно-растительным слоем, однако, вблизи уреза воды, в зоне воздействия подтопления сезонными паводковыми водами р.Богунай, выходят на дневную поверхность. На некоторых участках техногенная залежь прослежена под русловыми водами реки.

Ресурсный потенциал техногенной металлической ртути оценен исходя из пространственных контуров техногенной залежи, средней мощности ртутьсодержащей толщи, объемного веса рудной массы  $1,9 \text{ т/м}^3$  и среднего содержания ртути в 6 мг/кг. Результаты расчетов показывают, что в хвостохранилище размещено около 68 тонн хвостов. Количество сосредоточенной в хвостах ртути оценивается в 400 кг.

*Хвостохранилище ЗИФ Майского рудника* располагается в поселке Майский, Шушенского района, на правом берегу речки Малая Шушь. За весь период функционирования рудника извлечено 22 тыс. тонн руды. Ее переработка осуществлялась на золотоизвлекающей фабрике, работающей по гравитационной схеме с использованием бегунных чаш. В результате добычных работ вдоль правого берега



реки Малая Шушь сформировано хвостохранилище протяженностью более 1 км и шириной порядка 100 м. Объем добытого золота составил 700 кг, при этом количество утерянной ртути на ЗИФ составило до 1,5 тонн.

*Хвостохранилище Южно-Енисейской ШОФ* находится в черте поселка Южно-Енисейский и является одним из трех хранилищ отходов обогащения тяжелых шлихов. Ширина хвостохранилища от 10 до 15 м, длина 75 м и мощность 1,5 м. Содержание ртути достигает  $760 \text{ г/м}^3$ , при этом ртуть свободно выделяется в виде множественных металлических жидких шариках при промывки тяжелого шлиха [95]. Общий объем ртути в хвостохранилище оценивается в 2,0 тонны.



**Рис. 5.10.** Общий вид головной части хвостохранилища Майской ЗИФ. Светлые обнажения, места взятия хвостов для хозяйственных нужд [95]

Хвостохранилища Ивановской ЗИФ, Туманной и Приисковой ЗИФ расположены на юге Енисейской Сибири в районе ранее действовавших рудников Ивановского, Андреевского, Туманного, и поселка Приисковый. В настоящее время территория хвостохранилищ покрыта растительностью. Детальные границы объектов слабо выражены, ориентировочная длина каждого хвостохранилища от 650 до 900 м, а ширина до 100 м. Содержание ртути в техногенных отложениях достигает значительных величин [90]. В хвостах Ивановской ЗИФ концентрация металла достигает  $3278 \text{ мг/м}^3$ , Туманной и Приисковой ЗИФ  $250 \text{ мг/м}^3$ . При исследовании тяжелого шлиха выделяются свободные мелкие шарики ртути диаметром 0,1 - 0,3 мм. По предварительной оценке, объем ртути в хвостохранилищах составляет от 0,5 до 1,5 т в каждом объекте.

К намывным техногенным объектам крупных ЗИФ относятся ограниченные дамбами намывные хвостохранилища Советской ЗИФ, Артемовской ЗИФ, Саралинской ЗИФ, Коммунарской ЗИФ.

*Хвостохранилище Советской ЗИФ* расположено в Северо-Енисейском районе Красноярского края, в окрестностях пгт. Северо-Енисейский, в 1,7 км от промплощадки в долине р. Безымянка (рис. 5.11). За столетний период эксплуатации фабрики в пределах накопителя уложено более 11 млн. м<sup>3</sup> хвостов. Занимаемая ложем хвостохранилища площадь, составляет 0,4 млн.м<sup>2</sup>, максимальная высота 40,5 м, длина 2500 м (5.11 а, б). В процессе заполнения хвостохранилище подвергалось реконструкции путем неоднократного наращивания высоты ограждающих дамбы (рис. 5.11 в). Перегораживающая долину русла реки Безымянка опорная ограждающая дамба имеет ширину по гребню 8 м, максимальную высоту 40,5 м и длину по гребню 415 м. Разделительная дамба, делит хвостохранилище на 2 отсека. Площадь ложа первого составляет 0,275 млн. м<sup>2</sup>, второго 0,125 млн. м<sup>2</sup>. Отвод поверхностного стока р. Безымянка за пределы хвостохранилища осуществляется с помощью руслоотводного канала, расположенного за южным контуром промнакопителя и имеющего ширину по дну 3 м, заложение бортов 1:1, наполнение 1,4 м. Вдоль канала со стороны хвостохранилища построена южная ограждающая дамба высотой от 3 до 5 м.



а



б



в



г

**Рис. 5.11.** Хвостохранилище Советской ЗИФ

**а** - общий вид секции № 1; **б** - общий вид секции № 2; **в** - опорная дамба (1) и насосная станция осветлённых вод (2); **г** – сброс пульпы в районе разделительной дамбы в секцию № 1



Вместимость накопителя хвостов составляет 11,78 млн. м<sup>3</sup> [114]. В общем объеме хвостохранилища хвосты амальгамации залегают ниже 6-7 м от поверхности и составляют 60%. Объемный вес рудной массы 1,9 т/м<sup>3</sup> при средней влажности 19,0 %. Среднее содержание ртути в продуктивной толще 7 г/т. Расчетный ресурсный потенциал сосредоточенной в хвостохранилище техногенной металлической ртути составляет 94 тонны.

*Хвостохранилище Артемовской ЗИФ* расположено в Курагинском районе в долине реки Ольховка. Намывной объект формировался на протяжении 80 лет. За период отработки было сформировано хвостохранилище представляющее собой крупное намывное сооружение пойменного типа, состоящее из пяти запруд, общей протяженностью более 3,5 км, шириной 400 м и мощностью от 3,5 до 7 м. Хвосты, содержащие ртуть, полученные в период применения амальгамации, складированы в запрудах № 1 и 2. В настоящее время на территории запруды № 1 расположены хозяйственные постройки, социальные учреждения и школа. Секция № 2 отработана, сохранились только останцы под объектами промышленного назначения. По результатам аналитических исследований содержание ртути в хвостах секции №2 установлено в пределах от 1,5 до 5 г/т. По предварительной оценке, содержание ртути в лежалых хвостах секциях № 1 и частично №2 составляет около 16 т.



**Рис. 5.12.** Хвостохранилище Артемовской ЗИФ Запруда № 3

*Хвостохранилище Саралинской ЗИФ* расположено на юге Енисейской Сибири в горной части Кузнецкого Алатау (рис. 5.13). Хвостохранилище илово-запрудного типа, состоящее из пяти секций. За продолжительный период отработки месторождений Саралинского рудного узла в хвостохранилище накоплено более 2 851 тыс. тонн лежалых хвостов. Концентрация ртути в лежалых хвостах составляет от 4 до 10 г/т [199]. По предварительной оценке, в лежалых хвостах содержится около 20 тонн ртути.

Хвостохранилище Коммунарской ЗИФ расположено на юге региона, в долине реки Большая Сяя, являющейся правым притоком реки Белый Июс. Накопление хвостов начато с 1989 года. За период обработки Коммунарского рудного узла сформировано хвостохранилище высотой 20 м, протяженностью 1000 м и шириной 600 м. В накопителе находится порядка 10 млн. м<sup>3</sup> отходов. Учитывая, что потери ртути в год составляли порядка 273,46 г, можно ожидать, что в хвостохранилище за весь период его эксплуатации накоплено до 50 т ртути [91, 147].



а



б



в

**Рис. 5.13.** Современное состояние хвостохранилища Саралинской ЗИФ

**а** - общий вид; **б** - выход дренажного фильтрата из-под подошвы дамбы; **в** - впадение дренажного фильтрата в р. Правая Сарала

К намывным техногенным системам крупных горнообогатительных комбинатов относятся хвостохранилища Олимпиадинского ГОКа и Нвоангарского ГОКа.

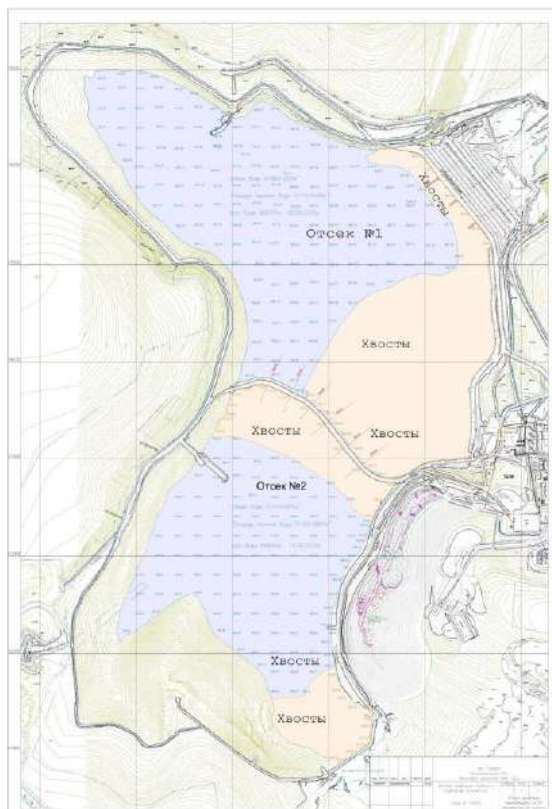
*Хвостохранилище Олимпиадинского ГОКа* по расположению относится к овражно-балочному типу. Объект используется для размещения хвостов с 1996 года. Образование емкости накопителя сформировано путем перегораживания долины ручья Олимпиадинского полосчатой и ограждающей дамбами. По способу заполнения хвостохранилище относится к намывному типу (рис. 5.14)[87].

По способу и технологии складирования, по размещаемым хвостам хвостохранилище разделено на три отсека: отсек № 1, складировются хвосты сорбции ЗИФ – 1,2 и фильтрат ГМО-2 ЗИФ-3; отсек № 2, для складирования хвостов флотации ЗИФ – 3, с площадкой для укладки хвостов в конус. Сюда же, в случае отказа от цианирования, направляются хвосты флотации ЗИФ – 2; отсек № 3 – полигон «сухих» хвостов сорбции ЗИФ – 2,3.

В состав сооружений хвостового хозяйства входят: ограждающая дамба хвостохранилища, разделительная дамба хвостохранилища, отсек оборотного водоснабжения № 1, отсек оборотного водоснабжения № 2, полигон сухих хвостов. План хвостохранилища приведен на рисунке 5.14.

Сопоставляя данные по содержанию ртути и количеством образовавшихся отходов можно ожидать, что за период освоения Олимпиадинского месторождения в хвостохранилище накоплено до 4 192 т ртути.

*Хвостохранилище Новоангарского ГОКа* расположено в Мотыгинском районе Красноярского края. Хвосты обогащения в виде пульпы по системе гидротранспорта подаются на накопитель наливного типа (рис. 5.15). В ложе отстойника уложен противофильтрационный экран из суглинка. Дамба обвалования, возведенная на левом борту р. Картица, перекрывает водосборные площади двух ее малых левых притоков по периметру абсолютной отметки 142,0 м. В зависимости от уклона рельефа местности высота дамбы варьирует от 1 - 2 м до 10 - 15 м. Максимальные высоты сопряжены с русловыми врезами перекрываемых дамбой долин правых малых притоков р. Картица. Хвостохранилище вводилось в эксплуатацию поэтапно. Малые чаши первой и второй очереди находится вблизи автодороги Широкий Лог – Мотыгино. Чаша третьей секции расположена южнее и образует с чашей четвертой секции единую разделительную дамбу. Воды природных водотоков, в долинах которых размещено хвостохранилище, перехватываются водоотводными канавами, по которым выводятся за пределы промнакопителя. По периметру ограждающей дамбы оборудована дренажная система сбора фильтратационного потока.



**Рис. 5.14.** Хвостохранилище ЗИФ-1,2,3 ОГОКа (по материалам [87]).

За последние 10 лет Новоангарским обогатительным комбинатом в хвостохранилище накоплено более 20 млн. т технологических отходов. Среднее содержание ртути в техногенных хвостах составляет 4 г/т. Соответственно следует ожидать, что к настоящему времени в хвостохранилище в твердых минеральных фазах сосредоточено около 80 тонн ртути.

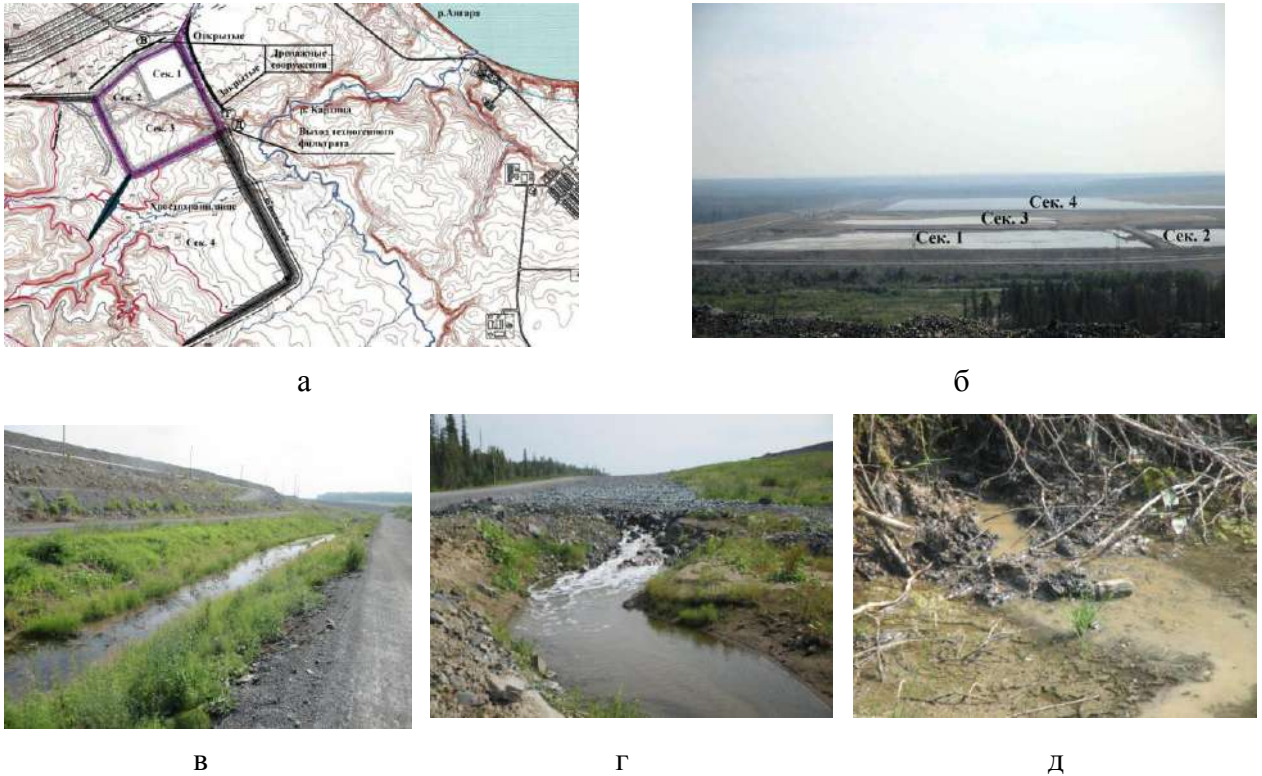
### **5.3 Кризис ртутного загрязнения Енисейской Сибири обусловленного функционированием природно-технических систем горнопромышленного комплекса.**

Как было показано выше (глава 4) основным компонентом, вызывающим загрязнение природной среды, являются техногенные воды, циркулирующие внутри хвостохранилищ. От химического состава техногенных вод, от уровня содержания в них токсичных ингредиентов и от их водной подвижности зависит степень экологической опасности хвостохранилищ, как источников загрязнения. При этом состав техногенных вод и насыщение их токсичными элементами определяется процессами техногенеза, происходящими внутри промышленных накопителей.

Механизмы развития техногенеза обусловлены взаимодействием массивов хвостов и водных растворов. Установлено, что в основе этих процессов выступает



способность техногенных вод хвостохранилищ оказывать с одной стороны деструктивное воздействие на лежащих лежалые хвосты минералы и минеральные комплексы, с другой переводить в растворенное состояние целый ряд элементов, входящих в состав минеральных зерен техногенных осадков.



**Рис. 5.15.** Хвостохранилище Новоангарского обогатительного комбината.

**а** – рельеф и гидрография площадки строительства хвостохранилища; **б** – общий вид эксплуатируемого хвостохранилища; **в** – открытый дренажный канал; **г** – закрытый дренажный канал; **д** – выход техногенного фильтрата из хвостохранилища в правый приток р. Картица. Сек. - 1 – обозначение рабочих секций и их номера.

Наиболее четко это явление внутри хвостохранилищ выражено в основании техногенных массивов лежалых хвостов, где, в условиях застойного водообмена, происходит постоянное взаимодействие вод техногенного водоносного горизонта с веществом осадочных толщ. Здесь проявлена заметная трансформация техногенных осадков, а также происходит изменение химического состава техногенных вод. Повышается солевой показатель водной среды, меняется кислотно-щелочной баланс. Происходящие модификации минерального состава осадочных толщ выражаются в виде замещения первичных минеральных форм вторичными образованиями. Нестабильное состояние водной среды внутри хвостохранилищ отражается на подвижности основной массы водорастворимых ингредиентов.

Совокупность слагающих внутренних техногенез хвостохранилищ процессы растворения, разложения и окисления вещества, ионного обмена, сорбции, переноса вещества водными растворами в конечном итоге определяют не только физико-химический тип трансформированных техногенных осадков и геохимическую специфику техногенных вод, внутри хвостохранилищ, но и растворов техногенного фильтрата. Техногенный фильтрат, дренирующий из промнакопителей, играет ведущую роль в загрязнении природных вод. Анализ химического состава фильтрационного раствора свидетельствует о его тесной связи с техногенным водоносным горизонтом.

### **5.3.1 Специфика ртутного загрязнения речных долин, обусловленная воздействием намывных законсервированных техногенных объектов малопроизводительных фабрик.**

Специфика ртутного загрязнения речных долин, обусловленная воздействием отвалов сливных полей, образующихся при производственной деятельности малопроизводительных фабрик, рассмотрена на примере намывной природно-технической системы Богунаевской ЗИФ. Техногенные хвосты сульфидного кварц-хлорит-серицитового минерального состава, размещены вблизи фабричной промплощадки. Оконтуривание техногенного массива произведено ООО «Ангарская производственная компания» при проведении оценочных работ на его золотоносность. Установлено, что горнопромышленные отходы покрывают пойму р. Богунай маломощным 0,3 - 1,4 м чехлом, простираясь вдоль берегового уреза реки на 300 м. В ширину прослежены до 200 м. С поверхности техногенные хвосты перекрыты почвенно-растительным слоем, однако, вблизи уреза воды, в зоне воздействия подтопления сезонными паводковыми водами р. Богунай, выходят на дневную поверхность. На некоторых участках техногенная залежь прослежена под русловыми водами реки (рис. 5.16). Ресурсный потенциал золота, при содержании в 4 г/т, по разным оценкам, составляет от 300 до 400 кг.

Изучение распределения ртути в лежалых хвостах проводилось автором по трем шурфам, пройденным в крест простираения техногенного массива. Установлено, что ртуть тесно ассоциируется с золотом. Ее валовые содержания изменяются от 3 до 9 мг/кг. Однако, в забое шурфов, вблизи зоны контакта техногенных хвостов и подстилающих их природных грунтов, часто встречаются шарики металлической ртути диаметром от 0,3 до 0,6 см. По-видимому, фактическое среднее содержание ее значительно выше.

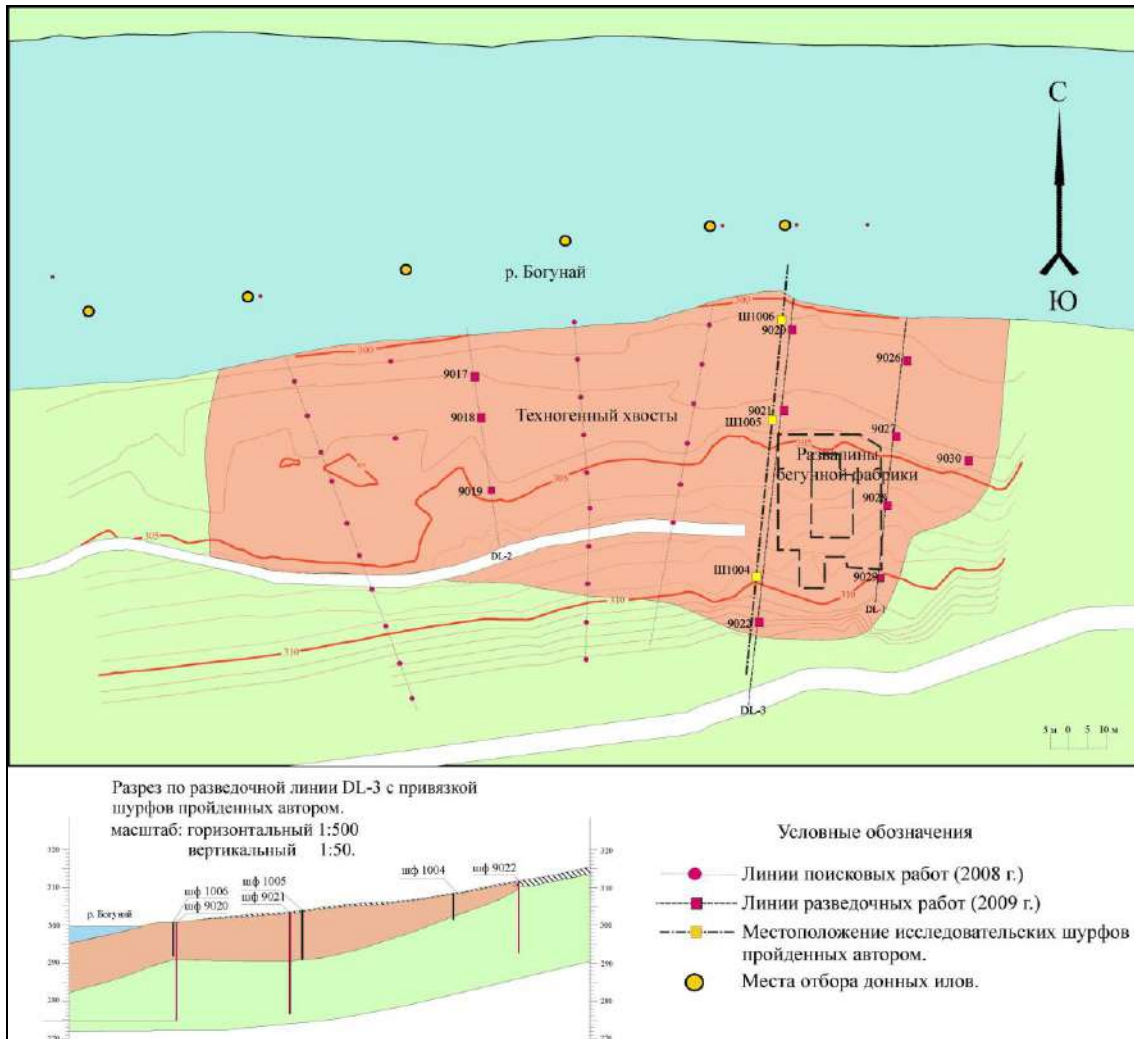


Ресурсный потенциал техногенной металлической ртути можно оценить исходя из пространственных контуров техногенной залежи, средней мощности ртутьсодержащей толщи, объемного веса рудной массы  $1,9 \text{ т/м}^3$  и среднего содержания ртути в  $6 \text{ мг/кг}$ . Результаты расчетов показывают, что в хвостохранилище размещено около 68 тонн хвостов. Количество сосредоточенной в хвостах ртути оценивается в 400 кг. По сопоставлению с объемом добытого золота ее потери оцениваются как 1:5, что отражает общие тенденции использования метода амальгамации в 40 и 50-е годы.

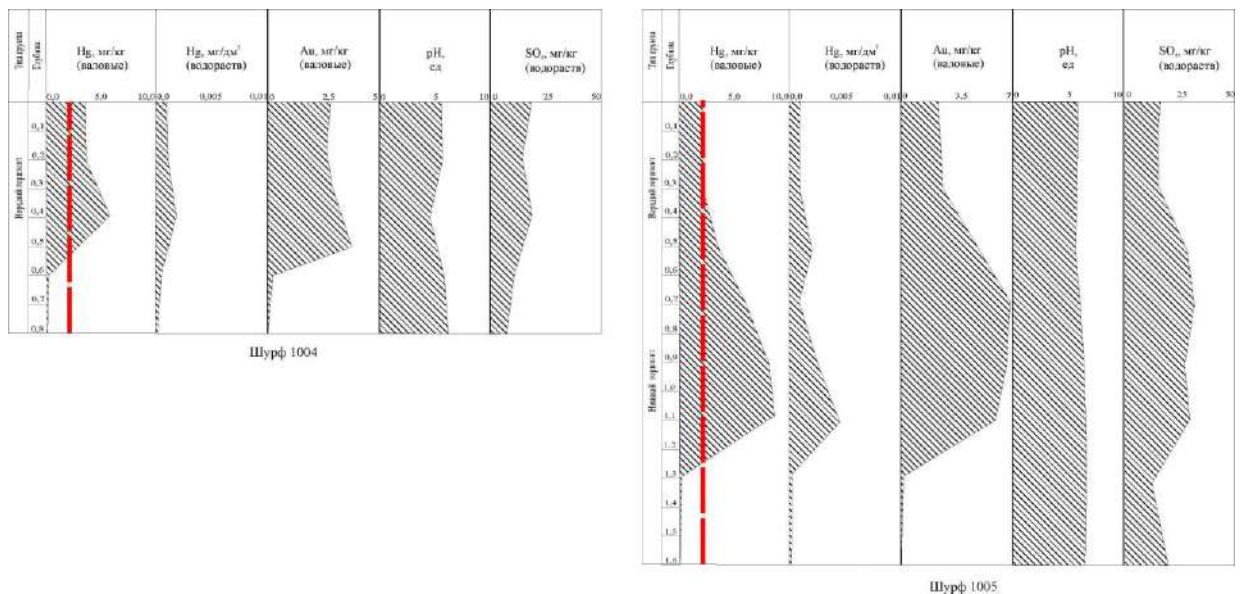
Поровые растворы ртутьсодержащих хвостов характеризуются слабокислой и субнейтральной средой, показатель рН изменяется от 5,5 до 6,0. Содержание сульфат-иона редко превышает  $30 \text{ мг/кг}$ . Отмеченные параметры поровых растворов свидетельствуют о том, что протекающие в толще хвостов процессы гипергенеза, хотя и сопровождаются окислением сульфидов, но не оказывают существенного влияния на фазовое состояние металлической ртути. Содержания ее водорастворимых форм в хвостах чрезвычайно малы, и не превышают  $0,0045 \text{ мг/л}$ . Не проявляются также и корреляционные связи между валовой ртутью, водорастворимой ртутью, сульфат-ионом и показателем рН (рис.5.17).

В настоящее время загрязнение р. Богунай происходит, главным образом, за счет механического перемещения ртутьсодержащих хвостов из техногенного массива в природный водоток. Наиболее интенсивно этот процесс проявляется в периоды половодья и паводков, когда водный поток реки характеризуется преимущественно разрушительной деятельностью и существенно вторгается в занятую ртутьсодержащими хвостами пойменную часть долины. Металлическая ртуть, поступающая в реку вместе с техногенной взвесью, достаточно быстро выводится из водного потока в результате гидравлического осаждения в донные илы. Во всех иловых пробах, взятых из речного русла вдоль границы техногенного массива, установлено наличие шариков металлической ртути. Вместе с тем, лабораторный анализ донных илов показывает ее умеренное содержание  $10 \text{ мг/кг}$ , а водорастворимые значения ртути в водотоке практически не превышают фоновые.

Оценки степени воздействия тяжелых металлов на биологические формы, обитающие в реке Богунай проведена по результатам исследований 2000 - 2001 гг. (НИП ЭПРИС). Содержание ртути в период исследований в реке на нижнем участке месторождения составило от  $0,00053 \text{ мг/дм}^3$  до  $0,0026 \text{ мг/дм}^3$ , что в 260 раз превышало ПДК для рыбохозяйственных водоёмов. Протяженность загрязнения выявлена на расстоянии до 6 км включая приустьевую часть водотока.



**Рис. 5.16.** Ситуационный план залегания хвостов Богунаевской ЗИФ на береговой полосе р. Богунай и разрез по разведочной линии DL-3. (Составлен по материалам ООО «Ангарская производственная компания»)



**Рис. 5.17.** Химический состав техногенных хвостов Богунаевской ЗИФ.

Отлов рыбы и анализ размерно-весовых показателей проводились исследователями Краевого Центра Образования "Школа космонавтики" (Баскаков, 2002). Обработка данных проведена на кафедре гидробиологии и ихтиологии КрасГУ (Chuprov, Davudov 2000). В процессе исследований отловлено и проанализировано свыше 159 экземпляров голяна Чекановского. В мышечной ткани исследованных видов р. Богунай обнаружено накопление тяжелых металлов - ртути, свинца, кадмия, цинка, меди. При сравнении величин накопления металлов у особей в районе фабрики и ниже отмечено увеличение содержания ртути.

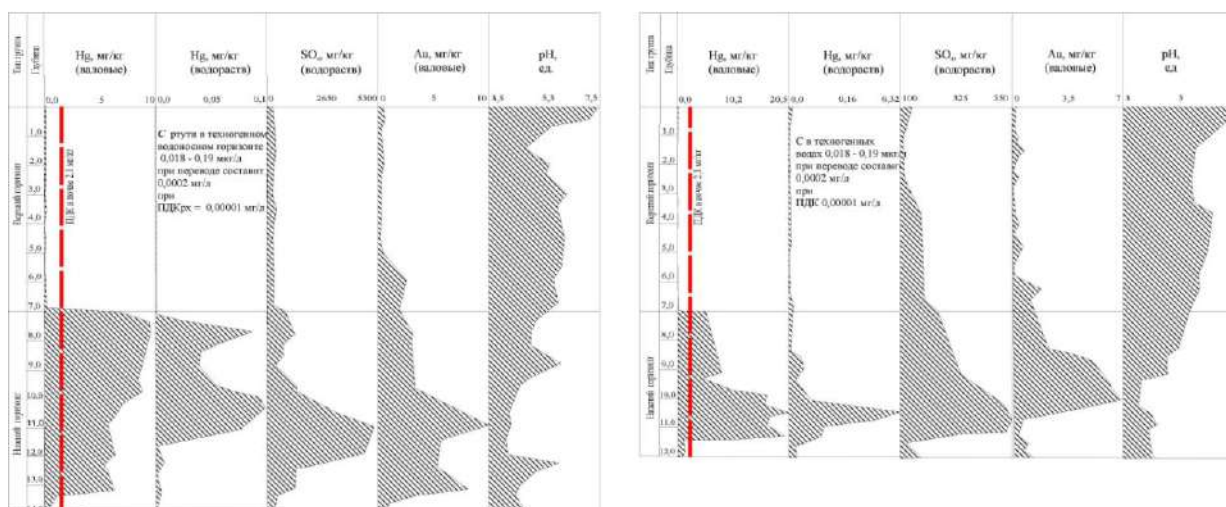
### **5.3.2 Специфика ртутного загрязнения речных долин обусловленная воздействием намывных реорганизованных техногенных объектов крупных ЗИФ.**

Специфика ртутного загрязнения речных долин, обусловленная воздействием намывных реорганизованных техногенных объектов крупных ЗИФ рассмотрена на примере намывной природно-технической системы Советской ЗИФ. Хвосты представляют собой песчано-пылеватые отложения. Техногенные осадки относятся к кремнистому типу и характеризуются сульфидным кварцево-слюдисто-хлоритовым минеральным составом. Массив лежалых хвостов в накопителе неоднороден. Зональное строение обусловлено процессами вторичного преобразования вещества, слагающего техногенные осадки.

Наиболее четко это явление выражено в нижних горизонтах техногенного массива, где, в условиях застойного водообмена, происходит постоянное взаимодействие техногенных вод с веществом осадочных толщ. Здесь проявлена заметная трансформация техногенных осадков, особенно сульфидов, с широким развитием вторичных минералов группы замещения, а также новообразованных сульфатов, сульфоарсенатов, тонкокристаллических и коллоидных гидроксидов железа. Изменение химического состава техногенных вод проявляется в существенном повышении сульфатного и солевого показателя. Значения рН уменьшаются до 2,8 ед., что свидетельствует о кислом состоянии водной фазы.

В разрезе техногенного осадочного массива золото распределено неравномерно. В верхнем горизонте его концентрации редко превышают 0,4 г/т, а в нижнем они существенно возрастают. Устойчивые концентрации от 1,2 г/т до 7,5 г/т определяют границы продуктивного пласта, мощность которого достигает 7,0 м. При этом фиксируются отдельные аномальные пробы с содержанием металла до 18,8 г/т. Распределение валовых содержаний ртути в лежалых хвостах тесно коррелируется с

золотом. Если в верхнем горизонте ртуть практически отсутствует, то с глубины 7 м ее концентрации довольно существенные от 4 до 22 мг/кг (рис. 5.18).



**Рис. 5.18.** Химический состав техногенных хвостов Советской ЗИФ.

В хвостохранилище отмечается четкая сопряженность максимальных концентраций растворимых форм ртути с границами залегания обводненных отложений. Наличие постоянно действующего напора техногенных вод создает долговременные стабильные условия их взаимодействия с сульфидсодержащими техногенными осадками. Процессы гидролиза сопровождаются высвобождением из минеральных комплексов в поровые растворы химических элементов и соединений, способных активно влиять на состав водной фазы, и при этом увеличивать в ней содержание ртути. В частности, об этом свидетельствует высокая положительная корреляционная зависимость между парами  $SO_4 - Hg$  и  $pH - Hg$ . Полученные химические характеристики развития техногенеза хорошо согласуются с результатами лабораторных экспериментов [145], которые показывают, что наличие в воде сульфатов железа даже в течение 1 суток может привести к росту содержания металлической ртути в воде от 0,0004 до 0,008%, а кислый состав вод способствует ее миграционной активности.

Проведенные исследования дают возможность в первом приближении определить ресурсный потенциал сосредоточенной в хвостохранилище техногенной металлической ртути. Вместимость накопителя хвостов составляет 11,78 млн. м<sup>3</sup> [114]. В общем объеме хвостохранилища хвосты амальгамации залегают ниже 6-7 м от поверхности и составляют 60%. Объемный вес рудной массы 1,9 т/м<sup>3</sup> при средней влажности 19,0 %. Среднее содержание ртути в продуктивной толще 7 г/т. В результате пересчетов можно ожидать, что в массиве техногенных хвостов находится около 94 тонн ртути. Помимо

приведенного выше метода оценки следует отметить, что за период эксплуатации рудника с 1908 по 2017 год было добыто около 120 тонн золота. При этом переработка руды с помощью ртутной амальгамации, длившаяся до середины 70-х годов дала порядка 80 тонн золота. Соответственно потери ртути составили 1,17 - 1, что в целом сопоставимо с ее потерями в периоды успешного применения метода амальгамации для добычи золота в нашей стране.

В настоящее время загрязнение водотоков за счет механического поступления ртутьсодержащих отходов из хвостохранилища возможно только в результате аварийного разрушения части дамбы. Вместе с тем, продолжительная фильтрация ртутьсодержащих техногенных вод из накопителей вызывает ощутимые негативные последствия для природной среды. В современный период эксплуатации гидротехнических сооружений фильтрационные утечки техногенных вод за пределы промнакопителей далеко не редкость. Дальность перемещения водорастворимой ртути, как и других токсичных ингредиентов, речным водным потоком в значительной мере контролируется закономерностями соосаждения их с коллекторами.

Для оценки уровня накопления загрязняющих веществ в водотоке достаточно эффективным является применение стандартных методик, в основе которых лежат сопоставления содержаний химических элементов в наблюдательных и фоновых пунктах. В качестве примера можно привести результаты выполненной оценки воздействия техногенного фильтрата на р. Безымянка в зоне его высачивания из подошвы центральной части южной ограждающей дамбы хвостохранилища (рис. 4.2 б).

Анионный состав ртутьсодержащего фильтрата характеризуется высоким содержанием сульфат-иона до 2610 мг/л и кислым показателем рН 3,1 ед. Кроме этого он насыщен катионогенными элементами халькофильной группы - продуктами распада и растворения сульфидных минералов.

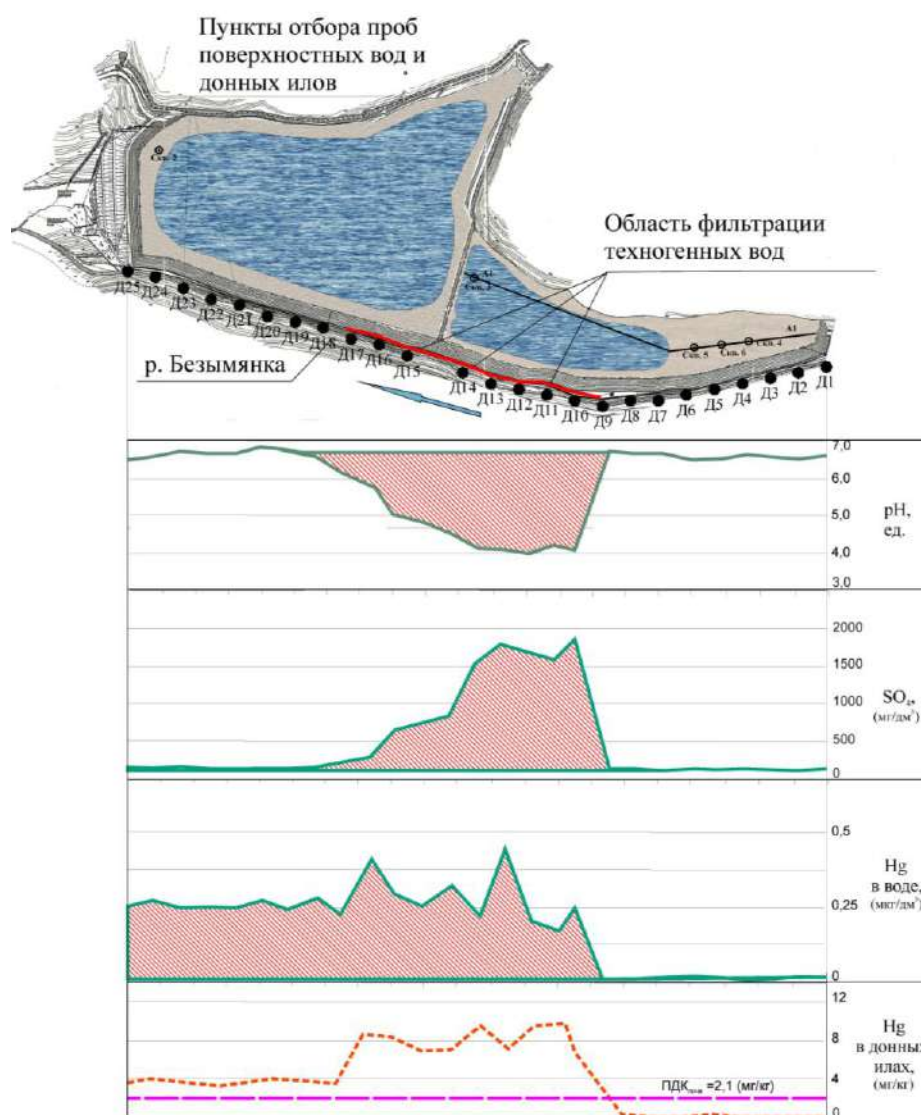
Отбор гидрохимических проб из вод р. Безымянка выполнялся по пунктам наблюдения, расположенным по направлению движения водотока на расстоянии 50 м друг от друга вдоль южной ограждающей дамбы. В каждом пункте наблюдения, параллельно отбирались пробы из донных иловых отложений. Фоновые пункты наблюдения располагались в 350 м выше по потоку от хвостохранилища.

Установлено, что природные воды реки выше зоны высачивания техногенного фильтрата между пунктами Д-1 и Д-13 и в районе фоновых пунктов наблюдения характеризуются нейтральной средой с показателем рН 6,5 ед. Воды пресные и имеют гидрокарбонатный, кальциево-магниевый состав. Содержание ртути не превышает установленной ПДК. На участке реки в зоне воздействия фильтрата, между пунктами

наблюдения Д-14 и Д-21, расположенными напротив выхода фильтрационных вод из хвостохранилища, отмечается заметное изменение химического состава природной воды. Показатель рН опускается до значений 4 - 5 ед., количество сульфатов увеличивается до 1853 мг/л, а содержания ртути существенно превышают ПДК в 43 раза. Кроме ртути растут содержания привнесенных профильтровавшимся техногенным потоком элементов халькофильной группы, железа и мышьяка. Концентрация железа достигает 40 мг/л, мышьяка 1,87 мг/л, никеля 1,61 мг/л, кобальта 1,18 мг/л, меди 0,34 мг/л, цинка 3,16 мг/л, кадмия 0,0072 мг/л. Следует особо отметить, что по своему содержанию железо превышает фоновые значения до 200 раз, а остальные элементы от 3 до 13 раз. Ниже по потоку речных вод концентрации всех элементов, включая ртуть, постепенно снижаются (рис. 5.19).

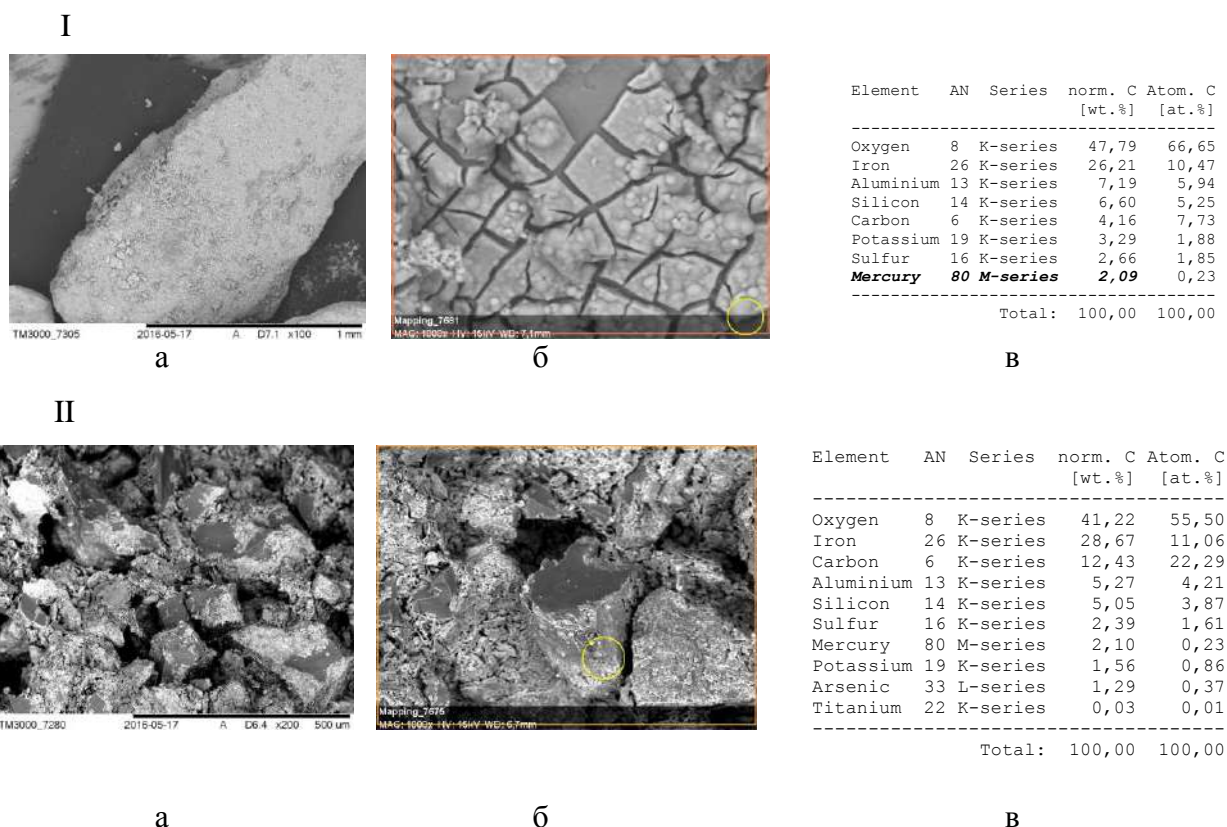
В донных илах, в зоне высачивания фильтрата в р. Безымянка, фиксируется рост содержания ртути до 10,5 мг/кг, мышьяка до 0,55 мг/кг и железа до 5,3 %. Накопление указанных элементов обусловлено формированием встречного геохимического барьера в области разгрузки кислого фильтрата в нейтральные воды природного водотока. На рубеже, которого обильно выпадают аморфные и скрытокристаллические фазы гидроксидов железа, и в значительно меньшей мере гипс, барит. Визуально зона вторичного минералообразования проявляется в виде рыжей взвеси, концентрирующейся вдоль уреза водного потока реки. В ходе выполнения энергодисперсионного микроанализа установлено, что в составе практически всех вторичных новообразованных минеральных фаз происходит накопление ртути (рис. 5.20 - 5.21).



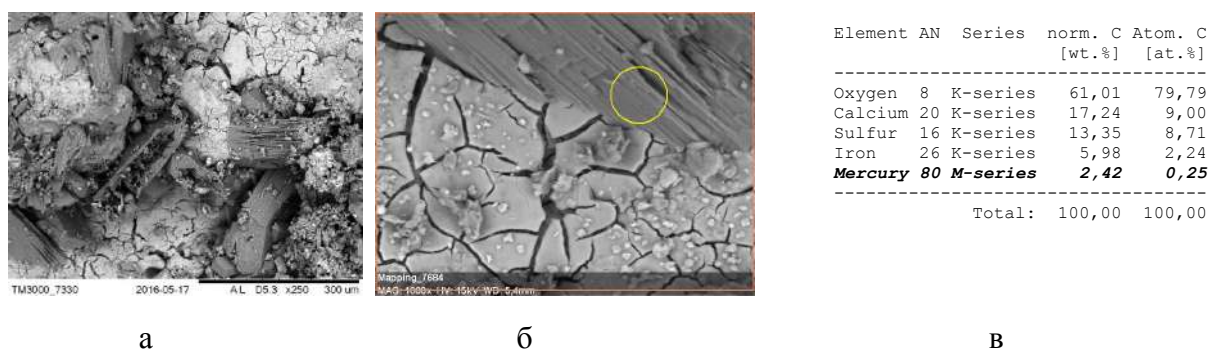


**Рис. 5.19.** Распределение содержаний pH, SO<sub>4</sub>, Hg в поверхностных водах и донных илах р. Безымянка.

Растительность в водотоке также содействует формированию новообразованных минеральных фаз. Высокая концентрирующая способность водных растений адсорбировать железо довольно эффективно проявляется в плавающих видах. Особенно это касается тины и других нитчатых водорослей, которые зачастую полностью покрываются новообразованными выделениями вторичных железистых минералов. На осушенных участках береговой линии можно видеть, как на них отвердевшие железистые образования создают своеобразные дендритовидные, розеточные и сетчатые формы, сложенные оолитовыми агрегатами. Срастаясь друг с другом, оолиты образуют вытянутые, различно направленные и причудливо изогнутые, местами переплетенные нитевидные образования (рис. 5.22). Изучение их химического состава энергодисперсионным микроанализом показало, что наряду с железом, в их состав входят мышьяк, сера и ртуть.



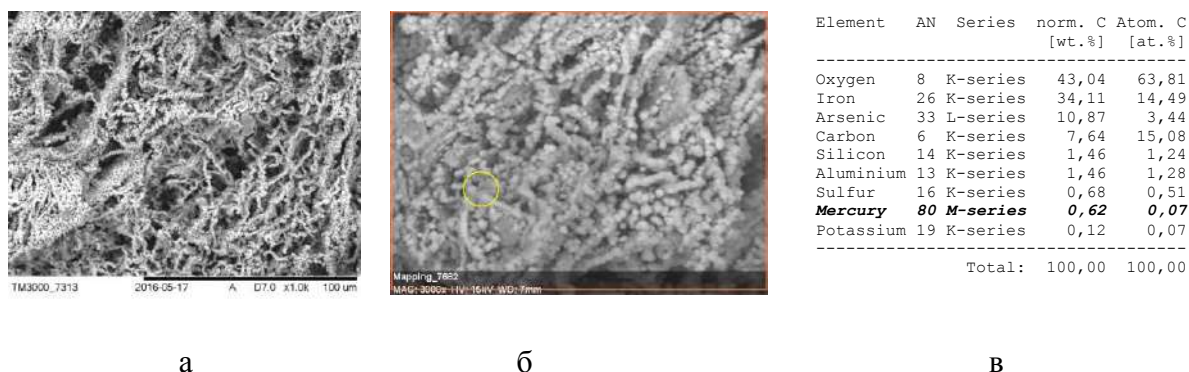
**Рис. 5.20.** Вторичные аморфные(I) и микрокристаллические (II) минеральные фазы железа, покрывающие обломочный материал на урезе воды р.Безымянка (а, б) и их энергодисперсионный спектр (в).



**Рис. 5.21.** Вторичные новообразованные формы кристаллического гипса (а, б) и их энергодисперсионный спектр (в).

Ниже по течению реки в донных илах присутствие ртути последовательно уменьшается. Однако, в отличие от речных вод, превышение ее концентраций в 2 раза относительно нормативов ПДК все же сохраняется и за контурами хвостохранилища. По-видимому, на формирование таких протяженных техногенных потоков рассеяния ртути огромную роль оказывают тонкие взвешенные формы новообразованных

ртутьсодержащих минеральных фаз, которые способны перемещаться речным потоком на значительные расстояния.



**Рис. 5.22.** Переплетенные нитевидные агрегаты вторичных новообразованных оолитовых минеральных фаз гидроксидов железа, адсорбированных по нитчатым водорослям (а, б) и их энергодисперсионный спектр (в).

Проведенные исследования в 2000 г. Трофимовой М.А., Бажина Л.В., Заделенова В.А. и др. показали, что участок руч. Безымянный от хвостохранилища до впадения его в р. Огня заражены ртутью, а сам водоток не пригоден для всех видов водопользования. Заражению подвержена и р. Огня расположенная в 4 км ниже хвостохранилища. Заражение реки происходит ниже устьевой части руч. Безымянный, который оказывает сильнейшее техногенное воздействие на водоток.

### 5.3.3 Специфика ртутного загрязнения речных долин, обусловленная воздействием намывных новейших (современных) техногенных систем крупных горнообогатительных комбинатов

Примером воздействия объектов такого типа на природную среду является хвостохранилище Новоангарского обогатительного комбината. Хвосты представляют собой песчано-пылеватые отложения. Минеральный состав техногенных образований на 70 % состоит из кварца, кремнисто-хлоритовых обломков и сидерита. Содержание сульфидных минералов не превышает 7 %. Доля пирротина составляет 4 %, суммарное содержание галенита и сфалерита 1,5 %, пирита около 1%. В редких зернах встречается халькопирит и блеклые руды. Из вторичных минеральных образований доминируют гидроксиды железа и аморфные железисто-алюмосиликатные фазы, в сумме составляющие 20%. В значительно меньшем количестве до 4 % присутствует кальцит и до 1 % комплекс минералов группы замещения сульфидов – англезит, смитсонит, церуссит. По химическому составу техногенные осадки относятся к кремнисто-

железистому типу. Массовая доля  $\text{SiO}_2$  достигает 43,4 %,  $F_{\text{общ.}}$  – 30,9 %. В меньших содержаниях присутствует  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,65 %,  $\text{CaO}$  – 1,95 %,  $\text{MnO}$  – 1,32 % и S – 2,7 %.

Массив лежалых хвостов в хвостохранилище неоднороден. Техногенные осадки до глубины 3-5 метров, затронуты процессами гипергенеза и отличаются высокими содержаниями железа, марганца и кальция. Рудные минералы сидерит и сульфиды в значительной степени окислены, часто преобразованы в бурые и ржаво-бурые землистые массы гидроксидов железа.

Воздействие атмосферных осадков и кислорода на массив техногенных хвостов ограничивается кровлей распространенного в нем техногенного водоносного горизонта. В нижних обводненных толщах техногенных хвостов продукты окисления минеральных форм встречаются значительно реже. Большею частью по сидериту развиваются аморфные железисто-алюмосиликатные фазы. Зерна галенита и сфалерита в разной степени замещаются англезитом, смитсонитом и церусситом. В техногенных водах наблюдается рост содержаний низковалентных закисных форм железа и марганца

В разрезе техногенного осадочного массива валовые содержания свинца и цинка распределены неравномерно. В верхнем горизонте осадков их концентрации составляют 0,9-1,2 %, а в нижнем обводненном падают до 0,5-0,7 %. Валовые содержания ртути тесно коррелируются с цинком и свинцом и совершенно инертны по отношению к алюминию, кремнию и другим порообразующим ингредиентам (рис. 5.23). В верхнем горизонте ртуть присутствует на уровне 8,5 мг/кг, на глубине ниже 5 м ее концентрации снижаются до 2,5 мг/кг. При выполнении энергодисперсионного анализа установлено присутствие ртути в сульфидных минеральных формах. В зернах и субкристаллических выделениях сфалерита ртуть составляет до 2,04 %, в галените до 2,51 % (рис. 5.24). По данным атомно-абсорбционного анализа, выполненного в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.23-2000, среднее содержание ртути в техногенных хвостах составляет 4 г/т. Соответственно следует ожидать, что в хвостохранилище в твердых минеральных фазах сосредоточено около 80 тонн ртути.



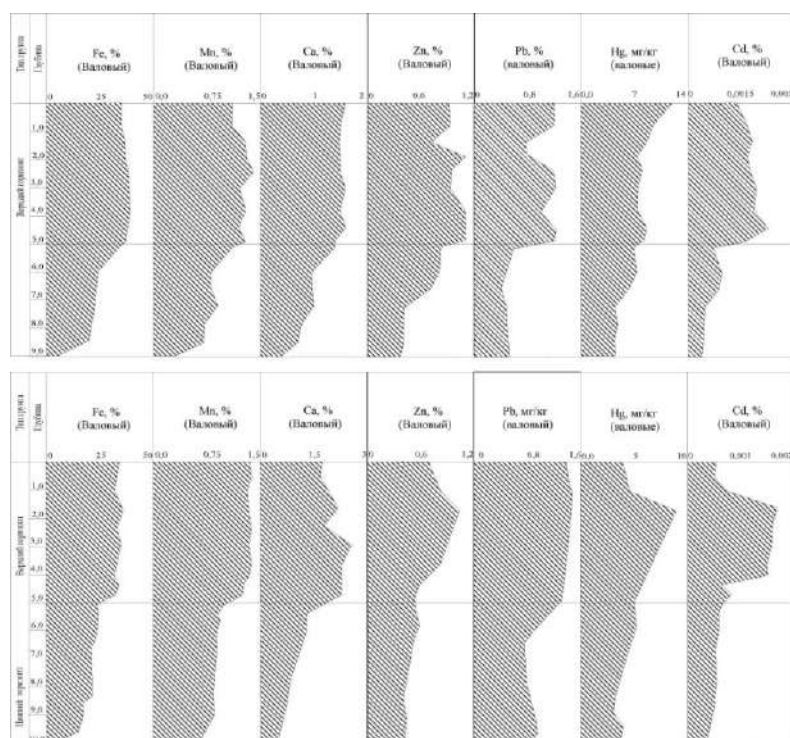
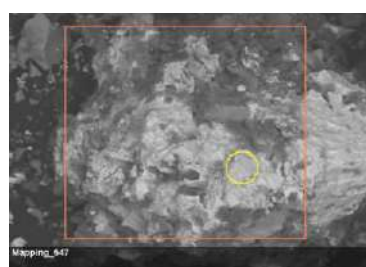


Рис. 5.23. Валовое содержание основных химических элементов в массиве техногенных хвостов.



| Element        | AN        | Series          | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|----------------|-----------|-----------------|----------------|----------------|
| Lead           | 82        | M-series        | 83,81          | 52,10          |
| Sulfur         | 16        | K-series        | 10,07          | 40,45          |
| <b>Mercury</b> | <b>80</b> | <b>M-series</b> | <b>2,51</b>    | <b>1,61</b>    |
| Silver         | 47        | M-series        | 2,26           | 2,70           |
| Manganese      | 25        | L-series        | 0,84           | 1,97           |
| Iron           | 26        | L-series        | 0,51           | 1,18           |
| Total:         |           |                 | 100,00         | 100,00         |

а



| Element        | AN        | Series          | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|----------------|-----------|-----------------|----------------|----------------|
| Zinc           | 30        | L-series        | 52,68          | 36,56          |
| Sulfur         | 16        | K-series        | 43,44          | 61,48          |
| <b>Mercury</b> | <b>80</b> | <b>M-series</b> | <b>2,04</b>    | <b>0,46</b>    |
| Iron           | 26        | L-series        | 1,84           | 1,49           |
| Total:         |           |                 | 100,00         | 100,00         |

б

Рис. 5.24. Морфология и химический состав галенита (а), сфалерита (б) из массива техногенных хвостов.

Вместе с тем, постоянная водонасыщенность осадков нижнего горизонта техногенного массива способствует разрушению и вторичному преобразованию ртутьсодержащих сульфидов. Техногенные воды инициируют трансформацию вещества и активизируют переход химических элементов из твердых фаз в растворы [192].

Лабораторными испытаниями установлено, что техногенные воды обогащены кальцием 43,01 мг/л, гидрокарбонатами 295 мг/л, железом 58 мг/л, но обеднены хлоридами, сульфатами и натрием. Показатель рН около 6,5 ед., а минерализация не превышает 0,44 г/л. Химические параметры, рассчитанные по формуле Курлова, свидетельствуют о железистом гидрокарбонатно-кальциевом типе техногенных вод (табл. 5.1). В природной среде такие воды формируются в восстановительной глеевой обстановке. Обычно они насыщены водорастворимыми формами водорода, двухвалентного железа, марганца, а также металлами халькофильной группы [9].

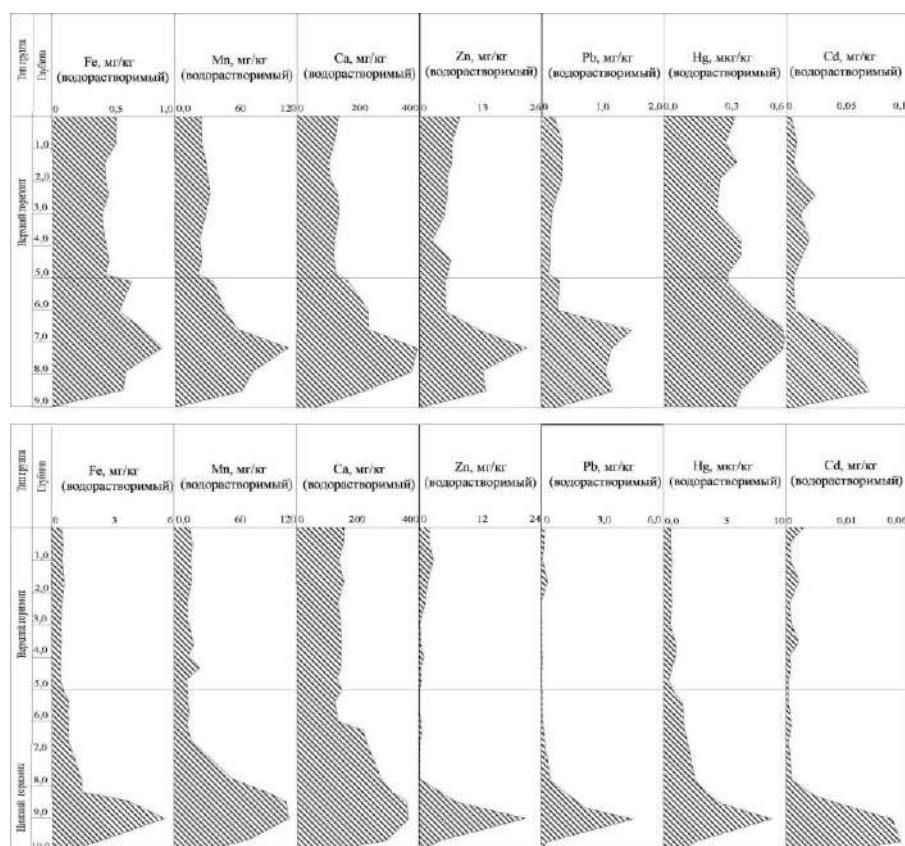
Таблица 5.1 – Формула химического состава техногенного водоносного горизонта в хвостохранилище.

|                                      |      |                                                                                      |           |
|--------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Хвостохранилище<br>Новоангарского ОК | М    | HCO <sub>3</sub> 91                                                                  | рН<br>6,5 |
|                                      | 0,44 | Fe 39 Ca 38 [Mg 12 Na 11]<br>Вода железистая гидрокарбонатная кальциевая,<br>пресная |           |

Результаты выполненных авторами лабораторных исследований показывают, что процессы техногенеза, протекающие в хвостохранилище Новоангарского обогатительного комбината, вызывают аналогичные преобразования водной фазы. Из сульфидов высвобождается группа химических элементов, в том числе ртуть. Как правило, с контурами обводненного горизонта техногенных хвостов сопряжены максимальные содержания водорастворимых форм Fe, Mn, Zn, Pb, Co, Ni. Hg. Кроме того отмечается высокая корреляционная зависимость между ними (рис. 5.25). По видимому разложению сульфидов способствует CaCO<sub>3</sub>, который в качестве электролита присутствует в техногенных водах. Влияние карбонатов кальция на сульфиды установлено в результате экспериментальных исследований, выполненных лабораторией осадочных полезных ископаемых Академии наук СССР и ИМГРЭ [77, 145].

Совокупность протекающих внутри хвостохранилища процессов растворения, разложения и окисления вещества, ионного обмена ингредиентами в системе «техногенные осадки - техногенные воды», формируют химическую специфику техногенных вод и их производных – растворов техногенного фильтрата. Насыщение техногенной водной фазы тяжелыми металлами и ртутью определяют потенциал экологической опасности промышленного накопителя для окружающей среды.



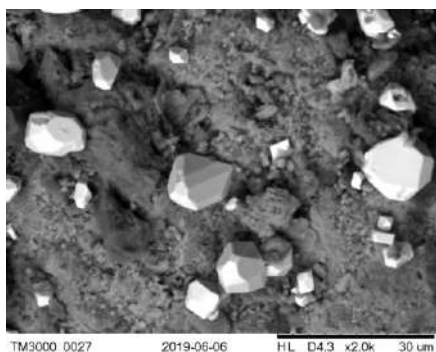


**Рис. 5.25.** Распределение содержаний водорастворимых элементов в массиве техногенных хвостов.

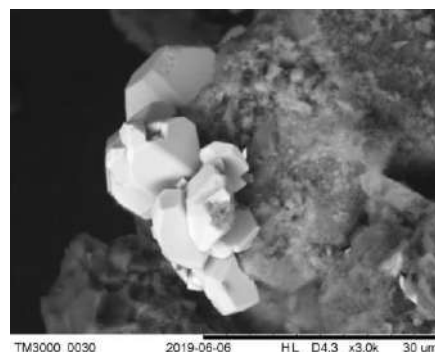
Воздействие на природные водотоки напрямую связано с фильтрацией техногенных вод из хвостохранилища. Заметные изменения химического состава фильтрационных растворов, начинаются с момента высачивания за пределы промышленного объекта. Активное воздействие атмосферного кислорода приводит к смене восстановительной обстановки на окислительную. При их смешивании с природными водотоками окислительный баланс усиливается за счет взаимодействия фильтрата с богатыми кислородом речными водами. В результате происходящих процессов закисные соединения железа окисляются и выпадают в осадок в форме твердых трехвалентных гидроксидов. Вторичные минеральные фазы железа интенсивно проявляются в виде ржаво-бурых корок и стяжений на осушенных урезах дренажных потоков, впадающих в р. Картица. Исследования под электронным микроскопом показали, что гидроксиды железа представлены выраженными плотными коллоидными формами и землистыми агрегатами. Часто по поверхности агрегатов развиты кристаллы и кристаллические друзы новообразованного галенита (рис. 5.26 а, б). Помимо гидроксидов железа в состав вещества цементирующего обломочный материал входят гипс и эпсомит. Гипс представлен плотными светлыми кристаллическими массами, внутри которых встречаются шестоватые кристаллы

свободного роста (рис 5.26 в). Эпсомит образует плотные, землистые образования и игольчатые агрегаты (рис. 5.26 г.).

Рентгенофазовым анализом установлено, что основной минеральной формой железистых стяжений является гетит ( $\alpha\text{FeOOH}$ ,  $d=4,16; 4,04; 1,72 \text{ \AA}$ , JCPDS, 17-536). В химическом составе новообразованных минеральных фаз зафиксирована ртуть. В гидроксидах железа ее содержание составляет 3,31 %, в гипсе 9,58 %, в эпсомите 2,39 % (рис. 5.27).



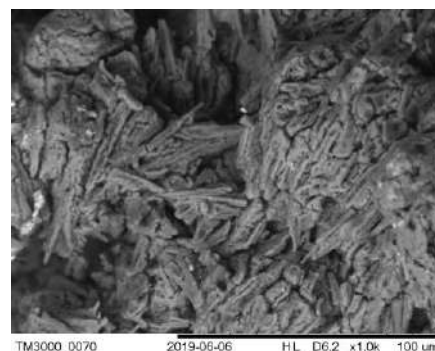
а



б



в

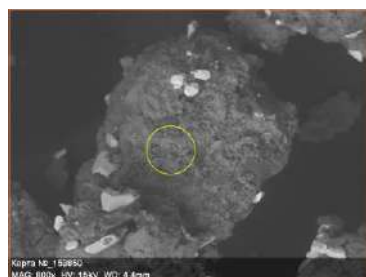


г

**Рис. 5.26.** Новообразованные минеральные фазы, формирующиеся на окислительном барьере в зоне взаимодействия техногенного фильтрата и природных вод р. Картица.

а – кристаллы галенита на поверхности вторичных железистых минеральных агрегатов; б – друза кристаллического галенита; в – кристаллические формы гипса; г – игольчатые формы эпсомита.

Несмотря на частичное выпадение ртутьсодержащих вторичных новообразованных минеральных фаз на окислительном барьере, влияние загрязняющих веществ на природные воды р. Картица остается достаточно ощутимым. Перенос взвешенных и ионных форм ртути в природном водотоке на значительные расстояния эффективно отслеживается методами стандартного экологического мониторинга.



| Element        | AN        | Series          | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|----------------|-----------|-----------------|----------------|----------------|
| Iron           | 26        | K-series        | 39,58          | 18,71          |
| Oxygen         | 8         | K-series        | 39,46          | 65,11          |
| Silicon        | 14        | K-series        | 11,65          | 10,95          |
| Aluminium      | 13        | K-series        | 3,82           | 3,74           |
| <b>Mercury</b> | <b>80</b> | <b>M-series</b> | <b>3,31</b>    | <b>0,44</b>    |
| Manganese      | 25        | K-series        | 2,18           | 1,05           |
| Total:         |           |                 | 100,00         | 100,00         |

а



| Element        | AN        | Series          | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] |
|----------------|-----------|-----------------|----------------|----------------|
| Oxygen         | 8         | K-series        | 63,04          | 78,59          |
| Sulfur         | 16        | K-series        | 16,99          | 10,57          |
| Magnesium      | 12        | K-series        | 9,24           | 7,59           |
| Manganese      | 25        | K-series        | 5,97           | 2,17           |
| <b>Mercury</b> | <b>80</b> | <b>M-series</b> | <b>2,39</b>    | <b>0,24</b>    |
| Iron           | 26        | K-series        | 2,37           | 0,84           |
| Silicon        | 14        | K-series        | 0,00           | 0,00           |
| Calcium        | 20        | K-series        | 0,00           | 0,00           |
| Total:         |           |                 | 100,00         | 100,00         |

б

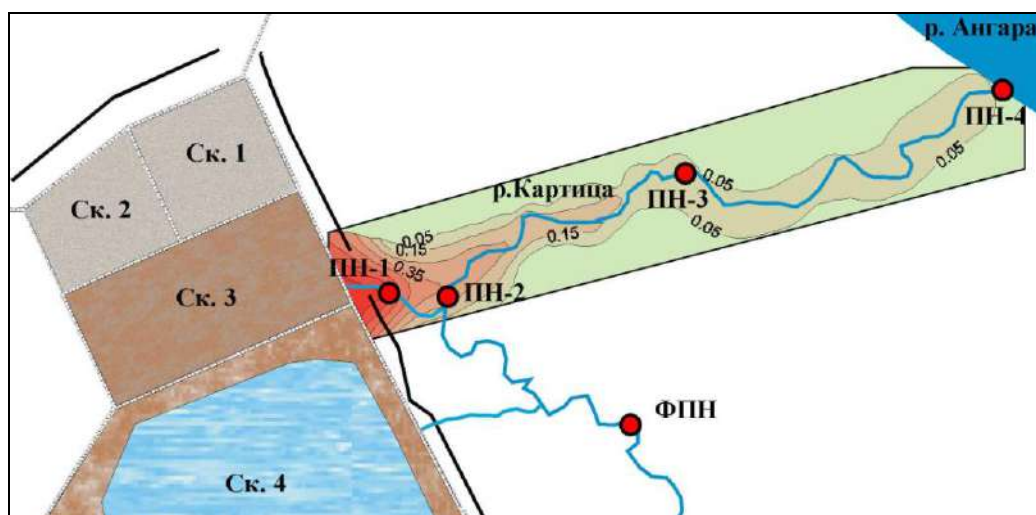
**Рис. 5.27.** Химический состав новообразованных ртутьсодержащих минеральных фаз. СЭМ, изображение в обратно рассеянных электронах с результатами энергодисперсионного анализа.

а – гидроксиды железа; б – эпсомит.

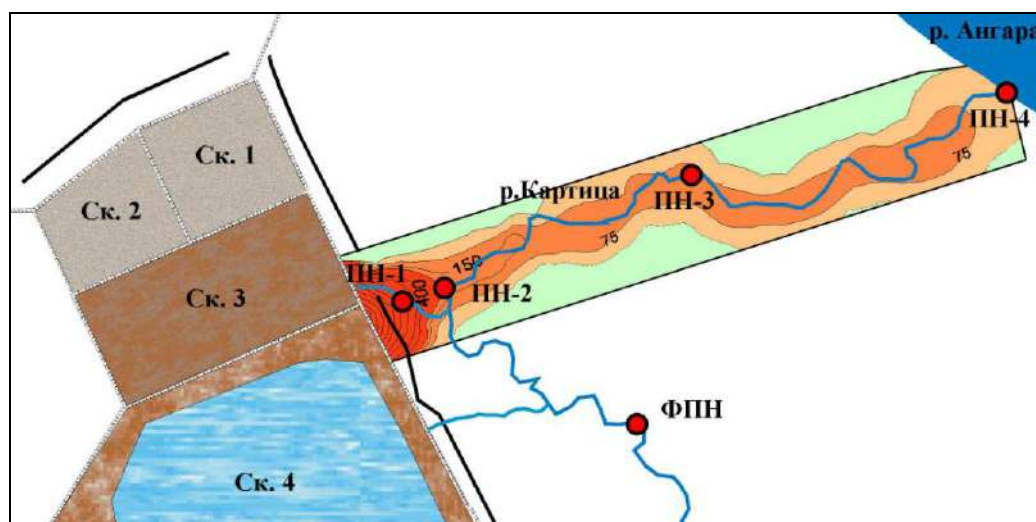
В основе наблюдений положено сопоставление содержания химических элементов в пробах, отобранных из наблюдательных и фоновых пунктов. Исходным пунктом является выход техногенного фильтрата из-под подошвы опорной дамбы. Второй пункт расположен на излучине русла р. Картица, в месте впадения в нее бокового левого притока, вытекающего из-под заполненной третьей секции хвостохранилища. Третий пункт организован ниже по течению р. Картица в 1100 м от пункта 2. Четвертый - в приустьевой части р. Картица. Фоновая проба отбиралась в р. Картица, вне зоны воздействия на нее хвостохранилища. В каждом пункте наблюдения, параллельно с гидрохимическим опробованием, отбирались донные иловые отложения. Схема расположения пунктов отбора проб представлена на рисунке 5.28.

В результате проведенного мониторинга установлено, что природные воды реки в районе фонового пункта наблюдения пресные, гидрокарбонатно-кальциево-магниевые, характеризуются нейтральной средой. Содержание ртути не превышает ПДКвр. В зоне активного воздействия на природный водоток дренирующего из хвостохранилища техногенного фильтрата показатель рН вод р. Картица составляет 6 ед., содержание железа до 0,45 мг/л (4,5 ПДКвр), марганца до 0,075 мг/л (7,5 ПДКвр). Наблюдается

резкий рост концентрации ртути до 0,35 мкг/л, что в 35 раз превышает нормативы ПДКвр. Отмечено увеличение содержания элементов халькофильной группы: свинца 0,012 мг/л (2 ПДКвр), цинка 0,046 мг/л (4,6 ПДКвр). Ниже по потоку речных вод, к приустьевой части реки концентрации перечисленных элементов, включая ртуть, постепенно снижаются. Несмотря на это, превышение ртутью нормативного показателя в водотоке сохраняется и составляет в четвертом пункте наблюдения 9,8 ПДКвр. (рис. 5.28 а).



а



б

**Рис. 5.28.** Распределение концентраций ртути (п, мкг/л) в поверхностных водах (а) и (п, мг/кг) донных илах (б) р. Картица.

ПН-3 – наблюдательный пункт и его номер; ФПН – фоновый наблюдательный пункт.

В донных илах р. Картица, в зоне воздействия техногенного фильтрата на природный водоток, зафиксированы высокие содержания ртути до 5,8 мг/кг, железа до

5,3 %, свинца до 875 мг/кг, цинка до 235 мг/кг. Ниже по течению реки присутствие ртути в донных илах последовательно уменьшается. Однако, проведенный сравнительный анализ показателей геохимического фона донных осадков территории по отношению к кларку почв (Кп) показал накопление ртути на протяжении обследованного русла реки как весьма сильное. Вероятно, формирование таких протяженных потоков рассеяния ртути и тяжелых металлов происходит за счет перемещения речным потоком взвешенных форм новообразованных ртутьсодержащих минеральных фаз [189].

Изложенные материалы показывают, что производственная деятельность, связанная с переработкой ртутьсодержащего полиметаллического рудного сырья, способна создать заметную экологическую проблему в горнопромышленных регионах. Протекающие процессы техногенеза внутри хранилищ горнопромышленных отходов создают причинно-пространственные связи техногенных аномалий ртути в природных водотоках с хвостами обогащения свинцово-цинковых руд. Ведущим фактором загрязнения природных водотоков является способность ртути мигрировать за пределы хвостохранилищ.

#### **5.4 Социально-экологические проблемы обусловленные функционированием природно-технических систем горнопромышленных комплексов в селетбных зонах Енисейской Сибири**

Ртуть является супертоксикантом. Обладает самым высоким показателем патологичности среди всех химических элементов, ее соединения весьма токсичны для теплокровных организмов включая человека [54]. Наиболее выражено накопление ртути происходит в почках, головном мозге, печени. При этом в почках большая часть ртути представлена неорганическими соединениями, а в головном мозге – метилированными формами. Являясь трудно выводимым токсикантом, ртуть, даже при концентрациях не превышающих гигиенические нормативы, поступая в организмы людей и животных, способна накапливаться и становиться причиной серьезных нарушений здоровья [47].

При поступлении значительного количества ртути или ее соединений внутрь организма развиваются желудочно-кишечные расстройства, поражение почек, неврологические, легочные, мозговые нарушения. Отравление вследствие всасывания через кожные покровы характеризуется токсическим дерматитом с последующими симптомами ртутной интоксикации [47, 151]. Кроме этого даже эпизодические отравления ртутью приводят к бронхиту, бронхиолиту, пневмонии, язвенно-некротическому гастроэнтериту, неврозу. Хронические отравления ртутью являются причиной астеновегетативного синдрома, тремора, психических нарушений, эритизма,

изменения состава крови, болезни Минамата, энцефалопатии, нарушения зрения и слуха, врождённых заболеваний микроцефалии с изменениями центральной нервной системы, мутагенных изменения в ДНК [54].

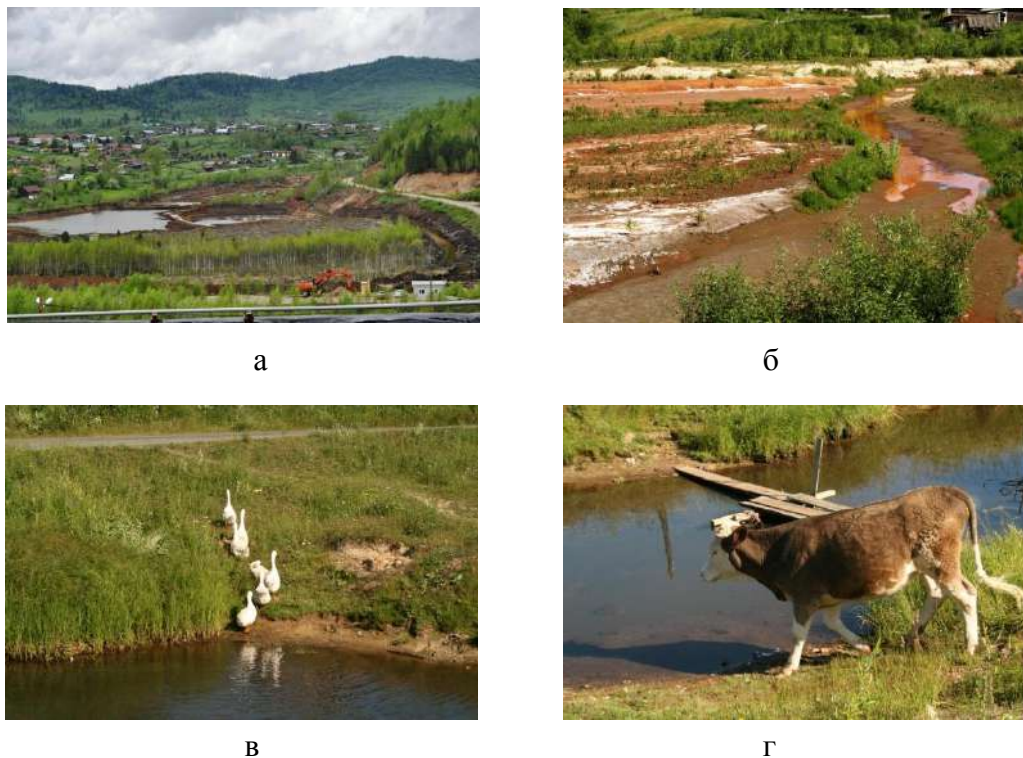
Особенно опасны ртутьорганические соединения, поскольку они намного токсичнее других. Официально монометилртуть признана тератогенным ядом, ведущим к порокам развития и уродства у потомства. В отличие от неорганических соединений, ртути монометилртуть проникает сквозь гематоэнцефалический и фетоплацентарный барьеры и поражает плод даже тогда, когда симптомы интоксикации у матери не проявляются [47, 151].

Токсичный металл способен накапливаться и мигрировать по пищевым цепям водных и наземных экосистем. Опасные накопления ртути происходят в цепи: вода-донные отложения-биота-рыбы и птицы-человек. До 80 % метилртути попадает в организм человека при употреблении в пищу продуктов растительного и животного происхождения, а также водных организмов из природных объектов, зараженных ртутью.

Как показал анализ проведенных исследований суммарное поступление ртути в намывные природно-технические системы золотоизвлекающего и обогатительного производства Енисейской Сибири составило более 5000 тонн. Массивы горнопромышленных хвостов золотоизвлекающих фабрик и обогатительных ГОКов, ранее работавших с применением ртутных технологий добычи, являются не только потенциальными источниками токсичного воздействия на окружающую среду, но и активными ее загрязнителями вредным ингредиентом 1 класса опасности. Положение значительно усугубляется тем, что многие полигоны хранения ртутьсодержащих промышленных отходов, располагаются на территории населенных пунктов.

*Хвостохранилище Артемовской ЗИФ* расположено в центре поселка Артемовск Курагинского района. На сегодняшний день объект является крупным неучтенным источником ртути суммарный объем по двум секциям, составляет порядка 16 тонн токсичного металла. Исторически сложилось так, что на сегодняшний день создана и продолжает развиваться весьма острая ситуация с санитарно-эпидемиологической обстановкой в населенном пункте. На ртутьсодержащих хвостах секции № 1 расположены эксплуатируемые производственные и хозяйственно-бытовые постройки, а также социальные учреждения. Остаточные ртутьсодержащие техногенные отложения запруды № 2 размываются поверхностными водами и попадают в р. Ольховку. При этом данный водоток используется местным населением в жилищно-бытовом хозяйстве, а также источника питьевой воды для домашнего скота и птицы (рис. 5.29).





**Рис. 5.29.** Источники ртути в центре поселка Артемовск Курагинского района.

**а, б** – общий вид ртутьсодержащего хвостохранилища в ЗИФ в центре жилого пос. Артемовск; **в, г** - использование техногенных вод хвостохранилища как источника питьевой воды для домашнего скота и птицы

*Хвостохранилище ЗИФ Майского рудника* располагается в центре поселка Майский, Шушенского района. Токсичные ртутьсодержащие техногенные отложения используются местным населением для бытовых целей, в качестве добавок строительного материала, подсыпки дорог, тротуаров и дворов. В районе размещения опасного материала размещены места игр и отдыха детей. По информации В.А. Макарова «В западной части хвостохранилища имеются покосы, пастбища. Активно ведется сбор грибов и ягод, которые накапливают тяжелые элементы, в том числе и ртуть». Проведенные исследования показали, что в районе расположения хвостохранилища ртуть содержится не только в отходах, но и в приземном атмосферном воздухе над территорией техногенной площади, а также распространяется воздушным путем на ближайшие жилые дома и сельскохозяйственные территории. Проведенная газово-ртутная съемка на хвостохранилище свидетельствует о том, что концентрация паров ртути очень велика и колеблется в пределах от 70 до 60000  $\text{н} \cdot 10^{-9}$  мг/л, что фактически в 5-6 раз превышало ПДК для рабочих зон и в 200 раз ПДК принятые для населенных мест [90].

*Хвостохранилище Богунаевской ЗИФ* расположено на берегу р. Богунай, которая является в настоящее время объектом массового посещения туристов и отдыха жителей г. Зеленогорск. Однако проведенные исследования в 1998 г. ООО «ЭПРИС» показали, что в поступающих с территории хвостохранилища в реку сточных водах, а также в дренажных водах из старых отработок и штолен концентрации ртути, превышают ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения от 50 до 260 раз [67]. Исследования водных биоресурсов показало, что в мышечных тканях рыб присутствуют существенные содержания не только ртути, но и свинца, кадмия, цинка, меди. Выявление таких концентраций в водных биоресурсах доказывает, что миграция ртути в окружающей среде происходит в виде монометилртути, которая является наиболее опасной формой проникновения в живые организмы. Необходимо отметить, в настоящее время ниже по течению от хвостохранилища в устье реки Богунай функционирует рыбное хозяйство, занимающееся выращиванием рыб и продажей ее местному населению. Материалы оценки воздействия ртути на рыбное хозяйство в настоящее время для общего доступа закрыты.

Кризисный характер носит и наличие ртути в хвостохранилищах расположенных в Орджоникидзеvском районе, на юге республика Хакасия, представляющей *южный кластер Енисейской Сибири*.

В настоящее время на юге Енисейской Сибири организован природный парк «Ивановские озера». Рекреационный объект, расположен в живописном месте рядом с территорией Ивановской ЗИФ, а также в непосредственной близости от промплощадки Приисковой ЗИФ. Ежегодно тысячи туристов приезжают и зимой, и летом в природный парк, чтоб посмотреть местную природу или покататься на лыжах. На территории очень много таежных грибов и ягод (черника и голубика), что тоже привлекает множество туристов, а река Сарала является одним из источников воды и биоресурсов для местных обитателей животного мира, населения и приезжих туристов. Однако, большинство из посетителей природного парка не знают, что подвергают себя серьезной опасности, которая возникла еще в начале двадцатого века и до настоящего времени продолжает оказывать существенное влияние на здоровье людей. Несмотря на то, что хвостохранилища в настоящее время практически заросли местной флорой, токсичное воздействие от поступления из них монометилртути в окружающую среду включая воду, воздух, грибы и ягоды сохраняется. Потребляя природные биоресурсы, грибы, ягоды, черемшу люди даже не подозревают, что подвергают себя и свое последующее потомство серьезной опасности, связанной с поступлением в организм органических форм ртути, приводящей к серьезным заболеваниям.

Показательным примером накопления ртути в природном водотоке является хвостохранилище Саралинской ЗИФ. По оценкам Широких И.Н. и Рослякова Н.А. в хвостохранилище Саралинской ЗИФ концентрация ртути составляет от 4 до 10 г/т. При этом тонкоизмельченный материал хвостохранилища постоянно разносится ветром и размывается паводковыми водами, что приводит к загрязнению почв и речной сети. Наибольшую опасность представляют аномально высокие концентрации кадмия и ртути в водотоках, дренирующих из отвалов и хвостохранилища и затем попадающие в Правую Саралу. По результатам исследований Широких И.Н., Рослякова Н.А. Сотникова В.И. в р. Правая Сарала установлен аномальный поток рассеивания ртути в донных отложениях протяженностью 3,5 км от Саралинского рудника. Ниже по течению на расстояние 10 км выявлена вторая аномальная зона. В выделенных аномальных зонах концентрация ртути в донных отложениях установлена в пределах от 0,06 до 0,86 г/т, что превышает кларковые концентрации в 86 раз и фоновые в 15 раз. В зону влияния аномальных зон попадают населенные пункты Главстан, Подвинск, Приисковский, Ордженекидзеvский [199]. Основная деятельность большей части населения была связана с работой на Саралинской ЗИФ. В настоящее время жители преимущественно занимаются самообеспечением включающим сбор дикоросов и производством продуктов животноводства и растениеводства. Аналогичная ситуация наблюдается в районе Коммунарвского рудника. До настоящего времени уровень токсичного воздействия соединений ртути из хвостохранилищ южного кластера Енисейской Сибири на природную среду и человека не оценен.

Однако наиболее напряженная ситуация сложилась на севере Енисейской Сибири в районе расположения хвостохранилищ Советской ЗИФ, Олимпиадинского ГОКа, Новоангарского ГОКа.

Хвостохранилище Советской ЗИФ содержащее, 94 тонны ртути расположено на расстоянии менее 1 км от г. Северо-Енисейск. Хвостохранилище является объектом размещения промышленных отходов образующихся на предприятии ООО «Соврудник». Золотоизвлекающая фабрика является главным градообразующим предприятием г. Северо-Енисейск. Основная часть жителей города являются сотрудниками фабрики или взаимодействуют с фабрикой. Многие сотрудники фабрики, являясь жителями города, подвергаются или прямому негативному воздействию хранилища промышленных отходов обслуживая промышленные процессы, происходящие на ЗИФ или косвенно в результате поступления пылевой взвеси с отвала в селитебную территорию города при неблагоприятных метеорологических условиях. Значительное количество ртути поступает в ближайший водоток, который протекает вдоль автодороги соединяющий

город с другими населенными пунктами и является объектом транспортной инфраструктуры по которому совершаются ежедневные передвижения жителей Северо-Енисейского района. Миграции ртути в объекты природной среды в районе автодороги приводит к негативному воздействию как на жителей ближайших населенных пунктов, так и на животный и растительный мир природной среды района. Исследования Трофимовой М.А., Бажина Л.В., Заделенова В.А. и др. показали, что в руч. Безымянном в районе хвостохранилища и ниже, вплоть до его устья, содержания ртути превышает ПДК в 160 раз. При существующей антропогенной нагрузке вода в водотоке имеет 6 – 7 класс качества, то есть является «очень грязной и чрезвычайно грязной» и не пригодна для всех видов водопользования.

В результате вторичного загрязнения через донные отложения, произошла полная редукция донных биоценозов. Исследования зообентоса в руч. Безымянном выше зоны воздействия хвостохранилища характеризуется средними за сезон значениями численности и биомассы. На участке руч. Безымянный перед хвостохранилищем и ниже организмы зообентоса отсутствуют в течение всего периода наблюдений. В видовом составе зообентоса полностью отсутствуют представители групп веснянок и ручейников, что аномально для сибирских природных водотоков. Негативное воздействие продолжается и в р. Огне от места впадения руч. Безымянный и ниже по течению. Численность и биомасса зообентоса в створе ниже руч. Безымянный очень низкие, в среднем равны 185 экз /м<sup>2</sup> и менее 0,1 г/м<sup>2</sup>, что ниже фонового содержания в верховьях водотока в 17 и 31 раза. Условия обитания приемлемы только для некоторых видов с широкой экологической пластичностью. В настоящее время в руч. Безымянный представители ихтиофауны полностью отсутствуют [173].

Острая ситуация с поступлением ртути в окружающую среду сложилась и в районе Новоангарского обогатительного комбината, эксплуатирующего хвостохранилище представляющее собой накопитель хвостов свинцово-цинковых руд. Новоангарский обогатительный комбинат и Горевский ГОК являются основными градообразующими предприятиями поселка Новоангарск, где каждый житель связан с работой в горнообогатительном комплексе. Как показали исследования, проведенные на Горевском ГОКе, ртуть присутствует практически во всех компонентах природной среды, однако наибольшему воздействию подвергаются природные водотоки [20]. Проведенная оценка природной среды вокруг ГОКа показала, что ртутью заражены не только поверхностные воды р. Картичный, где содержание токсичного металла в воде в районе хвостохранилища превышает ПДК в 35 раз, но также и поверхностные воды р. Ангары в районе впадения ручья, и ниже по течению. Концентрация ртути в

поверхностных водах р. Ангара составила  $0,11 \text{ мкг/дм}^3$ , что превышает установленные ПДК в 11 раз [20]. При этом ртуть зафиксирована в воде и вокруг карьера, который почти полностью расположен в акватории реки. Повышенные концентрации ртути в поверхностных водах р. Ангары сопровождается и накоплением ее в донных отложениях. Проведен сравнительный анализ показателей геохимического фона донных осадков р. Ангары по отношению к кларку литосферы показал, что накопление ртути оценивается на уровне 2,58 ед., а по отношению к кларку почв 10,3 ед. Уровень загрязнения элементов 1-3 класса опасности оценивается, как сильный. Расчет коэффициента донной аккумуляции ртути выполненный в соответствии с методическими указаниями утвержденными приказом Министерства природных ресурсов РФ от 24.02.2014 года № 112 и составивший 9363 ед. показал, что накопление ртути в Ангаре свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения водного объекта [137].

Необходимо отметить в настоящее время река является объектом как любительского спортивного, так и рыбопромыслового значения. Представляя собой источник рыбы, как для местного населения, так и за пределы Енисейской Сибири. Однако, как показывают исследования максимальное накопление ртути происходит именно в рыбопродуктах, поступающих в повседневный рацион людей.

Хвостохранилище Южно-Енисейской ШОФ находится в черте поселка Южно-Енисейский и является одним из трех хранилищ отходов обогащения тяжелых шлихов. Ширина хвостохранилища от 10 до 15 м, длина 75 м и мощность 1,5 м. Содержание ртути достигает  $760 \text{ г/м}^3$ , при этом ртуть свободно выделяется в виде множественных металлических жидких шариках при промывки тяжелого шлиха [90]. При этом вплотную к хвостохранилищу примыкают объекты хозяйственной деятельности людей – огороды, гаражи, склады.

К сожалению работы, по оценке содержания ртути в продуктах растениеводства и животноводства, получаемым местным населением, проживающим в зоне воздействия предприятий золотодобычи и обогатительных комплексов Енисейской Сибири, не проводились.

Оценить последствия накопления ртути в продуктах местного производства, а также в организме людей, потребляющих эти продукты или работающих на горнообогатительных предприятиях, можно по результатам исследований, выполненных группой ученых Уфимского научно-исследовательского института медицины труда и экологии человека. В 1996 году учеными были выполнены исследования пищевых продуктов, произведенных в районе воздействия Семеновской ЗИФ расположенной на территории Республики Башкортостан.

В процессе исследований ртуть в различных концентрациях выявлена во всех продуктах, выращенных в зоне техногенного воздействия золотоизвлекательных предприятий Семеновской ЗИФ. Среднее содержание в моркови, капусте, томатах и зерновых составило от 0,0026 до 0,0095 мг/кг. В картофеле, являющемся основным продуктом питания жителей региона, концентрация металла составила 0,0185 мг/кг при значении ПДК 0,03 мг/кг, а в отдельных пробах превышала допустимый норматив в 2 раза. В свекле ртуть была зафиксирована в количестве от 0,00899 до 0,03953 мг/кг при среднем содержании 0,02154 мг/кг, превышающих ПДК для данного овоща в 1,1 раза. Исследование содержания ртути в продуктах животного происхождения показало, что наиболее загрязненным является коровье молоко. Минимальное содержание токсиканта определено на уровне 0,0264 мг/кг, что в 5,3 раза выше соответствующих значений ПДК, максимальные же концентрации загрязнителя 0,0439 мг/кг превышают ПДК в 8,8 раза. [176].

В исследованных биосубстратах работников СЗИФ (128 обследованных) и их детей (16 обследованных) [106], ртуть обнаружена в крови у всей группы обследованных в концентрациях от 0,00085 до 0,12975 мг/л. Превышение уровня для населения, не подвергшегося воздействию ртути в производственных условиях, равного 0,005 мг/л, выявлено у 57% обследованных взрослых и 31% детей. [176].

Присутствие ртути в моче обнаружено у 100% обследованных работников СЗИФ в интервале значений концентрации от 0,00103 до 0,0102 мг/л (в среднем 0,00442 мг/л). Физиологически допустимый уровень содержания металла в моче равный 0,005 мг/л не превышен у 68,75% обследованных. У 12,5% обследованных ртуть обнаружена на уровне критических значений (0,0075-0,0150 мг/л). [176].

Обследование состояния здоровья жителей поселка Семеновский и работников СЗИФ, проведенное Уфимским научно-исследовательским институтом гигиены труда и экологии человека практически здоровых лиц не выявило [3, 176]. Хроническая интоксикация комплексом токсических веществ диагностирована у 19.4% обследованных работников предприятия. Уровень хронической патологии определяли в основном, поражения слизистой ротовой полости и парадонта (69.9%), патология со стороны желудочно-кишечного тракта (43.7%), хронические гастриты (27.2%), нейроциркуляторные дистонии (33.0%), хронические бронхиты (27.2%), хронические пиелонефриты (21.2%), заболевания опорно-двигательного аппарата (20.4%). Установлено, что на одного рабочего в среднем приходится четыре хронических заболевания. [176].



Многие работники Семеновской ЗИФ высказывали жалобы неврологического характера (головная боль, бессонница, головокружение, ухудшение памяти, дрожь в руках); жалобы на кровотечение десен, слюнотечение, диспепсические расстройства. У большинства работников Семеновской ЗИФ (78% обследованных), подверженных на рабочих местах воздействию комплекса токсических веществ, выявлены значительные изменения мозговой гемодинамики: снижение интенсивности пульсового кровенаполнения, повышение тонуса сосудов с тенденцией к ангиоспазмам, венозная дисфункция и снижение эластичности сосудистых стенок. Исследование липидного обмена показало, что у 30% обследованных выявлено повышенные содержания общего холестерина, что также свидетельствует о высоком риске развития сердечно-сосудистой патологии [3, 176].

Аналогичные изменения состояния здоровья населения ежегодно фиксируются в Государственном докладе «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2019 году», а также в Государственном докладе «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения на территории Республика Хакасия в 2019 году». Характерные заболевания населения, свойственные при продолжительном воздействии ртутного загрязнения, отмечены на территориях Северо-Енисейского и Мотыгинского районов Красноярского края, являющихся крупными центрами золотодобычи. На территории республики Хакасия подобные заболевания проявляются у населения, проживающего в Ордженикидзевском районе.

Доминирующее положение среди заболеваний в районах, как у взрослого населения, так и у детей занимают болезни органов дыхания, представленные преимущественно астмой и бронхитом, органов пищеварения (гастриты дуодениты), мочеполовой системы, болезни эндокринной системы, расстройства питания и нарушения обмена веществ, болезни нервной системы, болезни системы кровообращения. Высокая заболеваемость в районах, являющихся центрами золотодобычи с представленными заболеваниями высоко коррелирует с данными по заболеваниям на Семеновской ЗИФ.

Северо–Енисейский район входит в число территорий, на которых уровень впервые выявленной заболеваемости населения статистически достоверно превышает средние показатели по Красноярскому краю (рис. 5.30 а). По результатам государственных докладов [115, 116, 117, 118] за период с 2017 по 2019 год Северо-Енисейский район является одной из трех лидирующей территорией «риска» по впервые выявленной заболеваемости болезнями органов дыхания среди взрослого населения. При

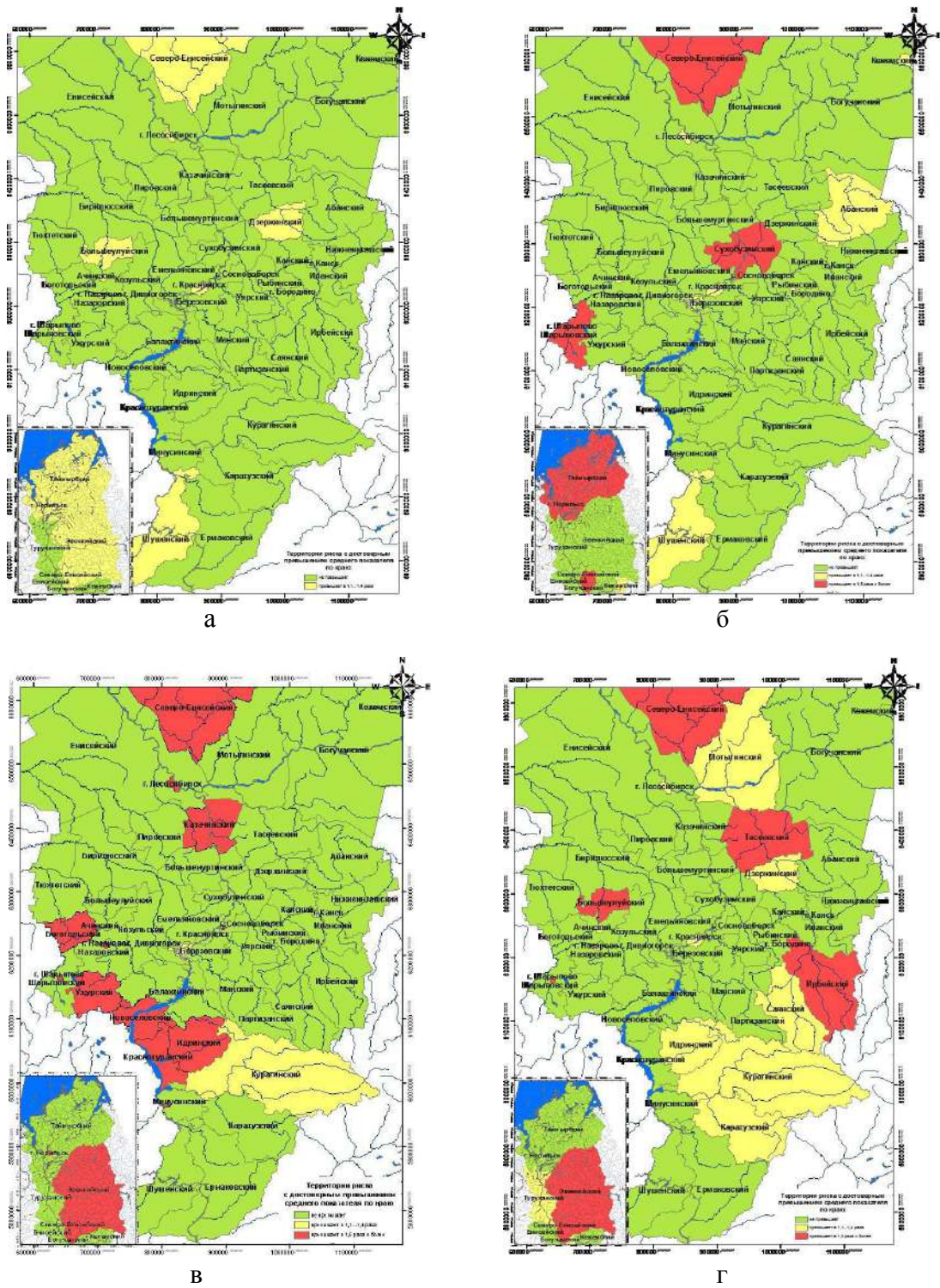
этом уровень заболеваемости болезнями органов дыхания среди детского населения самый высокий из всех районов Красноярского края. (рис. 5.30 б).

Лидирующее положение район занимает по болезням мочеполовой системы (рис. 5.30 в). Уровень заболеваемости наблюдается как у взрослого, так и у детского населения. Среди болезней доминирующее положение занимают воспалительные болезни женских тазовых органов (28,6 % случаев), гломерулярные, тубулоинтерстициальные болезни почек, причинами которых являются токсические повреждения почек, злокачественные новообразования, патология иммунной системы, сосудистые нарушения (до 13,2 %), доброкачественная дисплазия молочной железы (8 %), болезни предстательной железы (6,2 %).

По заболеваемости болезням системы пищеварения Северо-Енисейский район также занимает ведущее положение (рис. 5.30 г). На территории Северо-Енисейского района распространены заболевания, включающие гастрит и дуоденит, болезни желчного пузыря, желчевыводящих путей, болезни печени.

Острая ситуация с типичными заболеваниями наблюдается в Ордженекидзевском районе Республики Хакасия. В районе значительная часть населения проживает в поселках, испытывающих токсичное воздействие ртутисодержащих отходов. Кроме этого существенная часть жителей в прошлый или в современный период связана с добычей и извлечением золота.

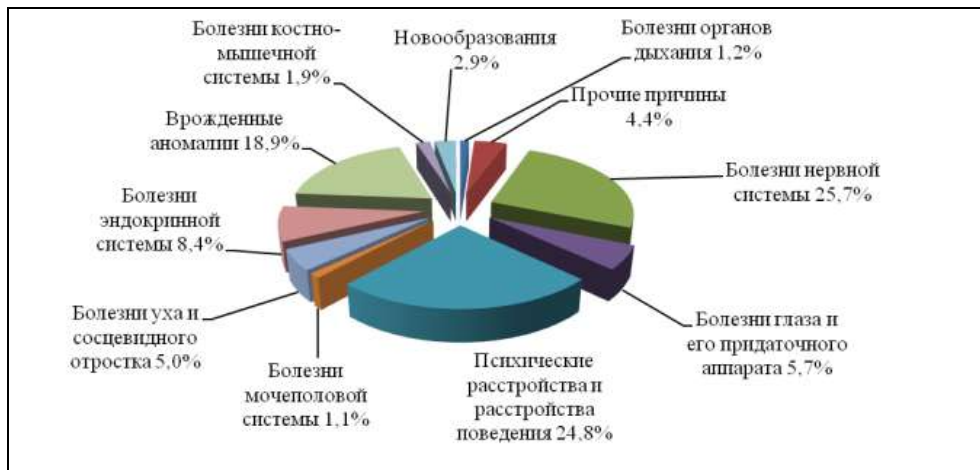
По результатам Государственного доклада «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения на территории Республика Хакасия в 2019 году» Ордженекидзовский район среди населения республики имеет максимальные показатели по заболеваемости [119]. В районе отмечаются повышенные показатели заболеваемости болезнями крови и кроветворных органов - (20,6 против 11,8) среди детей до 14 лет, превышающие средние по РФ в 1,5 и более раза. В 2018 г. первое ранговое место среди заболеваний, **приводящих к инвалидности в детском возрасте**, заняли болезни нервной системы – 25,7% (в РФ – 19,2%), второе – психические расстройства и расстройства поведения – 24,8% (в РФ – 26,3%), третье – врожденные аномалии развития – 18,9% (в РФ – 16,5%) (рис. № 15). Выше среднего по республике (165,2 на 10 000 детского населения) инвалидность у детей в г. Сорске (201,2) и Орджоникидзевском (191,8) районах (рис. 5.31 а).



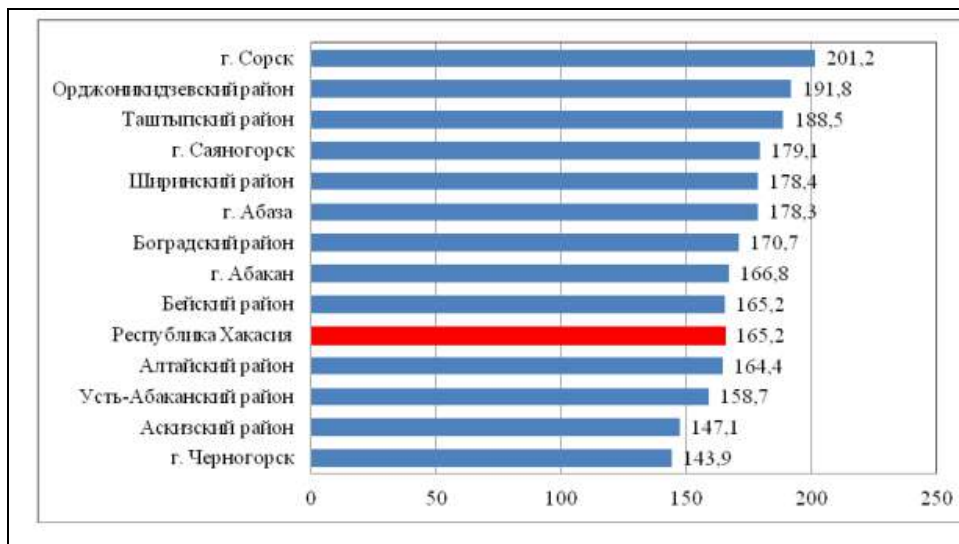
**Рис. 5.30.** Территории «риска» по впервые выявленной заболеваемости [115, 116, 117, 118].

а - всего населения Красноярского края, 2018 г.; б - болезнями органов дыхания.

в - мочекаменной болезнью взрослого населения в 2017 г.; г - болезнями органов пищеварения среди всего населения.



**Рис. 5.31.** Структура инвалидности детского населения по классам заболеваемости в 2018 г. [119]

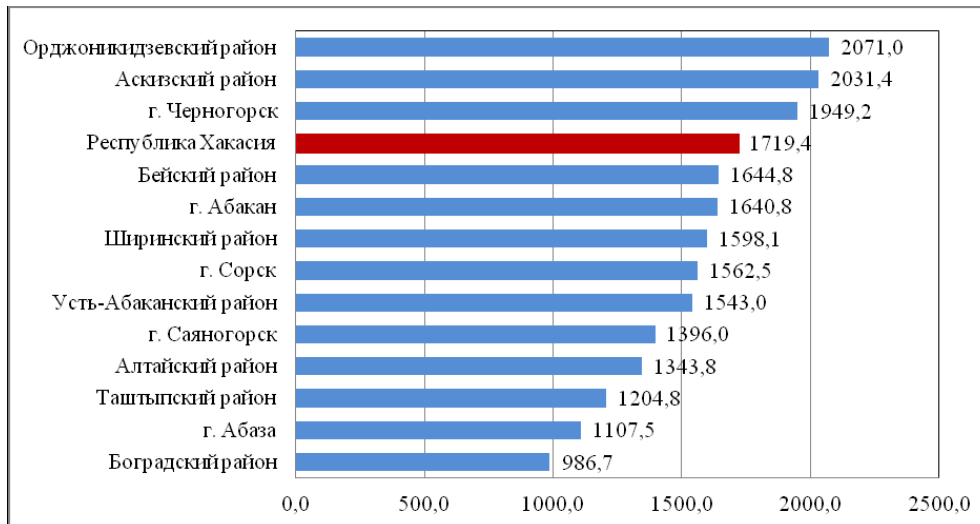


**Рис. 5.32.** Ранжирование административных территорий по инвалидности детского населения по классам заболеваемости на территории Республика Хакасия в 2018 г. [119]

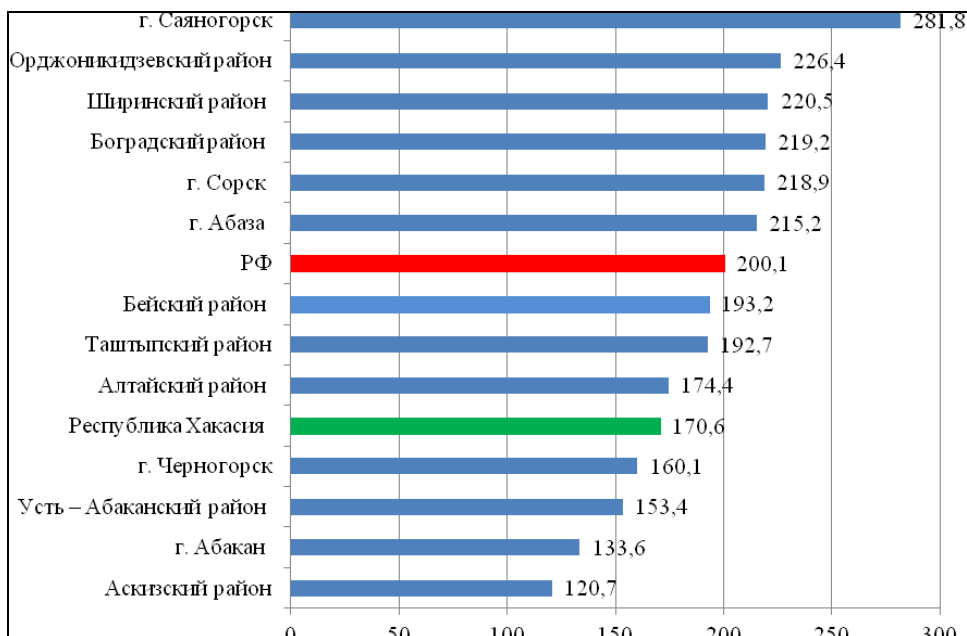
Кроме этого Орджоникидзевский район доминирует и по заболеваемости среди взрослого населения (рис. 5.33). В ранговой структуре первичной заболеваемости взрослого населения, лидирующие позиции занимают болезни органов дыхания (23,2%); болезни мочеполовой системы (11,2%); болезни системы кровообращения (7,6%); болезни кожи и подкожной клетчатки (6,9%); болезни органов пищеварения (4,8%); болезни костно – мышечной системы (4,4%) [119].

Показатель заболеваемости злокачественными новообразованиями с диагнозом, установленным впервые в жизни, составили 428,0 на 100 тыс. (в СФО – 454,0) (рис. 5.34). Прирост за период с 2014г. по 2018г. составил 3,2%. Ведущей локализацией в структуре онкологической заболеваемости является кожа - 10,1%, с меланомой - 11,4 % (в РФ – 12,6 %, с меланомой – 14,4 %). Каждая пятая злокачественная опухоль,

диагностирована у мужчин (23,9 %) (в РФ – 20,8%), локализуется в органах дыхания. Наибольший удельный вес в структуре онкологической заболеваемости женщин имеют злокачественные новообразования органов репродуктивной системы - 40,5 % (в РФ – 39,2%) [119].



**Рис. 5.33.** Ранжирование административных территорий по уровню общей заболеваемости населения Республики Хакасия в 2018 г. (на 1000 населения) [119]



**Рис. 5.34.** Ранжирование административных территорий по показателю смертности населения от злокачественных новообразований Республики Хакасия в 2018 г. (на 100 тыс. населения) [119].



## **5.5 Рекомендации и мероприятия по осуществлению рационального природопользования и реабилитации загрязненных территорий**

Приведенные выше примеры негативного воздействия ртутьсодержащих объектов на природную среду свидетельствуют о наличии в регионе серьезной экологической проблемы. Сложившаяся ситуация объясняется наличием целого ряда объективных и субъективных причин.

На сегодняшний день в Российской Федерации разработана нормативно-правовая база по обращению с ртутьсодержащими отходами. Она регулирует взаимоотношения государства с предприятиями и организациями, использующими в своей технологической деятельности ртуть, ртутьсодержащие лампы, приборы и аппаратуру, а также образующие в результате своего производственного цикла ртутьсодержащие отходы. Что касается недропользования, то начиная с 1989 года в технологии добычи золота ртуть не применяется. В этой связи золотопромышленники не видят необходимости вести документацию по учету, хранению и перемещению ртутьсодержащих хвостов ЗИФ. По этой же причине в системе производственного экологического контроля ртуть, как ингредиент наблюдения, также отсутствует. Вместе с тем, в настоящее время, недропользователи, в большинстве случаев, свои горнопромышленные хвосты размещают в виде пульпы на хвостохранилищах, в пределах которых ранее были захоронены ртутьсодержащие отходы. В частности, хвостохранилище Советской ЗИФ яркий тому пример.

Правовым документом, позволяющим использовать существующие хвостохранилища для размещения хвостов переработанной руды является разрешение на размещение отходов, выдаваемое природопользователю государственным органом Росприроднадзора. В соответствии с существующими требованиями [29, ст. 5.5] предприятия обязаны предоставить информацию о состоянии хвостохранилища, составу размещенных в нем отходов [29, прил. 10] и результатов оценки его воздействия на природную среду [29, прил. 5 п. 7]. Кроме того в соответствии с п. 6.2, п. 6.4 и п. 6.6 [29] пользователи хвостохранилищ должны осуществлять ряд действий, связанных с оценкой экологической безопасности работы накопителей хвостов на стадии их эксплуатации. Кроме этого следует производить анализ информации о процессах, происходящих в местах размещения отходов. Полученную при эксплуатации полигонов информацию необходимо сравнивать с установленными первоначальными параметрами, обозначенными службами Минприроды РФ в выдаваемых разрешениях на размещение отходов.



На практике эти правовые нормы законодательства в области обращения с отходами природопользователями игнорируются, а государственные органы Росприроднадзора не требуют их выполнения. Как показывает пример хвостохранилища Советской ЗИФ, в настоящее время никем не учтено наличие в нем 94 тонн металлической ртути и присутствие ее водорастворимых форм. Такие объемы и формы проявления токсиканта 1 класса существенно повышает показатель опасности складированных на этом полигоне отходов. Отсутствует ртуть и в перечне ингредиентов, включенных Росприроднадзором в программу экологического мониторинга, что значительно занижает объективность выполняемой оценки воздействия хвостохранилища на природную среду. Вышеперечисленные недочеты существенно влияют на степень обоснованности принятия положительного решения по выдаче разрешения на слив хвостовой пульпы в хвостохранилища. Однако, формально решение принимается в пользу промышленных компаний, но во вред окружающей среде и проживающему рядом населению.

В отличие от хвостохранилищ объемного запрудового типа, маломощные покровные техногенные хвосты, как площадки повторного накопления отходов, в производственных технологических операциях не используются. В настоящее время они, по сути своей, относятся к бесхозным ртутьсодержащим объектам. Создается некий парадокс. Несмотря на то, что современное законодательство требует проведения учета даже одной люминесцентной лампы, содержащей ртуть на уровне 3-5 грамм, наличие 400 кг ртути в хвостах Богунаевской ЗИФ и свободный доступ ее в природный водоток в качестве загрязняющего ингредиента, органы исполнительной государственной власти и государственного надзора фактически не интересуют.

Таким образом, изложенные материалы указывают на то, что массивы горнопромышленных хвостов золотоизвлекающих фабрик, ранее работавших с применением ртутных технологий добычи золота, являются не только потенциальными источниками токсичного воздействия на окружающую среду, но и активно ее загрязняют вредным ингредиентом 1 класса опасности. Положение усугубляется тем, что до сих пор неизвестно общее количество загрязненных техногенной ртутью полигонов рудной добычи золота в Восточной Сибири. Опасные участки ртутного загрязнения не локализованы, в связи с чем, негативное влияние их на природную среду не контролируется. Это вызывает удивление, в виду того, что ртуть и ее химические соединения являются веществами чрезвычайно опасными для окружающей среды и здоровья человека и именно поэтому Международными программами ВОЗ, программой ООН по окружающей среде, Международной программой химической безопасности она включена в список

приоритетных загрязняющих веществ. Дальнейшее отсутствие должного внимания к изложенным проблемам может привести к ощутимым негативным экологическим последствиям.

В качестве примера глобального негативного последствия можно привести масштабное загрязнение ртутью природных компонентов Приангарья связанных с предприятиями химической промышленности «Усольехимпром» и «Саянскимпром». В результате работы этих производств в окружающую среду Приангарья поступило более 3450 т ртути, что сопоставимо с мировыми уровнями загрязнения. Исследования П.В. Коваль, Е.А. Руш, Г.П. Королевой, Ю.Н. Удодова, Л.Д. Андруляйтис, Г.А. Леоновой, В.И. Гребенщиковой и других ведущих ученых Института геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова [59, 61] показали, что только в шламонакопителе «Усольехимпром» суммарные запасы ртути составляют около 620 т. Среднее содержание в шламе опасного элемента составляет от 25 до 840 мг/кг. Несмотря на то, что согласно техническим условиям в шламонакопителе должны находиться слаборастворимые сульфиды ртути, приведенные данные указывают на присутствие в нем форм ртути, мигрирующих с водной фазой. В пользу последнего свидетельствуют результаты опробования дренажных вод шламонакопителя, в которых содержания ртути составили 0,0005-0,009 мг/дм<sup>3</sup> [60].

Вследствие длительного техногенного воздействия с территории комбината «Усольехимпром» в акваторию Братского водохранилища поступило не менее 76 т ртути. Исследование химического состава поверхностных вод Братского водохранилища показали, что содержание ртути в них превышает установленное ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения в 15 – 20 раз. Наличие ртути в водном объекте оказывает негативное влияние и на состояние водных биоресурсов. Средние содержания ртути в доминирующих по биомассе видах зоопланктона *Daphnia galeata* (удельное обилие 35-72 %) и *Mesocyclops leuckarti* (13-42 %) установлены в интервале значений 0,42-0,66 мкг/г сухой массы [84, 122].

Наиболее высокие концентрации ртути в мышечной ткани исследованных видов рыб характерны для участка г. Усолье-Сибирское-Свирск, где у 75% рыб выявлено значительное превышение ПДК ртути (0,3 мкг/г сырой массы - для планктоноядных рыб, 0,6 мкг/г - для хищных). Для окуня - превышение составляет в 2-10 раз (1,2-6,0 мкг/г сырой массы), плотвы - в 2-3 раза (0,6-0,9 мкг/г сырой массы), леща в 2-4 раза (0,6-1,2 мкг/г сырой массы) [85].

Сравнивая результаты исследований автора в представленной работе, с результатами исследований ведущих ученых Института геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова следует, что в настоящее время одна из крупнейших рек Сибири загрязнена

ртутью в критических масштабах. Концентрация ртути установлена, как на участке Верхнего Приангарья, в составе вод Братского водохранилища, так и на участке Нижнего Приангарья, в районе техногенного воздействия Новоангарского обогатительного комбината и Горевского ГОКа. Необходимо отметить, что участки водного объекта, расположенные в центральной части реки в районе впадения водотоков Большая Мурожная, Рыбная и Каменка, также могут быть загрязнены ртутью. Данные водные объекты в период активной добычи драгоценного металла с 1887 по 1988 гг. подвергались интенсивной разработке, в том числе и с использованием методов амальгамации. В связи с этим на участках впадения рек в Ангару можно ожидать наличие ртути. Стоит отметить, что и в настоящее время техногенные отвалы в долинах данных рек регулярно вновь перерабатываются, что может способствовать вымыванию ртути из техногенных отложений и переносу ее действующими водотоками в реку Ангару.

На сегодняшний день работы связанные с демеркуризацией зараженной территорией являются весьма затратными. Для сравнения стоимость аналогичных работ по реабилитации промплощадки и территории, зараженной ртутью в Усолье-Сибирском оцениваются в 48,5 млрд. рублей [31]. Сопоставляя затраты бюджета на демеркуризацию промплощадки в Усолье-Сибирском с масштабами загрязнения и объемами ртути, сосредоточенной в хвостохранилище Новоангарского обогатительного комбината можно определить, что объемы денежных средств, необходимые для реабилитации территории реки Ангары на участке водного объекта подверженному воздействию Новоангарского обогатительного комбината, могут составить порядка 25 – 35 млрд. руб.

Таким образом, учитывая, что загрязнения ртутью реки Ангары носит глобальный масштаб, сопоставимый с загрязнениями мирового уровня, целесообразно было бы в рамках национального проекта «Экология» обосновать федеральный проект «Оздоровление р.Ангары». Основной задачей которого, было бы сокращение доли загрязненных вод, отводимых в Ангару содержащих высокотоксичные и тяжелые металлы и реабилитация участков реки подверженных загрязнению ртутью. Рекомендовать Федеральной службе по надзору в сфере природопользования в рамках распоряжения от 03.04.2023 № 18-р включить в мероприятия контроль за экологическим состоянием реки Ангары на участках техногенного воздействия Новоангарского обогатительного комбината и Горевского ГОКа, устьях водных объектов Большая Мурожная, Рыбная и Каменка, Братского водохранилища подверженному техногенному воздействию комбината «Усольехимпром».

В целях минимизации и предотвращения вредного воздействия на окружающую среду на территории Енисейской Сибири было бы рационально выполнить целевую государственную программу по оценке масштабов, видов и степени опасности техногенного

загрязнения ртутью районов традиционной золотодобычи и районов полиметаллического горно-обогачительного производства как действующих, так и перспективных для разработки.

В целях минимизации и предотвращения вредного воздействия на природную среду в Енисейском регионе было бы рационально выполнить целевую программы по «Экологической оценке техногенного загрязнения речных водотоков лежалыми хвостами горнорудного производства» и «Социально-экологическая реабилитация территорий населенных мест подверженных ртутному загрязнению».

Основная цель работ – оздоровление экологической ситуации и создание экологически безопасных условий для окружающей среды и населения районов традиционной золотодобычи и других зараженных ртутью территорий.

Для достижения цели необходимо решение следующих первоочередных задач:

- оценить масштабы, виды и степень загрязнения ртутью территорий традиционного недропользования;
- выявить наиболее опасные для населения очаги ртутного загрязнения и провести их локализацию особенно в пределах и вблизи населенных пунктов;
- создать эффективную систему экологического мониторинга за ртутьсодержащими лежалыми хвостами и природными водотоками находящимся в зоне их воздействия.

Реализация этой программы позволит организовать управление не учтенными до настоящего времени ртутьсодержащими отходами объектов недропользования, разработка которых на территории Енисейского региона ведется уже более 120 лет.

В настоящее время недропользователи в горнопромышленных технологиях ртуть не используют. Поэтому, исходя из требований действующего законодательства, недропользователи не обязаны вести документацию по учету, хранению и перемещению ртутьсодержащих отходов. По этой же причине в системе производственного экологического контроля ртуть, как ингредиент наблюдения, также отсутствует. В этой связи техногенные объекты, как действующие (хвостохранилища Советской ЗИФ и Новоангарского ГОКа), так и старые заброшенные (как Богунаевской ЗИФ) ни недропользователем, ни органами управления не контролируются. Никакой систематической информации по взаимоположению ртутьсодержащих хвостов и природной среды нет.

В связи с этим обязать недропользователей включить ртуть в качестве обязательного наблюдаемого ингредиента в программы производственного экологического контроля. Также контролирующим органам уместно внести коррективы в исполнение нормативно-

разрешительных процедур, связанных с размещением горнопромышленных отходов на хвостохранилищах.

При выдаче лицензий на недропользование в качестве обязательного условия должна быть включена разработка мероприятий по рациональному природопользованию. Действующие в настоящее время требования, как правило декларативны; программы по охране окружающей среды носят формальный характер, существующая ответственность за нарушение обязательств экологического характера не обременена для нарушителей.

В технических проектах на разработку месторождений мероприятия по охране окружающей среды не должны носить формальный характер. Так как, после утверждения проекта с недропользователя снимается предусмотренный нормативно-правовыми требованиями комплекс важных технических мероприятий по рациональному использованию и охране окружающей среды от техногенного вредного воздействия. Имея утвержденный проект, недропользователь не обязан выполнять выходящие за рамки проекта природоохранные мероприятия, что приводит в конечном итоге к нерациональному его использованию и недополучению государственным бюджетом денежных средств за природопользование и возмещение экологических платежей за загрязнение окружающей среды. Также, отсутствие в проекте мероприятий по охране и использованию компонентов природной среды осложняет применение проверяющими органами (Росприроднадзор, Ростехнадзор и др.) предписаний и исков за нарушение природоохранного законодательства, а также осложняет состав процедуры судебного разбирательства.

На сегодняшний день производственная деятельность, связанная с добычей золота и полиметаллов, создает кризисную экологическую проблему в горнопромышленных регионах. Протекающие процессы техногенеза внутри хранилищ горнопромышленных отходов создают причинно-пространственные связи техногенных аномалий ртути в природных водотоках с хвостами обогащения отходов амальгамации и свинцово-цинковых руд. Ведущим фактором загрязнения природных водотоков является способность ртути мигрировать за пределы хвостохранилищ. Для оценки экологической опасности ртутьсодержащих отходов горнопромышленных объектов необходимо задействовать комплексный мониторинг природно-технических систем «намывной накопитель отходов – природные воды». Существующие системы экологического мониторинга необходимо дополнить наблюдениями за поведением ртути в техногенных хвостах, техногенных водах, техногенном фильтрате и природных водотоках.

## **5.6 Влияние техногенеза на состояние отходов в намывных накопителях промышленных отходов, научное обоснование критериев оценки их экологической опасности.**

Изучение и прогнозирование природных-техногенных факторов и критериев на окружающую среду, а также разработки мероприятий по предотвращению негативных последствий хозяйственной деятельности на природные объекты проводится, как на локальном, так и на региональном уровне [23, 54, 164, 166]. Основой решения данных задач являются эколого-геохимические исследования, которые проводятся по следующим направлениям:

- выявление ареалов загрязнения компонентов окружающей среды токсичными веществами;
- оценка степени и состава их загрязнения и потенциальной геохимической эндемичности;
- выявление источников загрязнения и оценка условий их формирования;
- районирование территории по уровню загрязнения и степени экологической опасности;
- разработка рекомендаций по реабилитации территорий неблагоприятного экологического состояния;
- оценка рисков заболевания населения

Между тем, природно-технические системы обладают специфическими особенностями своего функционирования и множественностью показателей, определяющих их воздействие на природную среду. К таким показателям относятся конструктивные особенности сооружения накопителей, технологические методы размещения в них горнопромышленных отходов, вещественный состав отходов, объемы, характер процессов, происходящих внутри объекта, неоднородность миграционной активности загрязнителей и их накопления в различных природно-технических системах. [73, 164, 205].

В этой связи оценку воздействия на природную среду необходимо осуществлять с учетом основных факторов и критериев детально характеризованных представленных в Методической рекомендации ФГБУ «ВИМС» № 200 [166].

Основными факторами, определяющими критерии оценки экологической опасности природно-технической системы «намывной накопитель отходов – природные воды» являются:

- вещественный состав техногенных образований



- химический состав технических и техногенных вод в намывных накопителях отходов;
- гидрохимический состав природных вод водотоков.

**Вещественный состав техногенных образований.** Степень экологической опасности техногенных образований, размещаемых в намывных накопителях определяется классом их опасности. В соответствии с Приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. № 536 [139] по степени негативного воздействия на окружающую среду выделены пять классов опасности. Самым опасным является первый класс. Категория опасности отхода определяется по сумме степеней опасности веществ, входящих в его состав. Наиболее распространен расчетный способ определения класса опасности отходов. Расчет основан на количественных показателях ингредиентов, сведения по которым получены методом лабораторного химического анализа.

Считается, что складированные в накопителях отходы, являются однородными по своему составу. В связи с этим методика отбора проб для определения класса опасности предусматривает отбор на глубину до 1,5 метров. Однако, в главах 2 и 4 показано, что при хранении в промнакопителях, внутри техногенных осадочных массивов происходит преобразование вещества с перераспределением загрязняющих веществ.

В качестве примера проведены расчеты классов опасности отходов по двум группам проб. Первая группа отобрана с дневной поверхности техногенных массивов, вторая из основания нижних горизонтов техногенных толщ хвостохранилищ Советской ЗИФ, Краснокаменского ГОКа и золоотвала Красноярской ТЭЦ-3 (табл. 5.1, 5.2, 5.3). Для расчета суммарного показателя  $K_i$  применены методические требования, изложенные в следующих нормативных документах:

- Приказ Минприроды России от 04.12.2014 № 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду";
- РД 153-39.4-115-01. "Удельные нормативы образования отходов производства и потребления при строительстве и эксплуатации производственных объектов ОАО "АК "Транснефть".

Степень опасности отхода для окружающей среды ( $K$ ), определяется по сумме степеней опасности веществ, составляющих отход ( $K_i$ ):

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_m, \quad (5.1)$$

где  $K_1, K_2, \dots, K_m$  - показатели степени опасности отдельных компонентов отхода для окружающей среды;

$m$  - количество компонентов отхода.

Степень опасности компонента отхода для окружающей среды ( $K_i$ ) рассчитывается как отношение концентрации компонента отхода ( $C_i$ ) к коэффициенту его степени опасности для окружающей среды ( $W_i$ ).

$$K_i = C_i/W_i, \quad (5.2)$$

где  $C_i$  - концентрация  $i$ -го компонента в отходе (мг/кг);  $W_i$  - коэффициент степени опасности  $i$ -го компонента отхода для окружающей среды (мг/кг).

Коэффициентом степени опасности компонента отхода ( $W_i$ ) является показатель, численно равный количеству компонента отхода ниже значения, которого он не оказывает негативного воздействия на окружающую среду. Размерность коэффициента степени опасности для окружающей среды условно принимается в мг/кг. Результаты расчетов классов опасности отходов из верхних и нижних горизонтов приведены в таблицах 5.2, 5.3, 5.4. Суммарный показатель  $K_i$  поступающих в хвостохранилище Советской ЗИФ отходов, равен 14,01 ед., что позволяет отнести их к четвертому классу опасности. Суммарный показатель  $K_i$  отходов из золоотвала Красноярской ТЭЦ-3 и в хвостохранилища Краснокаменского ГОКа равен 1, что соответствует пятому классу опасности.

Для отходов, размещенных в основании техногенных массивов характерен резкий рост значений показателя  $K_i$ . Так в хвостохранище Советской ЗИФ он достигает 117 - 1043 ед., что соответствует третьему и даже 2 классу опасности. В хвостохранилище Краснокаменского ГОКа и в золоотвале Красноярской ТЭЦ показатель  $K_i$  возрастает от 1 до 18-492 ед. и от 1 до 16-299 ед. соответственно, что позволяет отнести отходы к третьему-четвертому классу опасности. Повышение класса опасности определяется техногенными процессами вторичного преобразования вещественного состава, что приводит к разрушению одних минеральных форм и образованию других. Трансформация вещества сопровождается существенным изменением соотношения химических ингредиентов, слагающих отходы. Это явление наиболее выражено в основании массивов техногенных осадков, уложенных как в хвостохранилищах, так и в золоотвалах. Именно в этой области проявляются геохимические и сорбционные барьеры, на которых выпадают вторичные минеральные фазы. При формировании своей структуры новообразованные минералы концентрируют в своем составе рассеянные элементы. В процессе трансформации, в веществе техногенных осадков происходит концентрирование тяжелых металлов и других токсичных ингредиентов, что влечет за собой изменение класса опасности отходов.

Таблица 5.2. Определение класса опасности лежалых хвостов, как отходов золоторудного производства на примере Советской ЗИФ

| Элемент         | Верхний горизонт   |       |         |        | Элемент         | Нижний горизонт    |        |         |        |         |        |
|-----------------|--------------------|-------|---------|--------|-----------------|--------------------|--------|---------|--------|---------|--------|
|                 | n <sub>x</sub> , % | Ci    | Wi*     | Ki*    |                 | n <sub>x</sub> , % | Ci     | Wi*     | Ki*    | Wi**    | Ki**   |
| As              | 0,054              | 540   | 55      | 9,8    | As              | 5,6                | 56000  | 55      | 1018,2 | 493,55  | 113,5  |
| Cd              | 0,00004            | 0,4   | 309,03  | 0,001  | Cd              | 0,0008             | 8      | 26,9    | 0,297  | 309,03  | 0,026  |
| Co              | 0,0013             | 13    | 501,9   | 0,026  | Co              | 0,036              | 360    | 501,9   | 0,717  | 501,9   | 0,72   |
| Cr              | 0,0027             | 27    | 100     | 0,27   | Cr              | 0,0078             | 78     | 100     | 0,78   | 100     | 0,78   |
| Cu              | 0,0039             | 39    | 358,9   | 0,11   | Cu              | 0,0411             | 411    | 358,9   | 1,15   | 2840,1  | 0,14   |
| Mn              | 0,052              | 520   | 537     | 0,97   | Mn              | 0,37               | 3700   | 537     | 6,89   | 7356,4  | 0,5    |
| Ni              | 0,0017             | 17    | 128     | 0,13   | Ni              | 0,022              | 220    | 128,8   | 1,71   | 1536,97 | 0,14   |
| Pb              | 0,0063             | 63    | 33,1    | 1,90   | Pb              | 0,02               | 200    | 33,1    | 6,04   | 650,63  | 0,31   |
| V               | 0,0045             | 45    | 501,19  | 0,090  | V               | 0,0094             | 94     | 501,19  | 0,19   | 501,19  | 0,19   |
| Zn              | 0,02               | 200   | 463,4   | 0,43   | Zn              | 0,27               | 2700   | 463,4   | 5,83   | 2511,89 | 1,07   |
| Al              | 1,5                | 15000 | 1000000 | 0,015  | Al              | 5                  | 50000  | 1000000 | 0,05   | 1000000 | 0,05   |
| Ca              | 0,13               | 1300  | 1000000 | 0,001  | Ca              | 0,74               | 7400   | 1000000 | 0,007  | 1000000 | 0,007  |
| Fe              | 2,3                | 23000 | 1000000 | 0,023  | Fe              | 11                 | 110000 | 1000000 | 0,11   | 1000000 | 0,11   |
| Mg              | 0,37               | 3700  | 1000000 | 0,0037 | Mg              | 0,31               | 3100   | 1000000 | 0,0031 | 1000000 | 0,0031 |
| Na              | 0,16               | 1600  | 1000000 | 0,0016 | Na              | 0,8                | 8000   | 1000000 | 0,008  | 1000000 | 0,008  |
| ΣК              |                    |       |         | 14     | ΣК              |                    |        |         | 1043   |         |        |
| Класс опасности | IV                 |       |         |        | Класс опасности | II                 |        |         |        | III     |        |

\* рассчитаны на основании документа "Удельные нормативы образования отходов производства и потребления при строительстве и эксплуатации производственных объектов ОАО "АК "Транснефть". РД 153-39.4-115-01

\*\* рассчитаны на основании Приказа Минприроды России от 04.12.2014 № 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду"

Таблица 5.3. Определение класса опасности зол, как отходов теплоэнергетического производства на примере Красноярской ТЭЦ-3

| Элемент         | Верхний горизонт   |        |         |        | Элемент         | Нижний горизонт    |        |         |        |         |        |         |       |
|-----------------|--------------------|--------|---------|--------|-----------------|--------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|-------|
|                 | n <sub>x</sub> , % | Ci     | Wi*     | Ki*    |                 | n <sub>x</sub> , % | Ci     | Wi*     | Ki*    | Wi**    | Ki**   | Wi***   | Ki*** |
| Co              | 0,0016             | 16     | 501,9   | 0,03   | Co              | 0,0034             | 34     | 501,9   | 0,067  | 501,9   | 0,068  | 7       | 4,9   |
| Cr              | 0,0033             | 33     |         |        | Cr              | 0,0071             | 71     | 100     | 0,71   | 100     | 0,71   | 1       | 71    |
| Cu              | 0,0032             | 32     | 358,9   | 0,09   | Cu              | 0,0066             | 66     | 2840    | 0,023  | 358,9   | 0,18   | 16      | 4,1   |
| Mn              | 0,0046             | 46     | 537     | 0,09   | Mn              | 0,24               | 2400   | 7356,42 | 0,32   | 537     | 4,46   | 36      | 66,7  |
| Ni              | 0,003              | 30     | 128     | 0,2    | Ni              | 0,0091             | 91     | 1536,91 | 0,061  | 128     | 0,71   | 1       | 91    |
| Pb              | 0,0009             | 8,7    | 33,1    | 0,2    | Pb              | 0,0014             | 14     | 650,63  | 0,02   | 33,1    | 0,42   | 4       | 3,5   |
| Sr              | 0,12               | 1200   | 6118    | 0,1    | Sr              | 0,73               | 7300   | 6118    | 1,19   | 6118    | 1,19   | 171     | 42,6  |
| Ti              | 0,17               | 1700   | 1000000 | 0,0017 | Ti              | 0,37               | 3700   | 1000000 | 0,0037 | 1000000 | 0,0037 | 1000000 | 0,004 |
| V               | 0,0016             | 16     | 501,19  | 0,03   | V               | 0,0086             | 86     | 501,19  | 0,17   | 501,19  | 0,17   | 501,19  | 0,17  |
| Zn              | 0,003              | 30     | 463,4   | 0,06   | Zn              | 0,013              | 130    | 2511,89 | 0,051  | 463,4   | 0,28   | 63      | 2,06  |
| Ca              | 19                 | 190000 | 1000000 | 0,1    | Ca              | 39                 | 390000 | 1000000 | 0,39   | 1000000 | 0,39   | 1000000 | 0,39  |
| Fe              | 0,3                | 3000   | 1000000 | 0,003  | Fe              | 2,8                | 28000  | 1000000 | 0,028  | 1000000 | 0,028  | 1000000 | 0,028 |
| K               | 1,66               | 16600  | 1000000 | 0,016  | K               | 1,66               | 16600  | 1000000 | 0,016  | 1000000 | 0,017  | 1000000 | 0,017 |
| Mg              | 1,1                | 11000  | 1000000 | 0,011  | Mg              | 1,4                | 14000  | 1000000 | 0,014  | 1000000 | 0,014  | 1000000 | 0,014 |
| Na              | 1,8                | 18000  | 1000000 | 0,018  | Na              | 1,7                | 17000  | 1000000 | 0,017  | 1000000 | 0,017  | 1000000 | 0,017 |
| ΣK              |                    |        |         | 1      | ΣK              |                    |        |         | 16     |         | 21     |         | 299   |
| Класс опасности | V                  |        |         |        | Класс опасности | IV                 |        |         |        | IV      |        | III     |       |

\* рассчитаны на основании документа "Удельные нормативы образования отходов производства и потребления при строительстве и эксплуатации производственных объектов ОАО "АК "Транснефть". РД 153-39.4-115-01"

\*\* рассчитаны на основании Приказа Минприроды России от 04.12.2014 № 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду"

\*\*\* рассчитаны на основании СП 2.1.7.1386-03 "Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления"

Таблица 5.4. Определение класса опасности отходов лежалых хвостов, как отходов железорудного производства на примере Краснокаменского ГОКа

| Элемент         | Верхний горизонт   |        |         |        | Элемент         | Нижний горизонт    |        |         |       |         |       |         |        |
|-----------------|--------------------|--------|---------|--------|-----------------|--------------------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|--------|
|                 | n <sub>x</sub> , % | Ci     | Wi*     | Ki*    |                 | n <sub>x</sub> , % | Ci     | Wi*     | Ki*   | Wi**    | Ki**  | Wi***   | Ki***  |
| Co              | 0,0018             | 18     | 501,9   | 0,036  | Co              | 0,012              | 120    | 501,9   | 0,23  | 501,9   | 0,23  | 7       | 17,1   |
| Cr              | 0,001              | 10     | 100     | 0,1    | Cr              | 0,0243             | 243    | 100     | 2,43  | 100     | 2,43  | 1       | 243    |
| Cu              | 0,0033             | 33     | 358,9   | 0,09   | Cu              | 0,026              | 260    | 358,9   | 0,72  | 2840,1  | 0,09  | 16      | 16,3   |
| Mn              | 0,011              | 110    | 537     | 0,2    | Mn              | 0,44               | 4400   | 537     | 8,19  | 7356,42 | 0,5   | 36      | 122    |
| Ni              | 0,0021             | 21     | 128     | 0,1    | Ni              | 0,0049             | 49     | 128     | 0,38  | 1536,97 | 0,03  | 1       | 49     |
| Pb              | 0,00051            | 5,1    | 33,1    | 0,15   | Pb              | 0,014              | 140    | 33,1    | 4,2   | 650,63  | 0,2   | 4       | 35     |
| Sr              | 0,015              | 150    | -       | -      | Sr              | 0,025              | 250    | -       | -     | 6118    | 0,04  | 171     | 1,4    |
| Ti              | 0,42               | 4200   | 1000000 | 0,004  | Ti              | 0,26               | 2600   | 1000000 | 0,003 | 1000000 | 0,003 | 1000000 | 0,0026 |
| V               | 0,0042             | 42     | 501,19  | 0,08   | V               | 0,051              | 510    | 501,19  | 1,02  | 501,19  | 1,02  | 501,19  | 1,02   |
| Zn              | 0,0034             | 34     | 463,4   | 0,07   | Zn              | 0,029              | 290    | 463,4   | 0,6   | 2511,89 | 0,1   | 63      | 4,6    |
| Al              | 4,8                | 48000  | 1000000 | 0,048  | Ca              | 4,8                | 48000  | 1000000 | 0,04  | 1000000 | 0,05  | 1000000 | 0,048  |
| Ca              | 2,72               | 27200  | 1000000 | 0,0272 | Fe              | 2,72               | 27200  | 1000000 | 0,027 | 1000000 | 0,03  | 1000000 | 0,02   |
| Fe              | 20,3               | 203000 | 1000000 | 0,203  | K               | 20,3               | 203000 | 1000000 | 0,2   | 1000000 | 0,2   | 1000000 | 0,2    |
| Mg              | 0,39               | 3900   | 1000000 | 0,0039 | Mg              | 0,39               | 3900   | 1000000 | 0,003 | 1000000 | 0,004 | 1000000 | 0,003  |
| Na              | 1,23               | 12300  | 1000000 | 0,0123 | Na              | 1,23               | 12300  | 1000000 | 0,01  | 1000000 | 0,01  | 1000000 | 0,01   |
| ΣK              |                    |        |         | 1      | ΣK              |                    |        |         | 18    |         | 6     |         | 492    |
| Класс опасности | V                  |        |         |        | Класс опасности | IV                 |        |         |       | IV      |       | III     |        |

\* рассчитаны на основании документа "Удельные нормативы образования отходов производства и потребления при строительстве и эксплуатации производственных объектов ОАО "АК "Транснефть". РД 153-39.4-115-01"

\*\* рассчитаны на основании Приказа Минприроды России от 04.12.2014 № 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду"

\*\*\* рассчитаны на основании СП 2.1.7.1386-03 "Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления"

В связи с эти наличие процессов техногенеза протекающих внутри массивов можно отнести к критериям, которые характеризуют неоднородность техногенных массивов, как по вещественному составу, так и по распределению загрязняющих компонентов.

Приведенные примеры указывают на то, что трансформация вещественного состава техногенных осадков при их хранении в накопителях намывного типа может привести к изменению класса опасности отходов с повышением как минимум на одну категорию

**Химический состав технических и техногенных вод в намывных накопителях отходов.** Степень экологической опасности технических и техногенных вод определяется степенью концентрированности химических ингредиентов, количественно превышающих значения их предельно допустимых концентраций и фоновых содержаний в природных водах [137.]. Методические приемы, позволяющие оценить загрязнения техническими водами природных водотоков от промнакопителей основываются на отборе проб из жидкой фазы поступающей пульпы в накопитель, пруда отстойника и природного водотока. При этом перечень определяемых потенциальных загрязнителей остается не изменным и напрямую зависит от технологии обогащения сырья.

В главе 3 и 4 показано, что в природно-технических системах «намывной накопитель отходов – природные воды» происходит существенное изменение химического состава водной среды как внутри массива, так и за его пределами. Качественный состав водной среды внутри природно-технических системах не однородный. На химический состав вод техногенного водоносного горизонта большое влияние оказывают процессы взаимодействия техногенных осадков с техногенным водоносным горизонтом. При разрушении минеральных форм и комплексов в нижних горизонтах техногенных осадков происходит высвобождение подвижных водорастворимых элементов и соединений, которые существенно меняют химический состав водной среды. Поскольку техногенный водоносный горизонт, циркулирующий в основании намывных накопителей, создает постоянно действующий напор на водоохранные защитные конструкции (экраны, дамбы и др.), именно он является источником возникновения техногенного фильтрата из гидротехнических сооружений.

В качестве примера можно привести динамику изменения состава техногенных вод на хвостохранилище Советской ЗИФ. Результаты изучения этого процесса детально изложены в главе 3. Здесь же уместно еще раз обратить внимание на то, что состав поверхностных технических вод соответствует пресному сульфатно-гидрокарбонатному магниевому-кальциевому типу, с нейтральным показателем рН равным 6,95 – 6,98 ед. В то время, как воды техногенного водоносного горизонта по совокупности параметров уже относятся к категории соленых, сульфатно-кальциевых, с кислым показателем рН равным



2,8 ед. Кислая среда приводит к разрушению сульфидов и высвобождению тяжелых металлов As, Cu, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Al, Zn, которые в растворенном виде существенно обогащают воды техногенного водоносного горизонта.

Таким образом, процессы техногенеза происходящие внутри техногенных массивов являются косвенными критериями формирования группы маркерных микроэлементов – загрязнителей способных мигрировать в водорастворимом состоянии в окружающую природную среду из намывных накопителей горнопромышленных отходов.

**Гидрохимический состав водной фазы техногенного фильтрата и природных водотоков.** При определении уровня загрязнения природных вод основное внимание уделяется их микроэлементному составу. Загрязнения природных вод оценивается по принципу прямого воздействия содержащихся в пульпе микроэлементов на природный водоток. Однако, как показано в главе 4 маркерные микроэлементы формируются в техногенном водоносном горизонте, фильтрат из которого поступает в природный водоток. Так в растворе техногенного фильтрата из золоотвалов, высокоподвижным элементом является Na, подвижными Sr, K, Ba, слабоподвижными Mo, Mg, Cu, Zn. В фильтрате из хвостохранилищ ЗИФ к высокоподвижным относятся Ca, Mg, к подвижным Na, Mn, Ni, Co к слабоподвижным Zn, Cd, Cu, As, Fe. В фильтрационных растворах из хвостохранилища железорудного ГОКа группу подвижных образуют Ca, Na, Mg, Mn, Sr, слабо подвижных Cu, Fe, Ti, Ni, Zn, V, Co, инертных Al, Cr, Mo, Ba, U.

Содержание микрокомпонентов в одной фазе зависит от способности дальнейшей миграции за пределами промышленных накопителей. А также зависит от интенсивности действия геохимических барьеров: окислительного (атмосферного), где происходит их выпадение в составе новообразованных кристаллических минеральных фаз и сорбционного (природный водоток), где поллютанты аккумулируются новообразованными аморфными минеральными фазами в илистых фракциях речных осадков.

В этой связи взаимодействие водной фазы техногенного фильтрата и природного водотока, является двигателем процесса техногенеза в результате которого формируется связь промнакопителя с окружающей средой. Показатели подвижности маркерных микрокомпонентов техногенного фильтрата могут служить критериями оценки экологической опасности эксплуатируемых намывных полигонов.

В действующих нормативно-правовых документах, регулирующих основы государственного управления отходами производства природно-технические системы «намывной накопитель отходов – природные воды» не нашли отражение. Однако, изложенные факторы и критерии определяющие экологические последствия функционирования намывных накопителей горнопромышленных отходов показывают, что процессы

техногенеза должны быть учтены в требованиях нормативно-правовых документов, при проектировании и строительстве объектов размещения отходов, проведении производственного контроля за состоянием окружающей среды.

Для предотвращения проблем, связанных с выполнением требований природоохранного законодательства, предлагается на объектах размещения намывных отходов задействовать комплексный мониторинг природно-технической системы «намывной накопитель отходов — природные воды», учитывающий базовые факторы и критерии процессов техногенеза. В систему предлагается включить процедуру отслеживания состояния и изменения следующих составных компонентов:

- техногенных осадков;
- технических и техногенных вод;
- природных водных объектов.

В базовую основу наблюдений за изменением параметров техногенных осадков должны быть положены результаты анализов химического и минерального состава твердой фазы пульпы, верхнего и нижнего горизонтов техногенных осадков. По результатам этих исследований отслеживаются преобразования в вещественном составе отходов, уточняются классы их опасности.

Комплекс наблюдений за техногенными водами должен включать в себя анализ химического состава жидкой фазы пульпы, поверхностных технических вод (воды пруда отстойника) и техногенного водоносного горизонта. Полученные результаты позволят проследить, преобразования техногенных вод, оценить степень водной подвижности химических элементов и определить перечень маркерных спецкомпонентов, относящихся к потенциальным загрязнителям природных вод, которые надлежит учесть в программе экологического мониторинга.

В организацию наблюдений за природными водными объектами необходимо включать изучение состава водного потока и донных илов. Изменения содержания маркерных спецкомпонентов позволят провести оценку уровня воздействия промплолигонов на природные водотоки. Для определения фоновых характеристик природных объектов необходимо задействовать пункты отбора проб, расположенные вне зоны действия техногенных сооружений. При оценке уровня накопления маркерных спецкомпонентов в природных водах и донных илах используются пункты наблюдений, располагающиеся в створе руслового потока и ниже по течению от промнакопителей.

Для хранения и систематизации результатов мониторинга предлагается создать информационные базы данных, обладающих функциями долговременного хранения, автоматизированного поиска и обработки сложно организованных показателей состояния

техногенных массивов, техногенной водной системы, природных водных объектов и воздействующих на природную среду негативных техногенных факторов. Базы данных должны регулярно пополняться фактографической и картографической информацией, характеризующей особенности состояния техногенных объектов. На основании сведений, содержащихся в информационной базе данных, производится обоснование экологической опасности спецполигонов, а также выполняется оценка уровня загрязнения природных вод относительно экологических нормативов. Принципиальная схема комплексного мониторинга системы «промнакопитель – природные воды» приведены на рисунке 5.35.

Полученные результаты мониторинга необходимо учитывать при ежегодном подтверждении собственниками спецнакопителей информации о классах опасности отходов, заявленных в проекте нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (ПНООЛР), а также при составлении прогноза по воздействию накопителей промышленных отходов на природную среду. Наличие данной информации и передача ее в надзорные органы должна иметь определяющее значение для расчета размера экологических платежей при направлении их в бюджеты РФ различных уровней.

Кроме того, при переводе промышленных отходов в разряд техногенных месторождений, процессы техногенеза, оказывающих большое влияние на вещественный состав техногенных массивов потенциальных месторождений, должны быть учтены при организации и проведении геологоразведочных работ. Оконтуривание продуктивного пласта и подсчет запасов, должны производиться отдельно для «первичного» и вторично преобразованного техногенного сырья. Для технологических испытаний рационально предусмотреть применение методики селективного отбора технологических проб из разных по составу типов техногенного сырья, что гарантирует принятие наиболее эффективных технологических схем для получения товарного концентрата. При постановке и организации геологоразведочных работ рекомендуется учесть изложенные выше особенности формирования техногенно-минеральных объектов, а также патентные разработки автора [122 ниже, 124 ниже].

На основе представленного материала следует следующее защищаемое положение:

**Процессы техногенеза происходящие в природно-технических системах приводят к повышению экологической опасности намывных хранилищ отходов горнопромышленных комплексов и кризисному изменению природной среды Енисейской Сибири, что подтверждается на примере ртутного загрязнения региона. Установленные факторы и критерии техногенных процессов следует учитывать в системе обращения с отходами.**

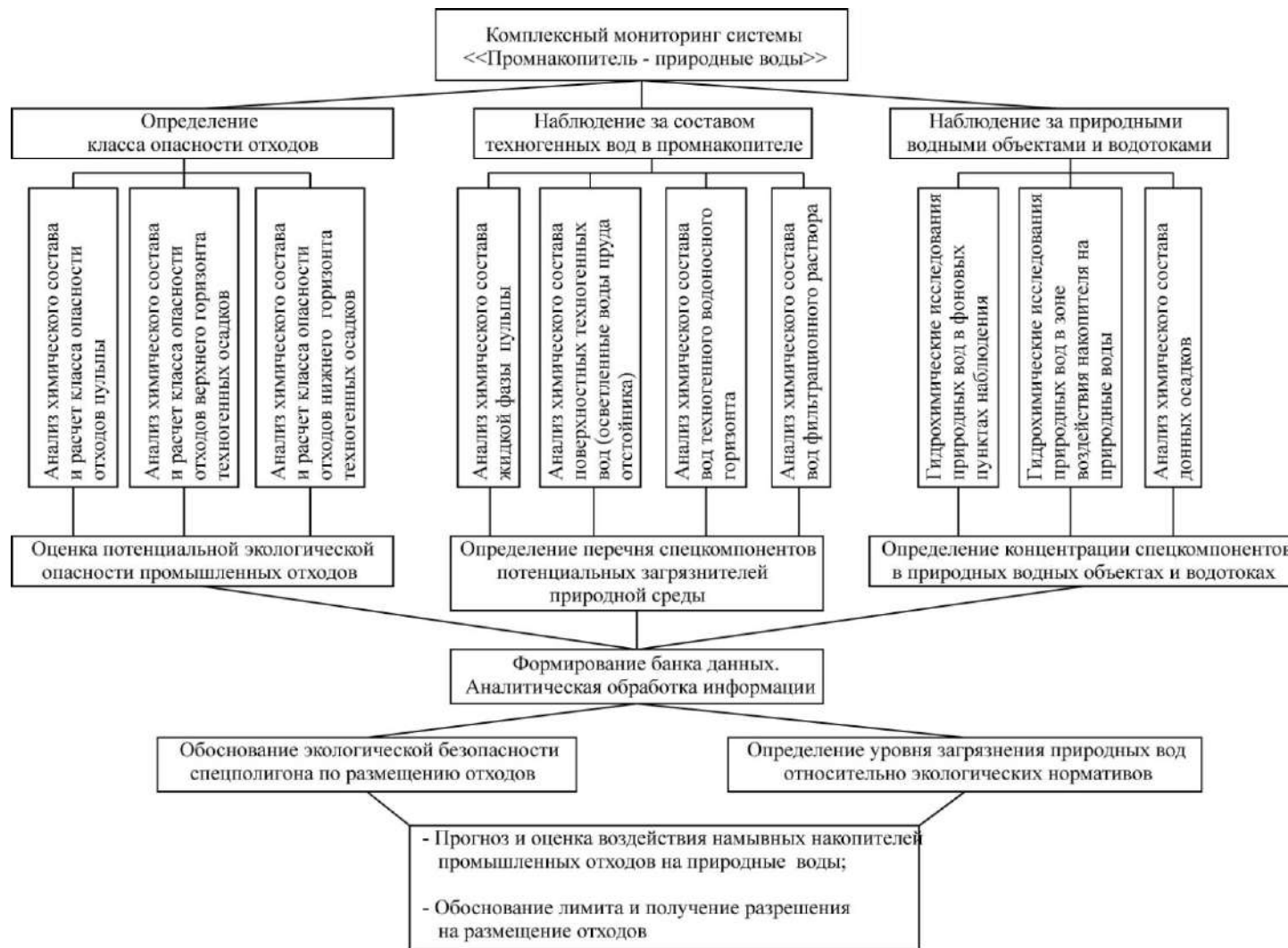


Рис.5.35. Принципиальная схема организации комплексного мониторинга природно-технических систем «намывной накопитель отходов – природные воды».

## Заключение

1. Рассмотрены вопросы, касающиеся фундаментальных проблем взаимодействия техногенных объектов и природных компонентов в природно-технических системах «намывной накопитель отходов – природные воды». Исследованы процессы техногенеза, формирующие развитие природно-технических систем, поскольку именно они создают уровень опасности промнакопителей, как источников загрязнения природной среды. Составными параметрами систем являются: намывной накопитель горнопромышленных отходов; техногенный массив твердых отходов; технические поверхностные воды; циркулирующий внутри накопителя техногенный водоносный горизонт; техногенный фильтрат, дренирующий за пределы накопителя; природный водоток, в который происходит разгрузка техногенного фильтрата.

2. Массивы техногенных отложений отходов обладают зональным строением, обусловленным процессами вторичного преобразования осадков. Выделяется два осадочных горизонта, различающихся между собой по содержанию и спецификации вещественного состава. В верхнем горизонте формируются ассоциации, генетически связанные с первичным минеральным составом отходов от промышленных объектов. В нижнем геотехногенном горизонте характер ассоциаций меняется, первичные связи распадаются и формируются новые группы элементов, образование которых определяется процессами замещения первичных минералов на вторичные формы и появлением новообразованных минеральных фаз. Изменение минерального состава осадков нижнего горизонта сопровождается накоплением элементов опасного и умеренно опасного классов.

3. Зональное строение техногенных отложений обусловлено свойствами технических вод оказывать деструктивное воздействие на осадкообразующие минералы и минеральные комплексы, содержащиеся в техногенном массиве накопителей и переводить в растворенное состояние целый ряд элементов, находящихся в составе минеральных зерен, образуя геотехногенную среду, в которой происходит формирование техногенного водоносного горизонта. Данные процессы развиты в основании техногенных массивов, где в условиях застойного водообмена проявлена трансформация техногенных осадков, повышается солевой показатель вод, меняется их кислотно-щелочной баланс. Модификации минерального состава осадочных толщ выражаются в виде замещения первичных минеральных форм вторичными образованиями, в формировании новообразованных тонкокристаллических и аморфных минеральных фаз, включающих гидрокарбонаты, водные сульфаты и сульфоарсенаты, гидроксиды железа. Процессы гидролиза сопровождаются высвобождением из минеральных

комплексов в поровые растворы химических элементов и соединений, изменяющих химическую формулу технических вод, что приводит к появлению техногенного водоносного горизонта и образованию новых корреляционных связей между элементами.

4. Совокупность слагающих внутренних этап техногенеза процессов растворения, разложения и окисления вещества, ионного обмена, сорбции, переноса вещества водными растворами определяет физико-химический тип техногенных осадков, геохимическую специфику техногенного водоносного горизонта и его производных – растворов техногенного фильтрата. Техногенный фильтрат играет ведущую роль в загрязнении природных вод. Анализ химического состава фильтрационного раствора свидетельствует о его тесной связи с техногенным водоносным горизонтом.

5. При высачивании фильтрата за контуры накопителей, прослеживаются два рубежа, определяющих подвижность растворенных в фильтрате токсичных ингредиентов. Первый рубеж выстраивается в зоне разгрузки фильтрационных растворов в нейтральные природные воды. На участках их взаимодействия создается встречный геохимический барьер. При нейтрализации фильтрата, атмосферным кислородом на береговой зоне водотоков, вблизи уреза вод происходит выпадение вторичных новообразований и развитием ярко выраженным кристаллическим обликом. В техногенном фильтрате происходит существенное снижение уровня концентрации большинства токсичных ингредиентов. Второй рубеж ограничения подвижности токсичных ингредиентов зависит от способности ионных форм элементов, в составе смешанных природно-техногенных вод переносится природными водотоками на значительные расстояния. Большую роль в ограничении подвижности элементов играет сорбционный барьер, который создают иловые фракции донных речных отложений, в которых микрокомпоненты связываются в аморфных новообразованных минеральных фазах.

6. В техногенном процессе, основным компонентом является водная фаза, содержащая подвижные компоненты, являющаяся двигателем процесса техногенеза и обеспечивающая связь промнакопителей с внешней средой. От химического состава техногенных вод, от уровня содержания в них токсичных ингредиентов, от их подвижности зависит степень экологической опасности эксплуатируемых намывных хранилищ горнопромышленных отходов.

7. Процессы техногенеза, происходящие в природно-технических системах, вызывают региональные изменения природной среды Енисейской Сибири, обусловленные загрязнением ртутью. Источниками токсичного воздействия на окружающую среду элементом 1 класса опасности являются промнакопители ЗИФ, образованные в результате применения ртутных технологий и хвостохранилищах ГОКов, обогащающих руды свинцово-цинковых месторождений. Загрязнение природной среды осуществляется техногенными водами, образующимися внутри накопителей отходов. Состав и насыщенность их ртутью определяется



процессами техногенеза, развивающимися в природно-технических системах, что создает кризис ртутного загрязнения рек и селитебных зон. На многих объектах отмечаются превышения концентрации ртути над санитарно-гигиеническими нормами, что является причиной характерных заболеваний населения в условиях воздействия токсичного вещества.

8. Научное обоснование процессов техногенеза, оказывающих существенное влияние на функционировании природно-технических систем «намывной накопитель отходов – природные воды», а также обоснованные факторы и критерии оценки экологической опасности накопителей промышленных отходов рекомендуется использовать для прогноза уровня негативного воздействия промнакопителей на природную среду и проведения комплексного экологического мониторинга.

### Список литературы

1. Авдониин В.Н. Техногенное окисление сульфидов Красногвардейского месторождения на Урале // Материалы по минералогии месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С.63-69.
2. Авдониин В.Н., Федорова Т.В. Современное (техногенное) минералообразование на колчеданных месторождениях Урала. // Новые малоизученные минералы и минеральные ассоциации Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986 С. 203 – 205.
3. Алакаева Р.А, Карамова Л.М., Гимранова Г.Г. и др. Вопросы состояния здоровья населения и ртутной безопасности в районах экологической нагрузки. Материалы докл. конф.: Экология и здоровье женщин и детей в Республике Башкортостан. - Уфа, 1998. С. 116-121.
4. Алгебраистова Н.К., Алексеева Е.К., Коляго Е.К. Минералогия и технология обогащения лежалых хвостов ЗИФ // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2000.- № 6. - С.191-197.
5. Александрова Т.Н. Эколого-геохимическая оценка техногенных отходов горно-металлургического комплекса России/ Т.Н. Александрова, Н.В. Николаева. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2015. – 180 с.
6. Арбузов С.И. Геохимия редких элементов в углях Сибири/ С.И. Арбузов, В.В. Ершов. – Томск: Изд.дом «Д-Принт», 2007 – 468 с.
7. Арбузов С.И. Геохимия и металлоносность углей Красноярского края / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, В.В. Ершов. - Томск: STT, 2008. – 300 с.
8. Аншиц Н.Н., Верещагина Т.А., Баюков О.А., Саланов А.Н., Аншиц А.Г. Природа наночастиц кристаллических фаз и морфология оболочки ценосфер// Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 3. С. 409-421.
9. Афанасенко С.И., Лазариди А.Н., Лапухов А.С. и др. Хвосты обогатительных фабрик железорудных месторождений Алтае-Саянской области как нетрадиционный источник золота: Тез. докл. Международный симпозиум «Золото Сибири: геология...». Красноярск, 1999. 176 с.
10. Бачурин Б.А. Оценка техногенно-минеральных образований горного производства как источников эмиссии тяжелых металлов // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Тр. II Всеросс. симп. с междунар. участием и VIII Всеросс. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. – Чита, 2008. – С. 7–10.

11. Белан Л.Н. Геоэкологические основы природно-техногенных экосистем горнорудных районов Башкортостана: автореф. дис... д.-ра геол.-минер. наук. – М., 2007. – 50 с.
12. Беневольский Б.И. Золото России: проблемы использования и воспроизводства минерально-сырьевой базы. Изд. 2-е. исправл. и доп. - М.: ЗАО "Геоинформмарк", 2002. - 464 с.
13. Бернатонис П.В. Зона окисления Олимпиадинского прожилково-вкрапленного золото-сульфидного месторождения. /Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 04.00.11 Томск, 1999. С 19.URL.: <https://www.lib.tpu.ru/fulltext/a/2002/39s.pdf> (дата обращения 09.09.2020).
14. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: Госгеолтехиздат, 1956 г. – 558 с.
15. Бортникова С.Б. Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах : Вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы : диссертация ... доктора геолого-минералогических наук : 25.00.09. – Новосибирск, 2001. – 315 с.
16. Бортникова С.Б. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, А.А. Айриянц. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 120 с.
17. Бортникова С.Б. Геохимия техногенных систем / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова. - Ин-т геологии и минералогии СО РАН. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 169 с.
18. Брагин Ю.Н., Добровольская Т.И. Товарные продукты в отходах переработки бокситов на глинозем: Тез. докл. XII международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. М.: 2000. 57-58 с.
19. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
20. Букачев В.В. Оценка фонового уровня загрязнения компонентов окружающей среды на Горевском рудном узле/ Красноярск: КНИИГиМС, 2019. С. 117.
21. Быховский Л.З. Техногенные отходы как резервпополнения минерально-сырьевой базы: состояние и проблемы освоения / Л.З. Быховский, Л.В. Спорыхина // Минеральные ресурсы России: экономика и управление. - 2011.-№4. 15-20 с.
22. Вахрушев В.А. Минералогия, геохимия и генетические группы контактово-метасоматических железорудных месторождений Алтае – Саянской области.: М. - Изд. Наука, 1965. – 290 с.
23. Вдовина О.К., Лаврусевич А.А. и др. Химический состав фракций обломочного материала горнопородных отвалов и хвостохранилищ, как основа оценки потенциальной

геоэкологической опасности районов деятельности горнорудных предприятий // Вестник Московского государственного строительного университета. 2014. № 12. С.152-161.

24. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука. 1965. – 371 с.
25. Вернадский В.И. История природных вод. – М.: Наука, 2003. – 751с.
26. Виноградов С.С. Известняки. – М.: Госгеолыздат, 1951. – 240 с.
27. Водяницкий Ю.Н. Химия и минералогия почвенного железа. – М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2003 – 238 с.
28. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление. – М.: Наука, 1991. – 271 с. URL.: [https://vk.com/doc4605748\\_437344628](https://vk.com/doc4605748_437344628) (дата обращения 15.04.2021).
29. "Временные правила охраны окружающей среды от отходов производства и потребления в Российской Федерации" (утв. Минприроды РФ 15.07.1994).
30. Водяницкий Ю.Н. Соединения железа и их роль в охране почв. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010. – 155 с.
31. Восстановление площадки в Усолье-Сибирском до 2024 года оценили в 48,5 млрд рублей [URL:https://tass.ru/ekonomika/10110013](https://tass.ru/ekonomika/10110013) (дата обращения 02.11.2021 г.).
32. Гаврилин К.В. Основные закономерности размещения угольных пластов в Канско-Ачинском бассейне. / К.В. Гаврилин, Л.А. Жичко, Р.А. Зубарев // Разведка и охрана недр. – 1981. – № 8. – С. 3-12.
33. Гаврилин К.В. Озерский А.Ю. Канско-Ачинский угольный бассейн. – М.: Недра, 1996. – 272 с.
34. Гаськова О.Л. Поведение тяжелых металлов в районе дренажной разгрузки Салагаевского хвостохранилища (г. Салаир, Кемеровская область) / О.Л. Гаськова, С.Б. Бортникова, А.А. Айриянц // Геохимия. – 2004. – № 1 70-81 с.
35. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высш. Шк., 1988. – 328с.
36. Гидротехнические сооружения. Справочник проектировщика. Под общ. ред. В.П.Недриги – М.: Стройиздат, 1983. – 543 с.
37. Гольдберг В.М. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. – М.: Недра, 1984, с. – 262.
38. Гольдберг В.М. Взаимосвязь загрязнения подземных вод и природной среды. – Л.: Гидрометиздат, 1987. – 247 с.
39. Горная энциклопедия. Том 3./ Гл. редактор Козловский А.Е. – М.: Советская энциклопедия, 1987. – 592 с.

40. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
41. Демидов В.И. Извлечение драгоценных металлов на полиметаллических фабриках // Цветные металлы. 1983. - № 2. - С. 82-85.
42. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Функции почв в биосфере и экосистемах (экологическое значение почв). – М.: Наука, 1990. – 262 с.
43. Додин Д.А., Додина Т.С. Сульфидные платиноидно-медно-никелевые месторождения Норильского района - главный объект платинодобывающей отрасли России второй половины XX и первой четверти XXI в: Сб. научн. трудов / Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI в. - т . III. кн. 1 и 2. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. 124-139 с.
44. Дунайский А. «Красноярский край – золото». Пятая часть золотого запаса России – заслуга нашего региона./ А. Дунайский// Электронное издание Наш Красноярский край № 66 / 656 URL.:<https://gnkk.ru/articles/krasnoyarskiy-kray-zoloto> (дата обращения 09.09.2020).
45. Душкевич Б.Д. Статистический очерк золотопромышленности Восточного склона Кузнецкого Алатау в пределах бывших Красноярского-Ачинского и Минусинского горных округов. 1927. С 98.
46. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Уральского ун-та. 1991.-253 с.
47. Ефимова Н.В., Коваль П.В., Рукавишников В.С., Безгоднов И.В. Проблемы, связанные с загрязнением ртутью объектов окружающей среды // Бюл. ВСНЦ СО РАМН. - 2005. - № 1. - С. 127-133.
48. Зайцев И.К. Гидрогеохимия СССР. - М., Недра. 1986. 279с.
49. Зверева В.П. Экологические последствия техногенеза на оловорудных месторождениях Дальнего востока // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 263-274.
50. Зверева В.П. Техногенное минералообразование в зоне гипергенеза оловорудных месторождений // XII Международное совещание по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Москва, 2000. С. 142-143.
51. Зверева В.П. Гипергенные (техногенные) минералы — показатель экологической обстановки оловорудных районов Дальнего Востока // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем. Годичное собрание ВМО. Москва, 2002. С. 60-63.

52. Зверева В.П., Афанасьева Т.Е., Баринов Н.Н. и др. Техногенные сульфаты оловорудных месторождений Дальнего Востока // Записки Российского минералогического общества. 2005. № 3. С. 101-104.
53. Зобнин Б.Б., Бурмистренко А.В. Природопользование как конфликтно-управляемая система // Стратегические направления экологических исследований на Урале и экологическая политика, Екатеринбург, 1997. с. 21-22.
54. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Книга 1-6. /Буренков Э.К. – М.: Недра, Экология, 1994 – 1997.
55. Ивановский М.Д. Металлургия золота. – М.: ОНТИ, 1938. – 456 с.
56. Карамова Л.М., Алакаева Р.А. Экопаталогия ртутного загрязнения. В сб.: Тез докл. междунар. конф.: Экологические проблемы промышленных зон Урала. - Магнитогорск: МГМА, 1997. С. 7.
57. Кирюхин, В.А., Коротков А.И. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1993. – 384 с.
58. Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкина Ф.Я. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
59. Коваль П.В., Руш Е.А., Удодов Ю.Н., Королева Г.П., Андрулайтис Л.Д., Зарипов Р.Х. Геоэкология: воздействие сосредоточенного источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья. / Инженерная экология. - 2004. №-6 С. 18-45.
60. Коваль П.В., Руш Е.А., Королева Г.П., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д. Оценка воздействия источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья. / Экологический Вестник Северного Кавказа. 2006. Т. 2. № 1. С. 41-59.
61. Руш Е. А. Эколого-геохимическая оценка состояния водной среды реки Ангары в зоне интенсивного промышленного освоения. Современные методы эколого-геохимической оценки состояния и изменения окружающей среды// Сб. докл. Междунар. школы. — Новороссийск: Изд-во НИИ Геохимии биосферы, 2003.
62. Коваль А.Т., Сидоров Ю.Ф., Нагорный В.А., Остапчук В.И. Техногенное загрязнение металлической ртутью районов золотодобычи Амурской области и Хабаровского края // Сборник докладов семинара «Добыча золота. Проблемы и перспективы». - Хабаровск, 1997, с. 347-352.
63. Копейкин В.А. Поведение железа в процессе выветривания // Докл. АН СССР. Т. 267. № 1. 1982. С. 207-211.



64. Копейкин В.А. О механизме образования гидроокислов железа. // Докл. АН СССР. Т. 269. №3. 1983. С. 719-722.
65. Корытова И.В. Основные положения проектирования намывных хранилищ ЗШМ расположенных в северной строительной строительско-климатической зоне / И.В. Корытова Н.Ф. Кривоногова // Гидротехническое строительство. – 1995. - №4. – С 24-30.
66. Корытова И.В. Проблемы надежности и безопасности намывных золошлакохранилищ в северных регионах России // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 1999. – Т. 234. – С. 16-24.
67. Космаков И.В. Отчет о научно-исследовательской работе «Экологическая оценка состояния территории Богунайского месторождения золота» Красноярск: НИП «ЭПРИС», 2000. С. 97
68. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. - М.: Недра, 1980. – 285 с.
69. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237с.
70. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. Учебник для вузов. – М.: Недра, 1992. 463 с.
71. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Белоусова А.П., Соломин Г.А. Генезис щелочных карбонатных загрязненных подземных вод в районах нефтегазовых месторождений // Геохимия. – 1999. – № 3. С. 289-301.
72. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наук, 2004. – 677 с.
73. Криночкина О.К., Проявление техногенных и рудогенных аномальных геохимических полей и критерии их дифференциации / О.К. Криночкина, А.А. Лаврусевич // Разведка и охрана недр. – 2017. – № 1. – С. 16 – 19.
74. Кузнецов А.П., Шелехов А.Н. Золото в железных рудах и пути его извлечения /Обз. Инф. Сер. обогащ. Руд. ЦНИИ инф. Техн.-экон. Исслед. Черн. Metallургии. 1990. - № 1. - С. 1-35.
75. Кутепов Ю.И., Кутепова Н.А., Техногенез намывных пород / Ю.И. Кутепов, Н.А. Кутепова // Геоэкология. – 2003. – № 5. – С. 405 – 413.
76. Кутепов Ю.И. Изучение отложений золоотвалов ТЭЦ в связи с инженерной подготовкой территорий для строительства / Ю.И. Кутепов, Н.А. Кутепова, Ф.П. Стрельский // Геоэкология. – 2008. – № 1. – С. 14 – 28.

77. Лаговский, А. Опыт добычи и обработки жильного золота в Енисейском округе / технолога А. Лаговского. - Санкт-Петербург : Типография и хромофотография А. Траншеля, 1889. - 23 с.
78. Лазарева Е. В. Поведение мышьяка и сурьмы в процессе гипергенного преобразования отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд. Автореф. дисс. канд.геол.-мин. наук Новосибирск 2003. 20 с.
79. Лапердина Т.Г. Ртутное загрязнение окружающей среды в зонах влияния золотодобывающих предприятий Забайкалья // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, № 3, с. 57-67.
80. Лапухов А.С., Мельникова Р.Д., Павлова Л.К. и др. Технологии извлечения попутного золота из железных руд Сибири // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. 1998.- №4.-С.84 -93.
81. Лигун О.С. К методам экономической оценки ущербов при строительстве и эксплуатации золоотвалов / О.С. Лигун, М.Е.Смирнова // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 1984. - Т.235. – С. 13-19.
82. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986 – 273с.
83. Левченко Е.Н. Техногенное минеральное сырье: особенности вещественного состава и технологических свойств, геолого-технологическое картирование / Е.Н. Левченко, Л.И. Веремеева, О.Е.Горлова // Руды и металлы. – 2018. - № 1. С. 64-75.
84. Леонова Г.А., Андрулайтис Л.Д. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища // Экология промышленного производства. - 2006. №1. С. 12-17.
85. Леонова Г.А., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л., Андросова Н.Б. Биогеохимический подход к оценке современного состояния некоторых водохранилищ Сибири (Иркутское, Братское, Новосибирское). // Актуальные проблемы рационального использования биологических ресурсов водохранилищ. Рыбинск. Изд-во ОАО «Рыбинский дом печати». - 2005. С. 178-179.
86. Листова А.П., Бондаренко Г.П. Растворимость сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. – М.: Наука, 1969. – 182 с.
87. Лобастов Б. М. Вещественный состав хвостов ЗИФ-1,2 Олимпиадинского ГОКа: дипломная работа специалиста : 21.05.02 / Б. М. Лобастов. — Красноярск : СФУ, 2017. URI:<http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/65688> (дата обращения 25.10.2020).
88. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: в 2-х томах. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999.

89. Львов А.В. Надежность и экологическая безопасность гидроэнергетических установок / А.В. Львов, М.П.Федоров, С.Г. Шульман. - СПб.: Изд-во СПбГТУ. 1999. – 509с.
90. Макаров В. А. Условия формирования техногенных золотосодержащих объектов и особенности методики их геолого-технологической оценки: дис. ... доктора геолого-минералогических наук : 25.00.11 / Том. политехн. ун-т. - Красноярск, 2001. - 269 с.
91. Макаров В.А. Геолого-технологические основы ревизии техногенного минерального сырья на золото. – Красноярск, 2001 – 132 с.
92. Макаров В. А. Потенциал техногенных месторождений золота в Красноярском крае и республике Хакасия и перспективы их освоения: Тез. докл. Международный симпозиум «Золото Сибири: геология...» Красноярск, 1999. 28-29 с.
93. Макаров В.А., Лобанов К.В. Техногенные россыпи золота Сибирского региона: условия формирования, особенности строения и перспективы освоения / В кн. Алмазы, золото и платиноиды Красноярского края. - Красноярск, 2000. с. 147-156.
94. Макаров В.А., Чащин А.А. Козаченко М.Г. Факторы опасности техногенных объектов горно-металлургического комплекса Красноярского края // Безопасность труда в промышленности. 2001. - №11. - с. 14-17.
95. Макаров В.А. Отчет по результатам геоэкологических работ «Оценка содержания ртути в хвостах золотоизвлекающих фабрик Малошущенского месторождения в поселке Майский и изучение возможности ее извлечения в гравитационный концентрат»/ В.А. Макаров, А.Д. Шнайдер, А.Х. Эммерих/ ЦГИ Прогноз. Красноярск, 1999 С. 20.
96. Макаров Д.В., Калинин В.Т., Васильева Т.Н. Физико-химические процессы в сульфидсодержащих горнопромышленных отходах. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 163 с.
97. Макаров Д. В. Теоретическое и экспериментальное обоснование химических превращений сульфидов в техногенных отходах и изучение влияния продуктов окисления минералов на их технологические свойства и окружающую среду [Текст]: - автореферат. диссертация. доктор технических наук: 14.03.06 / Макаров Дмитрий Викторович. – М., 2006. – 40 с.
98. Максимова М.Ф., Шмариович Е.М. Пластово-инфильтрационные рудообразования. – М.: Недра. - 1993. – 160 с.
99. Материалы оценки воздействия на окружающую среду проекта «Расширения обогатительной фабрики Новоангарского обогатительного комбината для доведения

мощности по переработке руды с 1,0 до 2,5 млн. тонн в год». URL: <http://npriangarie.ru/wp-content/uploads/2011/НОК.pdf> (дата обращения 10.01.2020 г.).

100. Машковцев Г. А. Пути рационального использования и эффективного развития минерально-сырьевого потенциала России /Г. А. Машковцев, Л.З. Быховский, Л.П. Тигунов // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 4. 5-9 с.

101. Машковцев Г. А. Современные проблемы сырьевой базы редких металлов России (1956 – 2006). Под ред. Г.А. Машковцева и Л.З. Быховского. Минеральное сырьё, № 18. М.: ВИМС, 2006. 238 с.

102. Мелентьев В.А., Зведер А.Л. Предотвращение разрушения ограждающих дамб золоотвалов в зимнее время / В.А. Мелентьев, А.Л. Зведер // Электрические станции. – 1982. - №12.

103. Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость.- М.: Недра, 1974, 231с.

104. Мормилль С.И., Амосов Л.А., Хасанова Г.Г. Минерально-сырьевая база техногенно-минеральных образований Свердловской области // Экологическая безопасность Урала: Тез. докл. науч.-техн. конф. по переработке техногенных образований. – Екатеринбург, 2002 – С. 171

105. Новоселов М.А. Отчет по тематической работе «Ивановское золоторудное месторождение Саралинского района. 1934-1935 гг»/Запсибгеология, 1935. – С. 123.

106. Обручев В. А. Геологический обзор золотоносных районов Сибири. Ч. 1 : Западная Сибирь: р-ны Кокчетавский и всего Алтая с Салаирским кряжем и Кузнецким Алатау: с картами, 1911. - 148 с. ([http://resolver.gpntb.ru/purl?docushare/dsweb/Get/Resource-4438/Obruchev\\_VA\\_Geologicheskij\\_obzor\\_zolotonosnykh\\_rayonov\\_Sibiri\\_ch1\\_Zapadnaya\\_Sibir](http://resolver.gpntb.ru/purl?docushare/dsweb/Get/Resource-4438/Obruchev_VA_Geologicheskij_obzor_zolotonosnykh_rayonov_Sibiri_ch1_Zapadnaya_Sibir)) (дата запроса 08.09.2020).

107. Обручев В. А. Геологический обзор золотоносных районов Сибири. Ч. 2 : Средняя Сибирь, Вып. 2. Енисейская область. Районы: Южно-Енисейский, Северо-Енисейский и дополнение к Южно-Абаканскому району (Саянской области), 1915. - 91 с. [http://resolver.gpntb.ru/purl?docushare/dsweb/Get/Resource-4439/Obruchev\\_VA\\_Geologicheskij\\_obzor\\_zolotonosnykh\\_rayonov\\_Sibiri\\_ch2\\_Srednyaya\\_Sibir](http://resolver.gpntb.ru/purl?docushare/dsweb/Get/Resource-4439/Obruchev_VA_Geologicheskij_obzor_zolotonosnykh_rayonov_Sibiri_ch2_Srednyaya_Sibir) (дата запроса 08.09.2020).

108. Овчаренко Г.И. Золоы углей КАТЭКа в строительных материалах. Красноярск: Изд-во Краснояр. Ун-ра, 1992. – 216 с.

109. Овчинников А.М. Минеральные воды. М.: Госгеолтехиздат, 1947. - 243 с.

110. Овчинников А.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. – 200 с.

111. Огарков А.А. Особенности эксплуатации золоотвалов тепловых электростанций, возводимых в сложных инженерно-геологических, гидрогеологических и климатических условиях (на примере Серовской ГРЭС) / А.А. Огарков, А.К. Битюрин, В.Н. Грандиловский, В.Г. Пантелеев // Электрические станции. – 1993. - № 12. – С. 11-14.

112. Огородникова Е.Н. Минеральный состав зол гидроудаления Березовской ГРЭС – источник загрязнения природной среды/ Е.Н. Огородникова, Ю.А. Ковылин, С.К. Николаев // Геоэкология. – 1994. - №2. – с. 58 – 66.

113. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование / Н.А. Озерова. – М.: Наука, 1986. – 232 с.

114. О проведении публичных слушаний по вопросу о ликвидации гидротехнического сооружения «Хвостохранилище» ООО «Соврудник» от 22 июня 2017 года URL: <http://www.sovrudnik.ru/press-centre/news/335/> (дата обращения 25.03.2019 г.).

115. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2019 году: Государственный доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю, 2020. – 313 с.

116. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2018 году: Государственный доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю, 2019. – 325 с.

117. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2017 году: Государственный доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю, 2018. – 323 с.

118. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2016 году: Государственный доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю, 2017. – 307 с.

119. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Республике Хакасия в 2019 году: Государственный доклад. Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Республике Хакасия, 2020. – 215 с.

120. Отчет. Оценка промышленной значимости лежалых отходов- хвостов обогащения золотосодержащих руд в запруде № 3 Артемовской ЗИФ./ В.В. Ванчиков, И.В. Башлыков.: ОАО «Артемовская золоторудная компания», Красноярск 2009.

121. Пантелеев В.Г. Состав и свойства золы и шлака ТЭС / В.Г. Пантелеев, Э.А. Ларина, В.А. Меленьтьев. - Л.: 1985. – 288 с.
122. Пастухов М.В. Биоиндексация ртутного загрязнения Братского водохранилища / М.В. Пастухов, В.И. Гребенщикова // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Биология. Экология. – 2008. – Т. 1. – № 2. С. 132-135.
123. Патент на изобретение № 2468103 от 10.06.2011 г. «Способ извлечения золота из лежалых хвостов намывных хвостохранилищ».
124. Патент на изобретение № 2520229 от 22.04.2014 г. «Способ извлечения железорудного концентрата из лежалых намывных хвостов мокрой магнитной сепарации железных руд скарново-магнетитового типа».
125. Пепоян В.С. Методика оценки надежности грунтовых плотин с учетом сейсмического фактора / В.С. Пепоян, А.П. Троицкий, С.Г. Шульман // Известия ВНИИГ им Б.Е. Веденеева. – 1986. - Т.189. – С.14-17.
126. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. – М.: Высш. Школа, 1975. – 324 с.
127. Перельман А.И. Водная миграция химических элементов // Основы гидрогеологии. – 1982. – с. 118 – 147.
128. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 154 с.
129. Перельман А.И. Геохимия. Изд. 2-ое доплн. – М.: Высш. Школа, 1989. – 598 с.
130. Перельман А.И., Касимов Н.С., Геохимия ландшафта. Учебник. — М.: МГУ, 1999. 610 с.
131. Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 347с.
132. Петтиджон Ф. Дж. Осадочные породы: Пер. с англ. – М.: Недра, 1981. – 751 с.
133. Питьева К.Е. Гидрогеохимия (формирование химического состава подземных вод). – М.: Моск. ун-т, 1978. – 328 с.
134. Плетнев В. Доклад горного инженера Плетнева о состоянии золотопромышленности в Енисейской губернии. – Красноярск: 1924. – 19 с.
135. Польшов Б.Б. Избранные труды / под ред. И.В. Тюрина, А.А. Саукова. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 751 с.
136. Потапов Д.С., Потапов С.С. Техногенез и минералогия техногенеза: терминология и примеры объектов исследования // Минералогия техногенеза. 2004. Миасс: ИМин УрО РАН, 2004. С. 209-219.
137. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28.01.2021 № 3 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и



питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий». (Зарегистрировано в Минюсте России 29.01.2021 № 62297).

138. Приказ Минприроды РФ от 24.02.2014 № 112 "Об утверждении методических указаний по осуществлению государственного мониторинга водных объектов в части организации и проведении наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов» (Зарегистрировано в Минюсте РФ 18.07.2014 N 33149)

139. Приказ Минприроды России от 04.12.2014 № 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду" (Зарегистрировано в Минюсте России 29.12.2015 N 40330).

140. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 04.03.2016 № 66 "О Порядке проведения собственниками объектов размещения отходов, а также лицами, во владении или в пользовании которых находятся объекты размещения отходов, мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды на территориях объектов размещения отходов и в пределах их воздействия на окружающую среду" (Зарегистрирован в Минюсте России 10.06.2016 № 42512).

141. Программа экологической оценки техногенного загрязнения ртутью территории Амурской области на 1998 - 2005 гг. URL: <http://7law.info/amur/act9z/n947> (дата обращения 25.03.2019 г.)

142. Проект. Опытно-промышленная установка по получению золота из лежалых хвостов Артемовской ЗИФ методом кучного выщелачивания. Иргиредмет, Иркутск, 2009 г.

143. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. – Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994, 64с.

144. Пузанов А.В. и др. Тяжелые металлы в компонентах техногенных озер района Алтайского ГОКа // Мир науки, культуры и образования. – 2009. – № 2 (14). – С. 11–13.

145. Разенкова Н.И., Самойлова Ю.С. Ртуть в зоне окисления. – М.: Недра. 1975. – 73 с.

146. Реутовский, Вячеслав Степанович. Полезные ископаемые Сибири : основания для поисков и разведок рудных месторождений : [в 2 ч.] / В. С. Реутовский. - Санкт-Петербург : Типо-Литография А. Г. Розена (А. Е. Ландау), 1905. - VIII, 482, 400 с.

147. Рихванов Л.П., Язиков Е.Г. Путеводитель по району геоэкологической практики в Хакасии: учебное пособие. Томский политехнический университет. – 3-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 91 с.

148. Романов А.В. Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации / А.В. Романов, Ю.В. Игнатьева, И.А. Морозова, О.А. Сперанская, О.Ю. Цитцер. URL: [http://www.ecoaccord.org/pop/Ртутное%20загрязнение%20в%20России\\_2.pdf](http://www.ecoaccord.org/pop/Ртутное%20загрязнение%20в%20России_2.pdf) (дата обращения 10.01.2020 г.)

149. Руководство по оценке отчетов ОВОС горнорудных проектов. Пособие подготовлено на основе издания Всемирного альянса экологического права, г.Юджин, штат Орегон, 97403. 2-е издание 2017 г. URL.:[https://wwf.ru/upload/iblock/08d/oboc\\_2017\\_mining.pdf](https://wwf.ru/upload/iblock/08d/oboc_2017_mining.pdf) (дата обращения 15.04.2020)

150. Савинкина М.А. Золоы канско-ачинских бурых углей / М.А. Савинкина, А.Т.Логвиненко. – Новосибирск.: Наука, 1979. – 168 с.

151. Савченков М.Ф., Рукавишников В.С., Ефимова Н.В. Ртуть в окружающей среде и ее влияние на здоровье населения (на примере Байкальского региона). Сиб. мед.журн. (Иркутск). – 2010, №8.

152. Саэт Ю.В. Геохимия окружающей среды / Ю.В. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин. - М.: Недра, 1990. – 334 с.

153. Сазонов А.М., Солянкин Ю.Н., Леонтьев С.И. и др. К вопросу переработки лежалых хвостов ЗИФ источников загрязнения окружающей среды// Тез. докл. Научная конференция, посвященная 75-летию геологического образования в ТГУ. - Томск: ТГУ, 1996. - С.268-269

154. Сауков А.А. Геохимия. – М.:Госгеолиздат, 1951. – 380 с.

155. Семячков А.И. Оценка и прогноз геохимического загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами под воздействием шлаковых отвалов // Известия Уральской государственной горно-геологической академии. Серия: Геология и геофизика. - Вып.1. - Екатеринбург,1998. - С.199-204.

156. Семячков А.И., Розенталь О.М, Кардашина Л.Ф. Нормирование воздействия техногенных образований на природные воды. - Екатеринбург: УрО РАН, 2000. - 55 с.

157. Серебровский А. П. Золотая промышленность. — Москва: Изд-во Акад. наук СССР 1935. – Т.2. «СССР». – 617 с.

158. Складов Е.В. Интерпретация геохимических данных. – М.: Интернет Инжинеринг, 2001. - 104 с.

159. Смирнов В.И. Рудные месторождения СССР. В 3-х т. Изд. 2-е, перераб. и доп. Т.2. – М.: Недра, 1978. – 399 с.

160. Смирнов М.С. Разработка методики поисков в Горевском горнорудном районе слепых рудных тел свинцово-цинковых руд на основе анализа геологоразведочных, научно-исследовательских и эксплуатационных работ. Кн. 1. Текст отчета. Ангарская ГРЭ, Мотыгино, 1992 г. – 253 с.
161. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – М.: Геолтехиздат, 1951. - 335 с.
162. Смирнов С.С. Золото Сибири. Исторические очерки о людях, добывающих золото в сибирской тайге. – Красноярск: РАСТР, 2011. - 300 с.
163. СНиП 2.01.28-85 Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. – М.; ЦИТП Госстроя СССР, 1985.
164. Спиридонов И.Г. Эколого-геохимические исследования – основа комплексной оценки и мониторинга экологического состояния территорий // Геоэкологические исследования состояния окружающей среды. М.: ИМГРЭ, 2017. С 5-8.
165. Спиридонов И.Г. Горно-промышленные отходы и экологическая безопасность / И.Г. Спиридонов, Е.Н. Левченко // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 10. С. 15-24.
166. Спиридонов И.Г. Левченко Е.Н. Минералого-геохимические критерии оценки экологической опасности горнопромышленных территорий / И.Г. Спиридонов, Е.Н. Левченко. – М.: ФГБУ «ВИМС», 2020. – 53 л;
167. Стефанишин Д.В. К вероятностной оценке общей фильтрационной прочности грунтовых плотин и оснований // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 1990. - Т.223. – С. 64-67.
168. Стехин А.И., Кунилов В.Е., Олешкевич О.И. Техногенные месторождения благородных и цветных металлов в Норильском районе. – Недра Таймыра, Норильск, 1995. С.85-93.
169. Страхов Н.М. (ред.) и др. Методы изучения осадочных пород в 2 томах. М.: Из-во: Государственное НТИ литературы по геологии и охране недр, 1957 г.
170. Тарасенко И.А. Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд (Приморье, Дальнегорский р-н): автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. геол.-минерал. наук: 04.00.24 / И. А. Тарасенко. - Владивосток, 1998. - 27 с.
171. Технологический регламент по извлечению золота из лежалых хвостов Артемовской ЗИФ методом кучного выщелачивания. Иргиредмет, Иркутск, 2008 г.

172. Технологические исследования проб руды рудного тела №2 и рудного тела №3 месторождения «Советское». Этап 4// Информационная записка – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2010.

173. Трофимова М.А. Отчет о научно-исследовательской работе «Оценка современного состояния водоемов Северо-Енисейского района и разработка первоочередных мероприятий по сохранению и восстановлению рыбных запасов в реках Вельмо, Тея, Енашимо и ручьях Огне, Севогликон» /М. Трофимова, Л.В. Бажина, В.А. Заделенова и др. Красноярск: НИИ ЭРВНБ, 2000. С. 170

174. Тютюнова Ф.И. Геохимия техногенеза. – М.: Наука, 1987. – с. 335.

175. Удодов П.А. Геохимические особенности поровых растворов горных пород. – М.: Недра, 1983. — 240 с.

176. Фаухутдинов А.А. Экологическая оценка влияния горнорудного комплекса на окружающую среду Башкирского Зауралья : диссертация ... кандидат географических наук: 11.00.11. – Екатеринбург, 1999. – 177 с.

177. Ферсман А.Е. Геохимия.: ОНТИ: Химтеорет, 1934. Т. 2. 354 с.

178. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. –М.: Химия, 1966. — 232 с.

179. Фосс Г.В. Золото. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 174 с.

180. Чантурия В. А. Приоритетные направления развития поисковых и прикладных научных исследований в области использования в промышленных масштабах отходов добычи и переработки полезных ископаемых/ В.А. Чантурия, А.П. Козлов, И.В. Шадрунова, Е.Г. Ожогина // Горная промышленность. - 2014. -N1. 54-57 с.

181. Черных С.И. К повышению извлечения благородных металлов на вольфрамомолибденовых фабриках // Цветные металлы – 1980. - № 1. -С.102-104.

182. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П., "Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза)". – Москва: Наука, 1991. - 152 с.

183. Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минералогический сб. №5. — Миасс: УрО РАН, 1995. 3-22 с.

184. Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф., Вилисов В.А., Крецер Ю.Л., Макагонов Е.П., Нишанбаев Т.П., Рочев А.В., "Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение одиннадцатое)", Уральский минералогический сборник 8. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 3-17.

185. Целюк Д.И. Минералогические особенности магнетита лежалых хвостов горнорудного производства Красноярского края./ В.Е. Жукова, Д.И. Целюк, Е.Г. Ожогина, И.Н. Целюк// Разведка и охрана недр. – 2012. – № 6 – С. 58 –60.

186. Целюк Д.И. Минералого-технологические особенности отходов переработки железных руд месторождений Красноярского края/ В.Е.Жукова, Д.И. Целюк// Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии – М: ВИМС – 2012.

187. Целюк Д.И. Минералого-технологические особенности хвостов мокрой магнитной сепарации железных руд и перспективы извлечения из них железа./Целюк Д.И., Жукова В.Е., Ожогина Е.Г., Якушина О.А., Целюк И.Н.// Журнал СФУ. Техника и технология. – Красноярск: Изд-во Сибирский Федеральный университет, 2013 – №4, С. 412-424.

188. Целюк Д.И. Техногенное экологическое наследие горнодобывающего золоторудного комплекса Восточной Сибири/ Д.И. Целюк, И.Н. Целюк// Разведка и охрана недр. – 2019. – № 12 – С. 48 –58.

189. Целюк Д.И. Техногенная эмиссия ртути в окружающую среду при хранении хвостов обогащения свинцово-цинковых руд/Д.И. Целюк, И.Н. Целюк// Разведка и охрана недр. – 2020. – 12 С. 51-57.

190. Целюк Д.И. Лежалые хвосты обогащения железных руд – резерв сырьевой базы черной металлургии/ Д.И. Целюк, И.Н. Целюк// Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2019. – № 1.

191. Целюк Д.И. Техногенные хвосты золотодобычи: промышленный потенциал и перспективы вторичного освоения/Д.И. Целюк, И.Н. Целюк// Разведка и охрана недр. – 2019. – № 8 – С. 41 –41.

192. Целюк Д.И. Особенности развития техногенеза в намывных накопителях промышленных отходов / Д.И. Целюк, О.И. Целюк. – Красноярск: КНИИГиМС, 2018. – 358 с.

193. Шаронова О.М., Аншиц Н.Н., Оружейников А.И., Акимочкина Г.В., Саланов А.Н., Низовский А.И., Семенова О.Н., Аншиц А.Г. Состав и морфология магнитных микросфер энергетической золы каменных углей Экибастузского и Кузнецкого бассейнов/ Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. № 4. С. 673-682.

194. Шварцев С.Л. Пиннекер Е.В. Перельман А.И. и др. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1982. – 287 с.

195. Шварцев С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода — порода: в 5 томах. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005 - 2007.

196. Шварцев С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода — порода: в 5 томах. Том 2. Система вода-порода в условиях гипергенеза. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007.- 389 с.
197. Швецов М.С. Петрография осадочных пород. — М.: Госгеолтехиздат, 1956. — 416 с.
198. Шестаков В.М. Основы гидрогеологических расчетов при фильтрации из хранилищ промышленных стоков. — М.: ВОДГЕО, 1961. —101 с.
199. Широких И.Н., Росляков Н.А., Сотников В.И., Васьков А.С. Саралинский золоторудный узел Кузнецкого Алатау — Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1998. — 287 с.
200. Шуленина З.М. Организационно-методические и правовые механизмы изучения и освоения техногенных ресурсов // Экология промышленного производства. — 2003. — № 2. — С. 3—11.
201. Щербина В.В. Основы геохимии. — М.: Недра, 1972 — 296 с.
202. Щербокова Е.П., Звонорева Г.К, Короблев Г.Г. Цинк в техногенных сульфатах Южного Урала. // Материалы уральской минералогической школы 2002// Минералогия техногенеза 2002Миасс: ИМин УрО РАН, 2002 С. 306 — 309.
203. Щербокова Е.П., Звонорева Г.К, Никандра Н.К Особенности химизма техногенных капиапитов Урала. // Минералогия техногенеза 2003. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003 С. 241 — 244.
204. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей.. — Л.: Наука, 1978. — 262 с.
205. Янин Е.Н. Техногенез и окружающая среда: эколого-геохимические аспекты // Геоэкологические исследования состояния окружающей среды. М ИМГРЭ, 2017. С 8-45.
206. Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза сульфидных месторождений. — М.: Недра, 1978.-229 с.
207. Яхонтова Л.К., Грубев А.П., Нестерович Л.Г. О механизме природного окисления халькопирита// Вестн. МГУ. Сер. геол. 1978. № 3. С. 66-71.
208. Яхонтова Л.К., Грубев А.П., Нестерович Л.Г. Механизм окисления пирита// Геол. рудн. месторожд. 1979. Т, 21, № 2. С. 63-68.
209. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. — 331 с.
210. Appelo C.A.J., Postma D Geochemistry, groundwater and pollution. Rotterdam: A.A. Balkema, 1994. 534 p.



211. Benner S.G., Hansel C.M., Wielinga R.W., Barber T.M., Fendorf S. Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 1705–1711.
212. Blowes D.W., Jambor J.L. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada // *Appl. Geochem.* - 1990. - Vol. 5. p. 327-346.
213. Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1991. — Vol. 55. p. 965-978.
214. Blowes D.W., Lortie L., Microbiological, Chemical, and Mineralogical Characterization of Kidd Creek Mine Tailings Impoundment, Timmins Area, Ontario // *Geochem. J.* - 1995. - Vol. 13. p. 13-31.
215. Borman R.S., Watson D.M. Chimecal processes in abounded sulfide tailings dumps and environmental implications for Norhearsten New Brunswick// *Can. Inst. Mining Metall. Bull.* 1976. Vol. 69. P. 86-96.
216. Bowel R.J., Bruce I. Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall//*Appl. Geochem.* 1995. № 10. P. 237 – 250.
217. Cooper D.C., Picardal F., Rivera J., Talbot C. Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens* // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 100–106.
218. Cooper D.C., Neal A., Kukkadapu R.K., Brewe D., Goby A.J. Picardal F. Effects of sediment iron mineral composition on microbially mediated changes in divalent metal speciation: importance of ferrihydrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. P. 1739–1754.
219. Coston J.A., Fuller C.C., Davis J.A. Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> adsorption by a natural aluminum and iron-bearing surface coating on an aquifer sand// *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. Vol. 59, issue 17. P. 3535-3547.
220. Eary L.E., Rai D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991. V. 55. P. 676–683.
221. Golden D.M. Water pollution arising from solid waste (coal, fly ash, slag) disposal, and measures to prevent water pollution // *Water Sci. & Technol.*, 1983, v.15, No 11, pp.1-10.
222. Hansel C.M., Benner S.G., Neiss J., Dohnalkova A., Kukkadapu R.K., Fendorf S. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. P. 2977–2992.
223. Hay R.L. Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks.- *Geol. Soc. America*, special paper 85. 1966.

224. Jackson B.P., Miller W.P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 1616–1622.
225. Jenne E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides// *Adv. Chem. Ser.* 1986. Vol. 73. P. 337 – 387.
226. Kosmulski M. Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model// *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1996. Vol. 117. P. 201 – 214.
227. Levchenko E., Spiridonov I., Klyucharev D.. Environmental pollution problems in the mining regions of Russia. В сборнике 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019) Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod, Russia. С 453-457
228. Mann A.W. Hydrogeochemistry and weathering on the Yidam Block, Western Australia - Ferrolysis and heavy metals in continental brines // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1983. - Vol. 43. p. 181-190.
229. Manning B.A., Goldberg S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. P. 121–131.
230. Martinez C.E., McBride M.B. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment // *Clays Clay Mineral.* 1998. V. 46. N 5. P. 537–545.
231. McSweeney, K., Madison, F.W., 1988. Formation of a cemented subsurface horizon in sulfidic minewaste. *J. Environ. Qual.* 17(2), 256–262.
232. Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S., Mills A.L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. Vol. 51. P. 1561 – 1571.
233. Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2039–2044.
234. Romkens P.F., Bril J., Salomons W. Interaction between Ca<sup>2+</sup> and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization // *Appl. Geochem.* 1996. Vol. 11 . P. 109 – 115.
235. Sheppard R.A. Zeolites in sedimentary deposits of the United States - a review. Molecular sieve zeolites - I, Washington, Amer. Chem. Soc. Advances in chem. ser. 101, 1971.

236. Wielinga B., Mizuba M.M., Hansel C.M., Fendorf S. Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reduction bacteria // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 522–527.

237. Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Fredrickson J.K., Gorby Y., Smith S.C. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB) // *Geomicrobiol. J.* 2002. V. 19. P. 179–207.