

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ НА ТЕРРИТОРИИ РАЗМЕЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМОДОБЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА ЗАБАЙКАЛЬЯ

© 2020 г. А. М. Плюснин^а, *, В. В. Дабаева^а, **, Д. И. Жамбалова^а,
Е. Г. Перязева^а, В. С. Ташлыков^а

^аГеологический институт СО РАН,
ул. Сахьяновой, ба, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: plusnin@ginst.ru

**e-mail: dv.viktoriya@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2018 г.

После доработки 19.11.2018 г.

Принята к публикации 18.02.2019 г.

В статье обсуждается взаимодействие в системе порода-вода в местах хранения отходов переработки вольфрамовых руд на примере Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов. Показано, что в поровых водах хвостохранилищ формируется кислая среда, в растворе накапливаются продукты разложения сульфидных минералов и горных пород. Установлено, что при длительном хранении в результате взаимодействия кислых растворов с вмещающими оруденение породами происходит обогащение вод тяжелыми редкоземельными элементами. Исследованы нейтрализующие свойства известняка. Показано, что редкие земли могут концентрироваться на продуктах взаимодействия кислых вод с известняком в аморфных и минеральных новообразованиях.

Ключевые слова: хвостохранилище, кислая среда, легкие и тяжелые редкоземельные элементы, взаимодействие кислых вод с известняком, минеральные образования

DOI: 10.31857/S0016752520060102

ВВЕДЕНИЕ

На территории разработки рудных месторождений основная масса извлеченных из недр пород складывается в виде твердых отходов. Эти горные породы предназначены для хранения на неопределенно долгое время, более того большая их часть уже никогда не будет востребована хозяйствующими субъектами. Но эти горные породы представляют собой не инертную массу, а активный компонент ландшафта, который оказывает влияние на окружающую территорию. Твердые отходы содержат в своем составе неустойчивые в приповерхностных условиях минералы. Многие компоненты, изначально находившиеся в твердом состоянии, в результате активизации процессов выветривания горных пород, растворяются и попадают в подземные и поверхностные воды, загрязняют почву, растительность, атмосферу окружающих территорий (Смирнова, Плюснин, 2013; Рыбникова, Рыбников, 2014; Бортникова и др., 2015). Образование поллютантов в сульфидсодержащих отвалах и загрязнение ими природы продолжается десятки и сотни лет (Shiguo et al., 2010). На территориях связанных с добычей вольфрама, усиливается миграция многих химиче-

ских элементов, включая редкоземельные, что связано с формированием кислой среды в отходах добычи и переработки этих руд. Среди загрязняющих веществ, мигрирующих в растворах, доминируют сульфат-ион, фторид-ион, марганец, железо, цинк, кадмий. Используемые технологии хранения отходов горнодобывающего производства не обеспечивают полной изоляции их от окружающей среды. Геохимические аномалии в грунтовых и поверхностных водах обнаруживаются на расстоянии в несколько километров от мест складирования (Бортникова и др., 2006; Юргенсон, 2008; Blowes, 1997; Lottermoser, 2007; Nordstrom, 2015). Растворенные компоненты, находящиеся в ореолах и потоках рассеяния, активно взаимодействуют с водовмещающими породами, поэтому их качественный и количественный состав меняется во времени, постепенно в них появляются компоненты, которых не было изначально в руде (Плюснин, Гунин, 2001; Плюснин, Гунин, Беломестнова, 2002). Ограничение миграции компонентов в техногенных потоках рассеяния может быть связано с изменением геохимических условий в местах хранения. В связи с этим в последнее время в научной литературе пристальное внима-

ние уделяется проблемам миграции компонентов внутри хранилищ производственных отходов (Абдрахманов, Ахметов, 2015; Табаксблат, 2010; Lottermose, 2010; Douglas et al., 2013; Dold, 2014).

В представленной статье изложены результаты изучения поведения редких земель в водных объектах на территории размещения отходов добычи и переработки вольфрамовых месторождений, которые длительное время разрабатывались в Забайкалье. На основании полученного экспериментального материала предлагаются возможные подходы по ограничению миграции токсичных компонентов и концентрированию ценных редких земель в продуктах взаимодействия кислых вод с известняком.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследования предполагала полевые и лабораторные экспериментальные работы. При проведении полевых работ обследовались места хранения вскрышных пород, хвостохранилища, штольневые воды, техногенные водоемы, поверхностные водотоки. В хвостохранилище выделялись участки с наиболее кислой средой в водных вытяжках, где исследовался минеральный, геохимический состав песков, химический состав поровых вод, отбирались объемные пробы песка для проведения лабораторных экспериментов.

Лабораторные эксперименты проводились на специально созданной установке, которая представляет собой емкость объемом 12 л с отверстием и патрубком в нижней части (рис. 1). На патрубок крепится трубка с внутренним диаметром 12 мм. Трубка собирается из отдельных звеньев длиной 20 см. В емкость помещался песок из хвостохранилища. В трубке размещались нейтрализующий реагент и адсорбенты для концентрирования химических элементов из раствора. Емкость и трубка были разделены стекловатой, которая препятствовала перемещению твердого материала током воды из емкости в трубку.

При проведении экспериментов дистиллированная вода распылялась на поверхность песка порциями по 100 мл. Вода просачивалась через всю толщу песка и растворяла подготовленные к миграции химические элементы и соединения. Через отверстие в дне сосуда с песком раствор попадал в трубку, где растворенные вещества реагировали с реагентом и адсорбентами. Прошедшая через трубку вода собиралась для проведения анализа. После завершения эксперимента вещество, находящееся в трубках, извлекалось и анализировалось на содержание макро- и микрокомпонентов, проводился рентгенофазовый анализ, исследовались новообразования на электронном микроскопе.

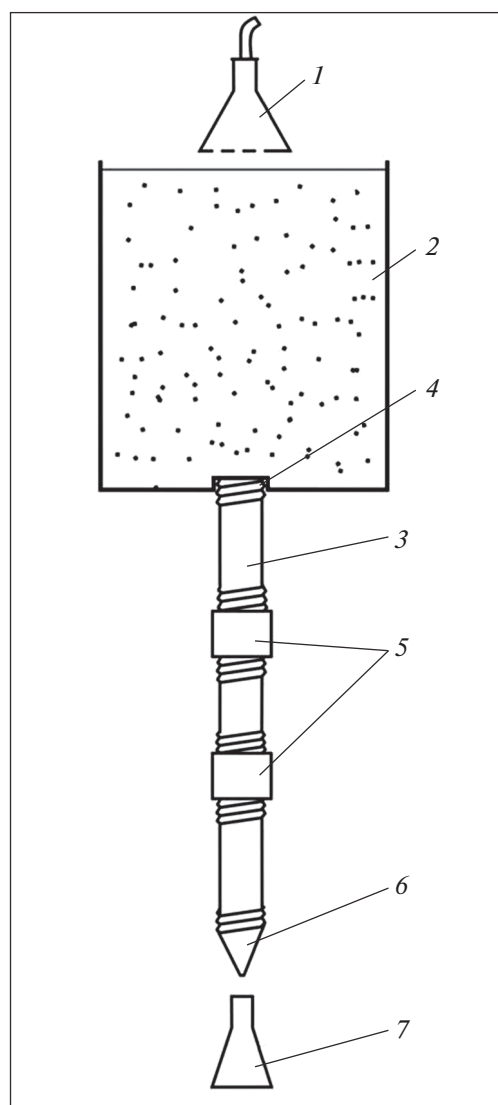


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – распылитель дистиллированной воды; 2 – емкость объемом 12 л, где помещается песок; 3 – звено трубки, где размещается реагент; 4 – резьбовое крепление трубки с емкостью; 5 – соединительная муфта; 6 – накопитель; 7 – принимающий сосуд.

Анализ макрокомпонентного состава проб воды проводился методами мокрой химии по сертифицированным методикам. Определение элементного состава вод на микрокомпоненты выполнялось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе “Элемент-XR” в центре коллективного пользования ГИН СО РАН. Содержание микроэлементов в твердой фазе определялось методом атомной абсорбции на приборе PinAAcle 900F (PerkinElmer) и методом ИСП АС на приборе OPTIMA 2000 DV. При проведении анализа и определении метрологических характеристик результатов руководствовались отраслевой методикой III категории

точности (Методика № 480-Х), разработанной Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья “ВИМС” и утвержденной Научным советом по аналитическим методам в 2002 году (актуализирована в 2010 г.).

Исследования минерального состава исходных песков, известняка и новообразований, сформировавшихся при взаимодействии кислых вод с известняком, выполнены на электронном сканирующем микроскопе LEO-1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350. Образцы были смонтированы на двухстороннем скотче на стеклянной подложке для исследования в режиме VP вакуумной системы микроскопа. Ошибка анализа на сумму составляла 2–4 мас. %. Полученные аналитических данные, получены с учетом поправок на матричные эффекты и позволили рассчитывать спектральный фон, в том числе и при анализе образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы (Канакин, 2013). Отобранные образцы известняка после обработки его кислотными растворами исследовались с помощью рентгенофазового анализа. Прибор оснащен позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1. Программная обработка дифрактограмм и наличие банка данных ICDD позволяют идентифицировать до 150000 известных неорганических и органических веществ и определять до 10 составляющих компонентов в смеси. Предел обнаружения равен 1% по массе.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полевые исследования проводились в пределах природно-техногенных систем сформировавшихся при разработке месторождений. Природно-техногенная система Джидинского ГОКа располагается в бассейне рек Модонкуль и Мергеншено, правых притоков реки Джиды (рис. 2). Здесь с 1938 по 1997 год Джидинским ГОКом отрабатывались Инкурское, Холтосонское вольфрамовые и Первомайское молибденовое месторождения. Рудная минерализация месторождений связывается с юрской полифазной гуджирской интрузией, представленной на поверхности многочисленными дайками кислого состава, и первомайским штоком гранит-порфиров.

Сформировавшаяся природно-техногенная система занимает площадь более 100 км². В нее входят отвалы вскрышных пород; хвосты переработки руд; территория обогатительной фабрики; разведочные штольни, из которых изливаются рудничные воды; территория, занятая аварийными сбросами с фабрики и из хвостохранилища. Основная масса твердых отходов переработки (около 40 млн т) складирована в хвостохранилище намывного типа, которое расположено в долине рч. Барун-Нарын. Хвостохранилище экс-

плуатируется с 1958 года. За прошедший период времени произошло значительное разложение рудной минерализации, оставшейся после переработки руды. В поровых водах, заключенных в песках хвостохранилища, сформировалась агрессивная кислая среда, в растворе накопились различные химические элементы. В местах испарительного концентрирования и при смешивании подземных вод с поверхностными происходит отложение гидрогенных минералов, среди них наиболее часто встречающиеся госларит, мелантерит, цинкмелантерит (Смирнова и др., 2013). Под дамбой ограждающей Барун-Нарынское хвостохранилище на протяжении более десяти метров в русле ручья Инкур на аллювии отлагаются водные алюмофториды, они образуют слой в несколько миллиметров на поверхности гальки и валунов. Эти новообразования диагностированы как ортосиликат-фторид кальция и алюминия. В этом же материале рентгено-структурным анализом установлены магнезиокопиапит, гипс.

Отходы добычи складированы в приводораздельной части водосбора рек Мыргеншено, Модонкуль. Они представлены крупноглыбовым материалом с вкраплениями пирита, флюорита и др. рудных минералов. В условиях Забайкалья в летний период в межглыбовом пространстве происходит конденсация влаги. Конденсационные воды и атмосферные осадки взаимодействуют с рудной минерализацией и формируют поверхностный и подрусловой химический сток в ручьях, впадающих в выше названные реки.

Нами изучен химический состав поверхностных и подземных вод в пределах рассматриваемой природно-техногенной системы (табл. 1).

Из представленных результатов анализа можно заключить, что в этой природно-техногенной системе происходит интенсивная миграция многих компонентов, в результате этого минерализация поверхностных вод достигает сотен миллиграмм на литр. Значительную минерализацию имеют грунтовые воды на правом берегу р. Модонкуль, которые испытывают влияние отходов переработки руд. Подземные воды в горных выработках и в хвостохранилище имеют минерализацию более 1 г/л. Основной вклад в общую минерализацию поверхностных и подземных вод дают продукты окислительного разложения сульфидов и других рудных минералов. Среди макрокомпонентов высокими концентрациями выделяются сульфат- и фторид- ионы. Во всех типах вод обнаруживаются очень высокие содержания железа и марганца. Среди других тяжелых металлов высокие концентрации характерны для цинка и меди. Наиболее высокая минерализация вод и концентрация микроэлементов установлена в поровых водах хвостохранилища.

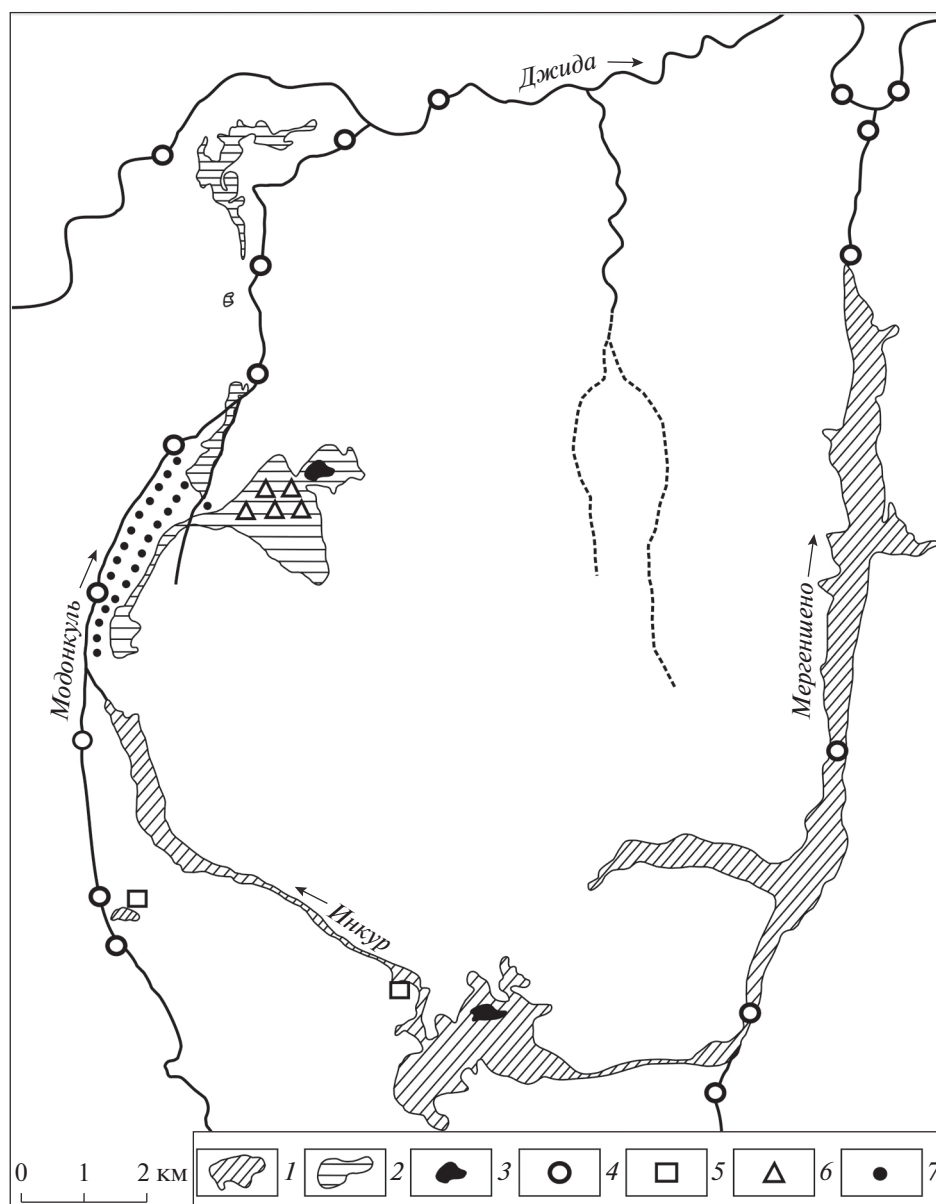


Рис. 2. Схема размещения природно-техногенной системы Джидинского ГОКа. Условные обозначения: 1 – место размещения отходов добычи руд, 2 – места размещения отходов переработки, 3 – техногенные водоемы, 4 – точки опробования поверхностных вод, 5 – точки опробования рудничных вод, 6 – точки опробования поровых вод, 7 – места опробования грунтовых вод.

Бом-Горхонская природно-техногенная система расположена в верховье ручьев Зун-Тигня и Бом-Горхон, левых притоков реки Хилок. Вольфрамное оруденение этого месторождения связано с кварцевыми жилами, сопровождающимися зонами грейзенизации. Добыча руды ведется с 1980 г карьером и штольнями. Для переработки руды применяется флотационно-гравитационная технология с получением вольфрамитового и сульфидного концентратов. Хвосты переработки размещаются в долинах ручьев Бом-Горхон и Зун-Тигня, где складировано несколько сот тысяч тонн

песков и, ведется их вторичная переработка (рис. 3). Для промывки песков создана система отстойников, которые различаются длительностью использования и хранения промывных вод. Наиболее длительным хранением характеризуются пески в долине реки Зун-Тигня, которые здесь находятся более 30 лет. Техногенные водоемы, расположенные среди песков, используются для промывки при вторичной переработке хвостов.

Из результатов анализа вод представленных в таблице 2, видно, что водоемы, расположенные на территории размещения объектов природно-

Таблица 1. Химический состав подземных и поверхностных вод Джидинской природно-техногенной системы

Химический параметр	Рудничные воды, 2	Поровые воды в хранилище хвостов, 5	Грунтовые воды, 13	Реки		
				Модонкуль, 7	Мыргеншено, 5	Джида, 4
TDS, ppm	<u>1808–1984</u> 1896	<u>2632–3532</u> 3320	<u>296–1508</u> 871	<u>179–854</u> 458	<u>278–831</u> 551	<u>308–352</u> 334
pH	<u>4.42–4.88</u> 4.6	<u>1.8–3.4</u> 2.5	<u>5.89–7.75</u> 6.88	<u>6.47–7.63</u> 7.3	<u>7.02–7.95</u> 7.59	<u>7.08–7.81</u> 7.5
Na, мг/л	<u>64.7–73</u> 68.9	<u>367.8–405.1</u> 386.5	<u>5.31–133</u> 69.2	<u>6.26–92.41</u> 44.2	<u>23.7–98.5</u> 65.1	<u>12.8–32.4</u> 18.6
Ca, мг/л	<u>83.2–110</u> 96.6	<u>300.6–420.8</u> 360.7	<u>8–184</u> 96	<u>20.0–126.2</u> 61.2	<u>36.1–79.2</u> 60.6	<u>34.1–56.1</u> 48.6
Mg, мг/л	<u>273.6–297.9</u> 285.8	<u>39.5–85.1</u> 62.3	<u>17–73</u> 45	<u>7.3–45.6</u> 22.6	<u>11.5–32.8</u> 21.7	<u>12.7–19.5</u> 15.8
SO ₄ , мг/л	<u>1213–1410</u> 1312	<u>1575–2110</u> 2005	<u>62–944</u> 370	<u>16–375</u> 180	<u>28–278</u> 151	<u>24–73</u> 57
HCO ₃ , мг/л	<u>6–30.5</u> 18	—	<u>45.7–34</u> 89.9	<u>79.3–176.9</u> 128.1	<u>158.6–234.9</u> 196.8	<u>155.6–167.8</u> 161.7
Cl, мг/л	<u>7–19.9</u> 13.5	<u>9.2–11.7</u> 10.4	<u>10.2–38.6</u> 24.5	<u>4.2–17.3</u> 10.8	<u>5.6–9.2</u> 7.4	<u>6–7.8</u> 6.9
F, мг/л	<u>50.7–63.6</u> 57.1	<u>20.4–26.2</u> 23.5	<u>9.6–91.1</u> 43.9	<u>2.69–65.2</u> 20.9	<u>7.13–55.8</u> 31.9	<u>4.85–20.8</u> 9.14
Mn, мкг/л	<u>27000–41065</u> 34032	<u>141 – 3502</u> 1357	<u>318–27420</u> 8591	<u>16.4–278</u> 147.2	<u>5.8–307</u> 156.4	<u>0.6–73.1</u> 73.7
Fe, мкг/л	<u>33–324</u> 179	<u>1571–160502</u> 77020	<u>3–7790</u> 1183	<u>2.2–118</u> 60.1	<u>2.8–10.3</u> 6.6	<u>4.1–7.0</u> 5.6
Co, мкг/л	<u>523–720</u> 621	<u>8–429</u> 178	<u>2–144</u> 26.3	<u>0.5–1</u> 0.8	<u>1–6.0</u> 3.5	<u>0.5–1</u> 0.8
Ni, мкг/л	<u>347–893</u> 620	<u>14–332</u> 139	<u>2–83.7</u> 20.6	<u>5.8–14.9</u> 10.4	<u>1–10.6</u> 5.8	<u>0.5–1</u> 0.8
Cu, мкг/л	<u>5830–7680</u> 6755	<u>50–2321</u> 896	<u>1–20.3</u> 5.3	<u>4–11.2</u> 7.6	<u>6.6–12.6</u> 9.6	<u>2.3–6.1</u> 4.2
Zn, мкг/л	<u>18480–27410</u> 22945	<u>694–11127</u> 4799	<u>2–164</u> 44.9	<u>34–2355</u> 1194.5	<u>15.3–230</u> 122.7	<u>8.8–19.3</u> 28.1
Cd, мкг/л	<u>244–470</u> 357	<u>5–133</u> 59	<u>0.5–32.0</u> 4.1	<u>5.2–12.8</u> 9	<u>0.3–2.1</u> 1.2	<u>0.3–0.5</u> 0.4

Примечания. В числителе приведены минимальные-максимальные значения, в знаменателе — среднее.

техногенной системы характеризуются значительной минерализацией. Наибольшая минерализация вод установлена для отстойников расположенных в долине реки Зун-Тигня. Все опробованные воды характеризуются кислой реакцией среды. Из анионов в водах доминирует сульфат, который поступает в воды в результате окисления сульфидных минералов. Во всех типах вод обнаруживаются повышенные содержания фтора. В рас-

творах присутствуют очень высокие концентрации алюминия, цинка, марганца, железа. Наиболее высокие концентрации этих элементов установлены в отстойниках, расположенных в долине реки Зун-Тигня. Среди других микроэлементов высокая концентрация в водах характерна для стронция, лития, кадмия, меди. Напротив, вольфрам и молибден, те элементы, которые входят в состав руд этого месторождения, присутствуют в техно-

Таблица 2. Химический состав поверхностных и подземных вод Бом-Горхонской природно-техногенной системы

Химический параметр	Рудничные воды, 5	Отстойники в долине рч. Бом-Горхон, 3	Отстойники в долине р. Зун-Тигня, 4
TDS, ppm	<u>407.5–913.3</u> 627.2	<u>1192.1–1348.9</u> 1253.5	<u>2966.9–3852.2</u> 3432.4
pH	<u>5.91–6.73</u> 6.33	<u>5.89–7.4</u> 6.44	<u>2.96–3.5</u> 3.19
Na, мг/л	<u>9.3–13.7</u> 11.5	<u>15–18.5</u> 16.8	<u>7.6–17.3</u> 12.5
Ca, мг/л	<u>90–178</u> 134	<u>17.2–29.6</u> 23.4	<u>22.6–44.1</u> 66.7
Mg, мг/л	<u>17.2–21.7</u> 19.45	<u>24–44.7</u> 34.4	<u>44.7–92.3</u> 68.5
SO ₄ , мг/л	<u>149.8–501.3</u> 306.9	<u>746.2–830.2</u> 774.5	<u>2111.5–2728.9</u> 2432.5
HCO ₃ , мг/л	<u>61.02–73.23</u> 67.1	<u>57.97–97.63</u> 77.8	<u>24.41–64.1</u> 44.3
Cl, мг/л	<u>9.57–12.41</u> 21.98	<u>11.7–12.1</u> 11.9	<u>11.35–11.7</u> 11.5
F, мг/л	<u>6.42–11.18</u> 8.83	<u>4.86–8.3</u> 6.9	<u>8.29–11.74</u> 9.66
Be, мкг/л	<u>1.88–27.22</u> 13.63	<u>0.36–5.31</u> 3.19	<u>21.39–66.71</u> 42.91
Mn, мкг/л	<u>639.21–5711.67</u> 2956.49	<u>5657.22–10609.12</u> 7829.89	<u>14649.7–53609.75</u> 34894.93
Fe, мкг/л	<u>9.82–35.21</u> 17.82	<u>16.41–65.5</u> 34.02	<u>1604.37–23969.7</u> 10059.93
Co, мкг/л	<u>2.19–13.36</u> 7.16	<u>3.65–19.69</u> 12.17	<u>97.11–343.51</u> 215.51
Ni, мкг/л	<u>3.08–19.27</u> 13.84	<u>21.61–30.41</u> 26.69	<u>79.54–243.17</u> 171.06
Cu, мкг/л	<u>13.23–67.38</u> 38.22	<u>5.84–10.02</u> 7.93	<u>173.34–507.86</u> 350.12
Zn, мкг/л	<u>1166.9–16371.9</u> 5942.2	<u>730.3–6403.2</u> 4013.4	<u>39969.9–74529.2</u> 55119.6
Cd, мкг/л	<u>19.6–341.7</u> 174.6	<u>9.39–178.9</u> 105.5	<u>441.4–780.5</u> 564.2
Pb, мкг/л	<u>0.33–1.44</u> 0.72	<u>0.69–0.99</u> 0.79	<u>0.95–5.01</u> 3.03
As, мкг/л	<u>0.05–0.1</u> 0.07	<u>0.1–1.9</u> 0.7	<u>0.03–0.2</u> 0.09
U, мкг/л	<u>3.2–204.1</u> 53.1	<u>0.8–4.2</u> 2.2	<u>50.2–89.6</u> 75.7
Mo, мкг/л	<u>0.5–12.4</u> 3.8	<u>2.2–3.2</u> 2.7	<u>0.2–1.3</u> 0.9

Таблица 2. Окончание

Химический параметр	Рудничные воды, 5	Отстойники в долине рч. Бом-Горхон, 3	Отстойники в долине р. Зун-Тигня, 4
W, мкг/л	$\frac{0.1-3.28}{0.88}$	$\frac{0.46-1.18}{0.88}$	$\frac{0.02-0.1}{0.05}$
Al, мкг/л	$\frac{176.3-10385.3}{5152.4}$	$\frac{82.6-2154.6}{1166.0}$	$\frac{95185.8-207794.8}{150674.5}$
Li, мкг/л	$\frac{65.24-166.18}{120.55}$	$\frac{88.72-159.18}{120.69}$	$\frac{426.6-1034.96}{722.69}$
Sr, мкг/л	$\frac{509.13-1221.87}{896.45}$	$\frac{1068.23-1676.34}{1411.07}$	$\frac{730.17-2413.44}{1619.78}$

генных водоемах в небольших количествах. Их содержание падает с ростом минерализации вод, так как они не устойчивы в растворе в кислой среде.

Из представленного материала можно заключить, что при длительном хранении отходов пере-

работки вольфрамовых руд, в результате активного взаимодействия кислых вод с горными породами, происходит насыщение растворов различными химическими элементами. Качественный и количественный состав компонентов растворов формиру-

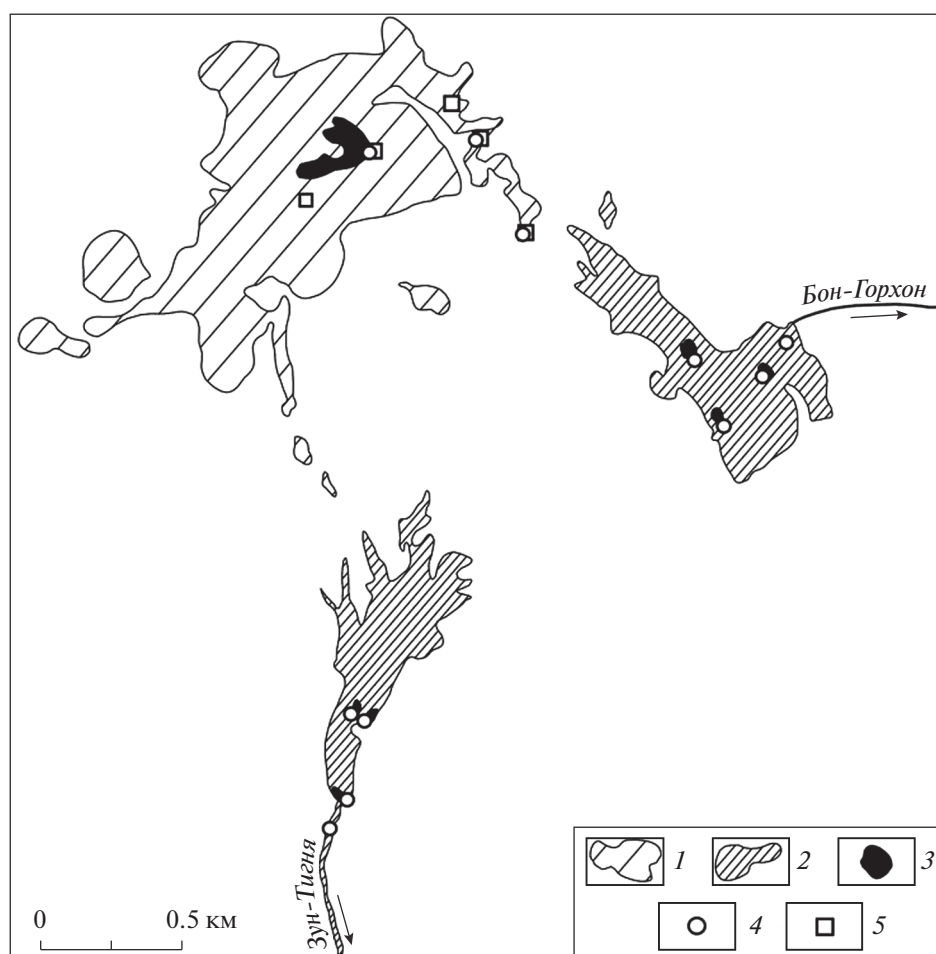


Рис. 3. Схема размещения Бом-Горхонской природно-техногенной системы. Условные обозначения: 1 – места размещения отходов добычи руд, 2 – места складирования отходов переработки, 3 – техногенные водоемы, 4 – точки опробования поверхностных вод, 5 – точки опробования рудничных вод в карьерах, штольнях.

Таблица 3. Средние содержания редкоземельных элементов в поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов, определенные методом водной вытяжки, мкг/л

Элемент	Хвостохранилище Джидинского ГОКа, 6 проб	Хвостохранилище Бом-Горхонского ГОКа, 5 проб
La	158	742
Ce	477	1665
Pr	74.5	176
Nd	394	661
Sm	132	139
Eu	31.6	21
Gd	125	69
Tb	19.5	11
Dy	125	50
Ho	32.1	10
Er	70.8	29
Tm	11.2	4
Yb	72.4	25
Lu	9.74	3
Y	692	333
Σ TR	2280	3938
$\frac{Ce}{Y}$	0.7	5
$\frac{\sum La + Ce}{\sum Y + Yb}$	0.8	6.7

ются при окислении рассеянной сульфидной минерализации, разложения руды и разрушении рудовмещающих пород. В результате интенсивного взаимодействия кислых вод с породами достигается равновесие относительно ряда экзогенных минералов. В хвостохранилищах обнаруживается гипс, водные сульфаты цинка с разным количеством кристаллогидратной воды. В окрестностях хвостохранилищ, расположенных в долине р. Зун-Тигня, которые характеризуются наиболее кислыми водами, обнаружены минералы вилкоксит $MgAl[F(SO_4)_2] \cdot 18H_2O$ и галотрихит $FeAl_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$ (Смирнова и др., 2013).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОТХОДАХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД

Для хранения песков на рассматриваемых предприятиях используются хвостохранилища намывного типа. Отходы обогащательного производства перемещаются по пульпопроводам и складываются в виде водной суспензии. Избы-

точная вода постепенно удаляется за пределы хвостохранилищ в результате фильтрации через ограждающую дамбу и испарения. Но песчаная масса повсеместно находится во влажном состоянии, так как пески не изолированы от атмосферных осадков. В толще песков, поступающая влага, перемещается по сложной траектории по напластованиям хорошо проницаемых отложений, которые сформировались при заполнении хвостохранилищ пульпой. На своем пути вода интенсивно взаимодействует с остаточной рудной минерализацией и рудовмещающими породами, так как они издроблены до размерности 0.5–1 мм. В результате этого в поровых водах хвостохранилищ накопились продукты разложения сульфидов и горных пород, установилась кислая среда.

Несмотря на применение общей технологии хранения отходов на рассматриваемых горно-добывающих предприятиях наблюдаются различия в химическом составе подземных и поверхностных вод, что связано с особенностями геохимического состава перерабатываемых руд и степенью взаимодействия воды с горными породами.

Влияние особенностей геохимического состава руд

При хранении отходов добычи и переработки вольфрамовых руд в водную миграцию, наряду с другими компонентами, вовлекаются редкоземельные элементы, для которых оказываются благоприятными кислотно-основные условия складывающиеся при окислении остаточной сульфидной минерализации. Основополагающую роль на степень концентрирования редких земель в растворе оказывает влияние их изначальное содержание в горных породах.

Методом водной вытяжки нами определены содержания редкоземельных элементов в поровых водах хвостохранилищ обоих ГОКов (табл. 3).

Сумма редких земель в исследованных водах достигает миллиграммовых значений. Наблюдаются различия в соотношении легких и тяжелых редких земель. Для поровых вод хвостов переработки Джидинского ГОКа наблюдается увеличение доли иттрия и тяжелых редких земель, особенно, диспрозия, эрбия и иттербия. Для поровых вод хвостохранилища Бом-Горхонского ГОКа наблюдается повышенная доля легких редких земель — церия, празеодима, неодима и самария. В поровых водах обоих исследованных хвостохранилищ наблюдаются относительно пониженные содержания европия.

Из опубликованной литературы известно, что в пределах гидротермальных сульфидных месторождений редкоземельная минерализация связана с кислыми интрузивными породами (Крайнов, 1973). Основным концентратором редкоземельных элементов на вольфрамовых месторождениях

является минерал моноцит и в меньшей степени ксенотим (Дистлер, 1967). Кроме того редкоземельные элементы ассоциируются с флюоритом, галенитом, пиритом, молибденитом, вольфрамитом. Суммарное содержание редких земель в вольфрамите из грейзенизированных гранитов, к примеру, на Спокойнинском вольфрамовом месторождении, составляет 180–200 г/т, из кварц-мусковит-альбитовых стяжений — 290–309 г/т (Попова и др., 2017; Yurgenson et al., 2017). Формирование вольфрамовых месторождений происходит в несколько стадий, гидротермальные растворы на разных стадиях формирования оруденения имеют различный pH среды (Матвеева и др., 2002). И это сказывается на количественном и качественном составе переносимого рудного вещества. Грейзенизация, связанная с потоком кислых флюидов, характеризуется низким содержанием в моноците, флюорите, вольфрамите легких лантаноидов, а при формировании кварц-мусковит-альбитовых стяжений из щелочных растворов их доля существенно возрастает (Попова и др., 2017).

При разработке Джидинских месторождений руда добывалась не только из кварцевых жил, но и из грейзенизированных пород. На Бом-Горхонском месторождении разрабатываются в основном кварцевые жилы. Поэтому-то и мы наблюдаем неоднородный спектр распределения редких земель в растворе хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов.

Влияние степени взаимодействия воды с горной породой

Жидкие отходы добычи в рассматриваемых природно-техногенных системах представлены рудничными водами, которые накапливаются в горных выработках за счет фильтрации атмосферных осадков через рудную залежь. Жидкие отходы переработки руд представлены промывными водами от фабрик, которые хранятся в отстойниках. Нами установлено, что имеются существенные различия в химическом составе рудничных вод и вод отстойников (табл. 1, 2). В частности, рудничные воды имеют слабо кислую реакцию (pH 5.91–6.73), общая минерализация 407–913 мг/л, содержание фторида до 11.1 мг/л, из микроэлементов наиболее высокую концентрацию имеет цинк и марганец, содержание которых достигает 16.3 и 5.7 мг/л соответственно. В отстойниках же вода значительно более кислая (pH 2.96–3.5), общая минерализация достигает 3.8 г/л, обнаружены очень высокие содержания тяжелых металлов: цинка — до 74.5 мг/л, марганца — 53.6 мг/л, железа — 23.9 мг/л. Нам представляется, что установленные различия связаны со степенью взаимодействия воды с горными породами.

Химический состав рудничных вод формируется за счет растворения продуктов выветривания рудной минерализации. Эти воды попадают в горные выработки по проницаемым для воды разрывным нарушениям. Степень взаимодействия их с вмещающими рудную минерализацию породами минимальная, так как поверхность разрывных нарушений и дном карьеров. Другое дело — отстойники промывных вод. В них хранятся воды, которые прошли стадию промывки песков. Пески издроблены до размерности 0.5–2.0 мм, поэтому поверхность взаимодействия с водой значительно больше и степень взаимодействия этих вод с породами выше, чем у рудничных вод. Как нами было показано ранее, при взаимодействии воды с длительно хранящимися хвостами переработки руд, ее закисление происходит очень быстро, в течение нескольких минут (Плюснин и др., 2014). Поэтому при вторичной переработке руд с песками взаимодействуют уже кислые воды. В кислой среде интенсивно разлагается флюорит, поэтому содержание фторида достигает 6.42–11.74 мг/л. Одновременно растет в растворе концентрация кальция, магния и особенно резко алюминия.

Рассмотрим поведение редкоземельных элементов на примере Бом-Горхонского вольфрамового месторождения. Содержание лантаноидов в рудничных водах составляет только 24 мкг/л, в отстойниках, расположенных в бассейне р. Бом-Горхон их концентрация уже достигает 77 мкг/л, а в долине р. Зун-Тигня их суммарное содержание составляет 467 мкг/л. Таким образом, наиболее высокие концентрации редкоземельных элементов выявлены в техногенных водоемах, которые длительное время использовались для вторичной переработки песков. На графиках (рис. 4) представлено распределение лантаноидов в рудничных водах и в отстойниках расположенных в бассейне реки Зун-Тигня, нормированных по отношению к содержанию редкоземельных элементов в озере Байкал. Для получения отношений был использован стандарт Байкальской глубинной воды BW 13, содержания в этом стандарте могут рассматриваться как фоновые для рассматриваемого региона. Из графиков видно, что в рудничных водах наблюдается увеличение концентрации редкоземельных элементов по отношению к фоновым концентрациям в десятки и сотни раз, а в отходах переработки руд в тысячи раз.

На представленных графиках наблюдаются не только различия в концентрации, но также и в соотношении легких и тяжелых лантаноидов. Это, на наш взгляд, связано с тем, что в рудничные воды лантаноиды поступают, преимущественно, при окислительном разложении сульфидной минерализации. А в воды, заключенные в хвостохранилищах, лантаноиды поступают не только из сульфидной минерализации, но и при взаимо-

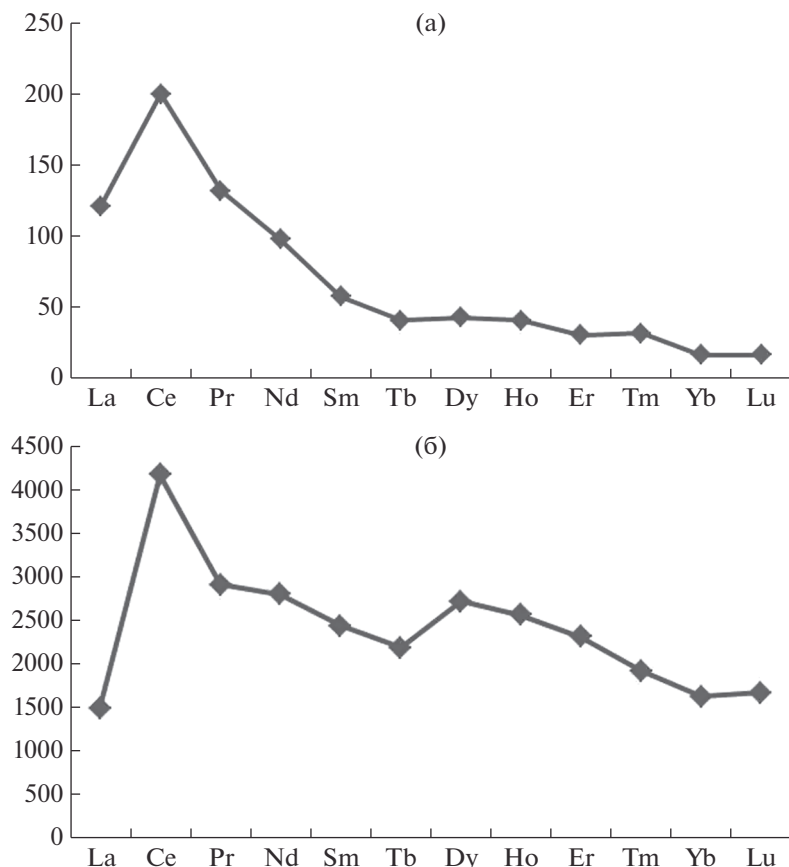


Рис. 4. Распределение концентрации лантаноидов в рудничных водах (а) и в отстойниках, вода которых использовалась для вторичной переработки песков (б), нормированных по содержанию их в озере Байкал.

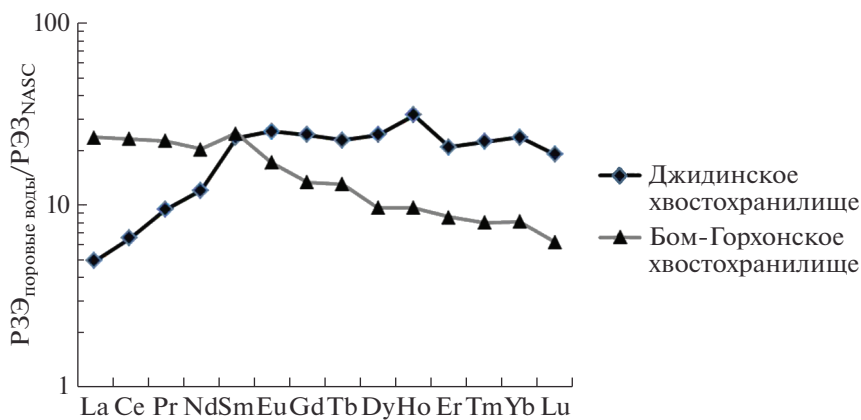


Рис. 5. Содержание редкоземельных элементов в поровых водах, нормированных по отношению к содержаниям в северо-американском сланце (NASC).

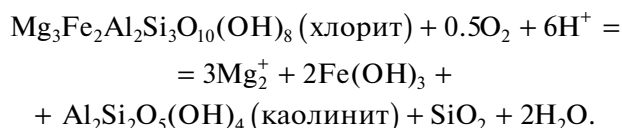
действию кислых вод с породообразующими минералами. В результате этого содержание диспрозия, гольмия, эрбия становится сопоставимым с концентрацией празеодима, неодима. В то время как в рудничных водах содержание этих легких редкоземельных элементов (Pr, Nd) выше в 2–2.5 раза. Таким образом, при длительном хранении в рас-

творе в большей мере накапливаются тяжелые редкоземельные элементы.

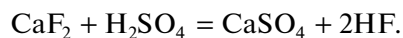
Сравним распределение тяжелых и легких редкоземельных элементов в поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов (рис. 5).

Из графиков, представленных на рис. 5 мы видим, что в Джидинском хвостохранилище наблюдается обогащение поровых вод тяжелыми редкоземельными элементами, а на Бом-Горхонском легкими. Вероятно на полученное соотношение, оказывает влияние не только природное распределение редкоземельных элементов, но и степень взаимодействия воды с горными породами. Джидинское хвостохранилище имеет более длительную историю существования, поэтому под воздействием кислых растворов из вмещающих пород здесь выщелочено и накоплено в растворе больше тяжелых редкоземельных элементов. В хвостохранилище Бом-Горхонского ГОКа мы также наблюдаем относительное возрастание доли тяжелых редких земель при длительном хранении. Установленная закономерность накопления тяжелых редкоземельных элементов в растворе при возрастании степени взаимодействия воды с горными породами возможно имеет глобальный характер. Такое же перераспределение содержания редкоземельных элементов отмечено в содовых озерах Забайкалья, где отмечается корреляция возрастания доли тяжелых редких земель с ростом минерализации (Борзенко, 2017). А, известно, что образование соды является показателем большой величины степени взаимодействия в системе вода–порода (Шварцев, 1998; Шварцев и др., 2014).

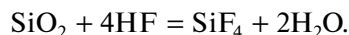
Основная масса редкоземельных элементов при длительном хранении хвостов переработки руд, поступает в раствор из горных пород гранитного облика, которые являются вмещающими для вольфрамового оруденения. Эти породы интенсивно разлагаются в кислой среде, сформировавшейся под воздействием окисления сульфидных минералов. Например, хлорит разлагается с образованием каолинита, гидрооксидов железа. При этом первоначально в растворе обнаруживаются высокие содержания кремниевой кислоты, алюминия, железа, магния:



Образующаяся при окислении пирита серная кислота активно взаимодействует с флюоритом:



В результате его разложения в раствор также попадают редкоземельные элементы. Образовавшаяся плавиковая кислота активно взаимодействует с кварцевым песком, в результате чего образуется тетрафторид кремния:



А находящиеся в кварце редкоземельные элементы при его разрушении также переходят в раствор.

В целом все протекающие в толще песков процессы кислотного разложения эндогенных минералов пород, вмещающих оруденение, приводят к высвобождению редкоземельных элементов и накоплению их в растворах. Зафиксированный нами европейский минимум в техногенных растворах, как в Джидинской, так и в Бом-Горхонской природно-техногенных системах подтверждает, что редкоземельные элементы поступают из гранитов, кристаллизующихся в близповерхностных условиях.

ПОВЕДЕНИЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ

На территории природно-техногенной системы месторождения Бом-Горхон проведен полупромышленный эксперимент по нейтрализации кислых вод. Способ нейтрализации заключался в использовании нейтрализующего карбонат содержащего материала в виде крупных глыб размером до 0.3–0.8 м. Они помещались в отстойник, расположенный в долине реки Зун-Тигня на 3 месяца. Заключенная в отстойнике вода имела рН 2.96. При контакте с карбонатом кальция кислые воды активно взаимодействуют с веществом на поверхности и частично нейтрализуются. При этом на поверхности карбоната кальция высаживается гипс, который в дальнейшем препятствует проникновению воды к кальциту, в силу чего процесс нейтрализации растворов замедляется.

Видимым глазом изменениям подвергся слой известняка 2–3 см. Нами были отобраны образцы карбонатной породы, которая прореагировала с кислыми водами прудов-отстойников. В каждой глыбе пробы отбирались в измененной и неизменной части. При отборе проб измененная часть известняка нами фиксировалась по коричневому цвету каймы, связанной с отложениями железа. Результаты представлены в табл. 4. Каждая глыба имеет свой порядковый номер. Порода, с индексом “Н” — неизменная, в то время, как порода, с индексом “И” — измененная, т.е. та, которая реагировала с водами прудов-отстойников.

Приведенные в табл. 4 результаты анализа показывают, что химические преобразования известняка захватывают значительно большую его массу, чем воспринимаемые на глаз изменения. В пробах 2 и 3 в глубинных слоях обнаруживаются высокие содержания всех определенных нами химических элементов. А химически неизменной части известняка соответствуют анализы, приведенные только для пробы БГ1Н. Все остальные пробы характеризуют преобразованный в разной степени кислыми растворами известняк.

Таблица 4. Химический состав известняка, используемого в экспериментах по нейтрализации воды отстойника с данными по содержанию лантаноидов и иттрия

Компонент	БГ1Н	БГ1И	БГ1И/БГ1Н	БГ2Н	БГ2И	БГ2И/БГ2Н	БГ3Н	БГ3И	БГ3И/БГ3Н
%									
SiO ₂	0.50	8.80	17.6	5.10	15.90	3.1	27.60	42.10	1.5
TiO ₂	0.04	0.10	2.5	0.09	0.12	1.3	0.35	0.55	1.5
Al ₂ O ₃	0.18	4.83	26.8	2.67	6.87	2.57	5.90	8.60	1.4
Fe ₂ O ₃	0.75	12.72	16.9	7.91	7.21	0.90	3.36	3.74	1.1
FeO	<0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	—	0.35	0.43	1.2
MnO	0.03	0.28	9.3	0.13	0.29	2.2	0.11	0.13	1.2
MgO	4.70	2.71	0.6	4.36	3.56	0.8	1.97	2.80	1.4
CaO	64.60	31.06	0.5	40.72	26.80	0.6	30.80	17.73	0.6
Na ₂ O	<0.01	0.21	42.0	0.13	0.73	5.6	0.99	1.50	1.5
K ₂ O	0.05	0.65	13.0	0.30	0.99	3.3	1.88	2.61	1.4
P ₂ O ₅	0.02	0.09	4.5	0.08	0.10	1.2	0.11	0.16	1.4
п.п.п	29.14	22.52	0.8	26.32	19.96	0.7	22.46	14.87	0.7
Сумма	100.01	83.97	0.8	87.81	82.53	0.9	95.88	95.22	1.0
S	0.32	5.32	16.6	4.38	6.08	1.4	0.91	0.96	1.1
SO ₃	0.81	13.31	16.4	10.96	15.19	1.4	2.28	2.4	1.0
F	0.05	2.06	41.2	0.63	1.61	2.5	0.23	0.26	1.1
Fe ₂ O ₃	0.75	12.72	16.9	7.91	7.21	0.9	3.75	4.22	1.1
г/т									
La	3.3	94	28.5	40	94	2.35	26.0	34.7	1.3
Ce	6.0	190	31.7	85	200	2.3	48.3	66	1.4
Pr	<2	16.0	16	6.6	15.5	2.3	4.2	5.4	1.3
Nd	2.4	62.0	25.8	27.5	63.0	2.3	17.5	25.4	1.4
Sm	<1	11.4	22.8	5.1	11.5	2.2	3.0	4.6	1.5
Eu	0.12	1.86	15.5	0.87	1.95	2.2	0.54	0.79	1.5
Gd	<2	7.85	7.85	3.7	8.1	2.2	2.2	3.3	1.5
Tb	<0.5	1.3	5.2	0.66	1.4	2.1	<0.5	0.65	2.6
Dy	<1	6.7	13.4	3.0	6.7	2.2	1.9	2.8	1.5
Ho	<0.5	1.15	4.6	0.5	1.1	2.2	<0.5	0.5	2.0
Er	<0.5	3.1	12.4	1.4	3.1	2.2	0.84	1.35	1.6
Tm	<0.3	0.34	2.3	<0.3	0.50	3.3	<0.3	<0.3	1.0
Yb	0.24	3.0	12.5	1.3	2.9	2.2	0.95	1.5	1.6
Lu	<0.15	0.42	6	0.18	0.38	2.1	<0.15	0.22	3.14
Y	3.9	35.9	9.2	16.0	35.0	2.2	9.8	14.0	1.4
Σ TR	19.9	435.0	21.8	191.9	445.1	—	115.9	161.4	—

На макроуровне химические преобразования проявились в удалении из известняка значительной части кальция и магния, увеличении доли натрия и калия. В преобразованной кислыми растворами части известняка значительно увеличилась доля кремния, алюминия, железа, серы и фтора. В преобразованном кислыми растворами известняке значительно увеличилось содержание редких земель, суммарное содержание этих эле-

ментов достигает 435–445 г/т. Концентрирование редких земель в известняке происходит с разной интенсивностью, наибольшей степенью концентрирования характеризуются легкие лантаноиды — церий, лантан, неодим и самарий. Эти элементы присутствуют в воде отстойников Бом-Горхонского месторождения в наиболее высоких концентрациях. Сумма редких земель в преобразованной части известняка увеличилась в 21.8 раз.

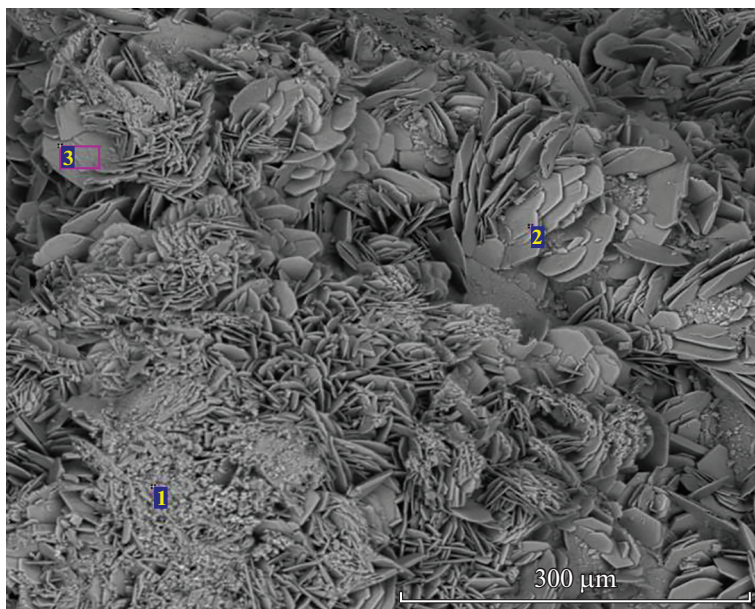


Рис.6. Выделения гипса на поверхности кальцита. Цифрами выделены места проведения анализа

Исследование процессов взаимодействия кислых вод с известняком продолжились в лабораторных условиях на выше описанной экспериментальной установке. Установлено, что формирующаяся твердая фаза состоит из аморфных и кристаллических новообразований, которые размещаются на поверхности известняка и в межзерновом пространстве. На высаживание твердых фаз определяющее влияние оказывает pH реагирующих с известняком растворов. Нам удалось

проследить формирование твердых фаз от pH 2.8 до pH 5.3. Среди новообразований доминирующую роль играют сульфаты. Особенно много образуется гипса. Этот минерал высаживается на поверхности известняка сплошным слоем (рис. 6). Аналогичным образом ведет себя флюорит, который образует чешуйки, располагающиеся близко друг к другу на значительной площади поверхности кальцита. Формирование этих соединений начинается в кислой среде и продолжается на протяжении всего времени взаимодействия воды с известняком. Эти минералы обнаружены в верхней и нижней части реакционных трубок, заполненных известняком, по которым фильтровался кислый раствор.

Таблица 5. Химический состав исследуемого участка, приведенного на рис. 6, %

Место определения состава	Al	Ca	S	F	O
1	1.13	18.28	22.33	6.67	86.04
2	0.29	18.45	21.07	3.43	84.14
3	0.51	15.52	22.73	6.21	110.04

Примечания. Места определения состава указаны на рис. 6.

По мере нейтрализации раствора в окружении зернистой массы гипса начинают формироваться выделения сульфата цинка. На рис. 7 приведены фотографии новообразований сложного состава с высоким содержанием цинка (табл. 6). На этом же этапе взаимодействия известняка с кислыми

Таблица 6. Элементный состав исследуемого участка известняка, приведенного на рис. 7, %

Место определения состава	Si	Mn	Mg	Ca	Na	K	Zn	S	Cl	O
1	0.43	1.28	12.72	0.45	4.89	0	17.12	25.53	0	74.54
2	1.56	5.37	2.33	0.32	17.67	0	12.32	23.32	0	65.5
3	2.11	1.33	2.64	0.39	8.97	1.01	4.73	29.23	0.76	67.96
4	10.05	1.84	7.3	0	4.33	0.34	13.07	20.50	1.37	64.02
5	0.46	1.6	14.53	0	3.68	0	17.5	27.40	0	85.22

Примечания. Места определения состава указаны на рис. 7.

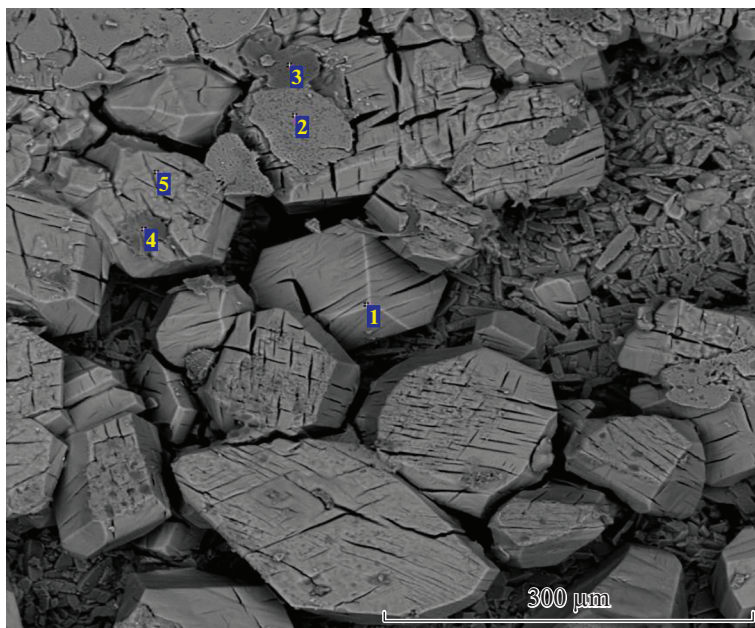


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок сульфатных новообразований.

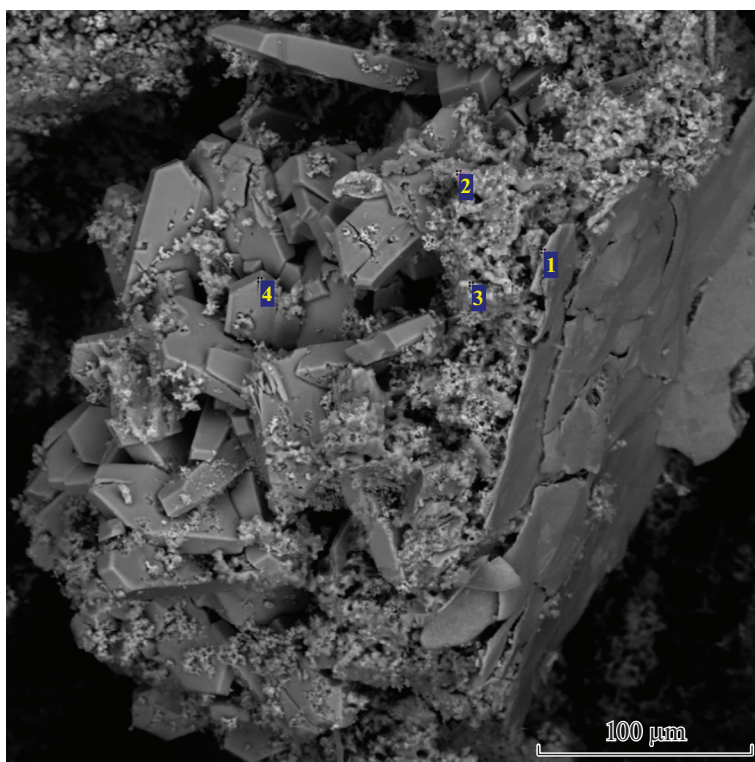


Рис. 8. Новообразования на поверхности известняка, сформировавшиеся в слабокислой среде при pH 5.3.

поровыми водами происходит образование сульфатных соединений кадмия, которые фиксируются на рентгенограмме. В химическом составе формирующихся новообразований присутствуют натрий, магний, кремний.

По мере повышения значения pH из раствора начинает высаживаться железо в виде сульфита и карбоната, алюминий в виде алюмофторидов, силикатов (рис. 8). В составе этих новообразований присутствуют рудные элементы и редкие земли.



Рис. 9. Гидроокислы железа на поверхности кальцита.

Методом рентгенофазового анализа определено, что в новообразованиях присутствуют $(\text{Al}_2\text{Pb}_9\text{Sn}_9\text{F}_{42})$, $\text{K}(\text{AlFeLi})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})\text{F}$, $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$, (FeSO_3) , $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_3$; $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CaNd_2S_4 .

В составе твердых образований обнаруживается медь, цинк, железо, марганец, алюминий (табл. 7). Серы в твердых продуктах, высадившихся из раствора в слабо кислой среде, становится меньше. Фтор присутствует в значительных количествах, он, вероятно, связывается с формирующимися алюмосиликатами.

С повышением значений pH в результате реакции гидролиза из раствора начинают высаживаться гидроокислы железа и алюминия, совместно с ними удаляются тяжелые металлы и захватываются редкоземельные элементы. На электронном микроскопе нами обнаружены гидроокислы железа, содержащие в своем составе хром, алюминий и диспрозий (рис. 9, табл. 8).

Железо, алюминий и хром образуют устойчивую ассоциацию в этих новообразованиях, они зафиксированы во многих образованиях в разных

Таблица 7. Элементный состав исследуемого участка, приведенного на рис. 8, %

Место определения состава	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Cu	Zn	S	Cl	F	O
1	1.6	12.2	3.5	2.1	3.5	3.11	0	5.41	2.8	6.72	0	18.5	51.02
2	0.5	5.4	6.1	5.3	7.5	2.54	1.4	2.92	4.6	16.6	0	12.2	65.97
3	1.2	9.87	1.2	5.8	5.1	2	0	13.4	6.8	12.7	0.4	13.9	68.75
4	0	2.31	1.3	0	1.1	24.5	0	0	0	22.5	0	12.8	110.0

Примечания. Места определения состава указаны на рис. 8.

Таблица 8. Состав исследуемого участка известняка (рис. 9), %

Место определения состава	Si	Al	Cr	Fe	Ca	Dy	S	O
1	0.85	1.45	14.1	90.31	6.99	4.86	0.84	6.99
2	1.26	5.07	0	9.57	27.8	0	3.28	63.55
3	2.52	9.05	0	13.88	27.64	0	2.91	101.29

Примечания. Места определения состава указаны на рис. 9.

Таблица 9. Содержание редкоземельных элементов в известняке до и после взаимодействия с кислыми водами, г/т

Компонент	Известняк исходный	Известняк после эксперимента с Джидинским песком	Известняк после эксперимента с Бом-Горхонским песком
La	<2	3.53	18.8
Ce	<3	6.12	42.2
Pr	<2	<2	4.54
Nd	<2	3.26	17.4
Sm	<1.5	<1.5	3.85
Eu	<0.1	0.39	0.69
Gd	<2	<2	2.02
Tb	<1	<1	<1
Dy	<0.5	1.43	1.37
Ho	<0.5	<0.5	<0.5
Er	<2	0.72	0.54
Tm	<3	<0.3	<0.3
Yb	<2	0.78	0.72
Lu	<0.15	<0.15	<0.15
Y	<1.5	8.09	11.2
Σ TR	11.5	28.0	104.3

местах реакционного сосуда. На поверхности кальция в образованиях сложных соединениях алюминия, кремния, железа и серы обнаружены аморфные выделения, содержащие празеодим.

После взаимодействия кислых растворов с известняком в растворе резко сократилась концентрация редкоземельных элементов — в 2.4–10 раз для разных редкоземельных элементов, хотя pH растворов в эксперименте оставался кислым и составлял 4.3–5.3. Снижение содержания редкоземельных элементов в растворах сопряжено с увеличением их концентрации в известняке, прореагировавшем с кислыми водами (табл. 9).

Суммарное содержание редких земель в известняке после взаимодействия с кислыми водами возросло от 2.4 до 9.1 раз. Различия в содержании редких земель в известняке при взаимодействии с промывными водами песков Джидинского и Бом-Горхонского хвостохранилищ связаны с их концентрацией в исходных песках.

Ограничение миграционной способности редких земель в водных растворах в первую очередь может быть связано с достижением произведения растворимости их фторидов. В зоне гипергенеза концентрации фторида позволяют высаживаться из раствора флюоцериту (CeF_3), фториду иттрия (YF_3), фториду лантана (LaF_3). Вторым по значимости для высаживания из раствора редких земель является карбонат-ион, так как произведения растворимости его с редкими землями достаточно низкие (Рабинович, Хавин, 1978). Известно, что низкие произведения растворимости имеют и фторкарбо-

наты редких земель (Фридман, 1969). Нами среди новообразований установлен карбонат неодима. Высаживание редкоземельных элементов из раствора происходит и при образовании гидроксидов алюминия, железа, возможно и при образовании глин. Эти вещества обладают активной поверхностью и захватывают редкие земли из раствора путем сорбции в момент образования. К такому типу осаждения из раствора относятся обнаруженные нами выделения празеодима и диспрозия.

Так как образование карбонатных минералов редких земель и высаживание их из растворов в составе гидроокисных соединений происходит при разных значениях pH среды, то в процессе взаимодействия кислых вод с известняком происходит раздельное концентрирование их в различных частях колонок в формирующихся там твердых фазах. Редкоземельные элементы, содержание которых достигает предела насыщения относительно фторидов, карбонатов формируют самостоятельную минеральную фазу, остальные высаживаются из раствора по механизму сорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав поверхностных и подземных вод в ореолах и потоках рассеяния от хранилищ отходов добычи и переработки руд определяется процессами разложения сульфидной минерализации и взаимодействием кислых вод с породами. В растворе обнаруживаются высокие

содержания различных металлов, в том числе и редкоземельных элементов. При взаимодействии кислых вод с рудовмещающими породами, составляющими основную массу хранящихся в хвостохранилищах песков, происходит обогащение растворов тяжелыми редкоземельными элементами. Содержание редких земель, установленное в кислых водах на рассматриваемых месторождениях, на несколько порядков превышает их концентрацию на фоновых участках. Даже в пределах щелочных пород, которые являются геохимическими концентраторами редкоземельных элементов содержание их в водах ниже (Крайнов, 1973). Это связано с тем, что редкоземельные элементы являются типичными элементами-гидролизатами, склонными к образованию труднорастворимых гидроокисных соединений в близ нейтральных и слабо щелочных условиях. В кислых водах происходит образование комплексных соединений, которые благоприятствуют их миграционной способности, наиболее вероятной формой миграции редкоземельных элементов являются TR^{3+} , $TR(OH)_n^{3-n}$, TRF_n^{3-n} .

Экспериментально установлено, что нейтрализация поровых вод приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще хранилищ отходов горно-обогажительных комбинатов. Исследованы нейтрализующие свойства известняка. При взаимодействии кислых вод с известняком формируются твердая фаза, представленная минеральными и аморфными образованиями. Новообразования представлены двумя видами: а) покрывающие поверхность зерна в виде пленки, б) выделяющиеся в виде объемных скоплений с четкой поверхностью раздела с материнским минералом. К первому типу относятся образования связывающие сульфат-ион и фторид-ион кальцием, поступающим в раствор из разлагающегося известняка. В результате реакций образуются выделения гипса и флюорита, которые фиксируются на поверхности известняка в виде сплошного слоя. Эти два минерала образуют большие колонии выделений на поверхности известняка. Ко второму типу относятся сложные новообразования, включающие, гидроксиды алюминия, железа. Они образуют скопления, имеющие объемные размеры. В их составе присутствует значительное количество марганца, цинка, кадмия. На поверхности кальцита в отдельных образованиях сложенных соединениями алюминия, кремния, железа и серы обнаруживаются выделения празеодима, диспрозия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проектов: Мин. науки и высшего образования № 0340-2016-0006 и РФФИ № 15-45-04056 p_сибирь_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. (2015) Геохимия микроэлементов в рудничных и подотвальных водах Южного Урала. *Известия Уфимского научного центра РАН* (2), 38-47.
- Борзенко С.В., Замана Л.В., Зарубина О.В. (2017) Распределение редкоземельных элементов в водах и донных осадках минеральных озер Восточного Забайкалья (Россия). *Литоология и полезные ископаемые* (4), 306-321.
- Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. (2006) Геохимия техногенных систем. Новосибирск: Академическое изд-во "ГЕО", 169 с.
- Бортникова С.Б., Бортникова С.П., Шевко Е.П., Алевин Ю.В., Фяйзуллина Р.В. (2015) Газовый перенос элементов из сульфидных хвостохранилищ. *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы второй всероссийской конференции с международным участием*. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 450-453.
- Дистлер В.В. (1967) *К геохимии вольфрамитов высокотемпературных редкометалльных месторождений. Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений*. Л.: Изд-во ЛГУ, 72-85.
- Канакин С.В. (2013) Редкоземельные минералы мезозойских карбонатитов Западного Забайкалья. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 22 с.
- Крайнов С.Р. (1973) *Геохимия редких элементов в подземных водах*. М.: Недра, 296 с.
- Матвеева С.С., Спасенных М.Ю., Сушевская Т.М., Бычков А.Ю., Игнатьев А.В. (2002) Геохимическая модель формирования Спокойнинского вольфрамового месторождения (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология рудных месторождений* 44 (2), 125-147.
- Плюснин А.М., Гунин В.И. (2001) Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 137 с.
- Плюснин А.М., Гунин В.И., Беломестнова Н.В. (2002) Количественная оценка преобразований в сульфидсодержащих отходах горнодобывающей промышленности. *Геохимия* (11), 1197-1208.
- Plusnin M., Gunin V. I., Belomestnova N.V. (2002) Quantification of transformations in sulphide-containing mining waste. *Geochem. Int.* 40 (11), 1083-1093.
- Плюснин А.М., Жамбалова Д.И., Дабеева В.В. (2014) Миграция токсичных элементов в толще намывного хвостохранилища Джидинского ГОКа. *V Всероссийский симпозиум "Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий" и XII Всероссийские чтения памяти академика А.Е. Ферсмана по проблемам: "Рациональное природопользование" и "Современное минералогическое образование"*. Чита: Изд-во ИПРЭК СО РАН, 54-60.
- Попова Ю.А., Матвеева С.С., Бычков А.Ю., Тернопольская М.Е., Бычкова Я.В. (2017) Поведение лантаноидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье). *Геохимия* (2), 178-185.

- Popova Yu.A., Matveeva S.S., Bychkov A.Yu., Ternopil M.E., Bychkova Ya.V. (2017) the Behavior of lanthanides during the formation of the mineralized domes for example Spokoyinskoy Deposit (Transbaikalia). *Geochem. Int.* **55** (2), 211-217.
- Рабинович В.А., Хавин З.Я. (1978) Краткий химический справочник. Изд. 2-е. Изд-во "Химия". Ленинградское отделение, 392 с.
- Рыбникова Л.С., Рыбников П.А. (2014) Шахтные воды затопленных медноколчеданных рудников Урала: техногенные месторождения или жидкие отходы? *Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. Материалы XIII Международной конференции*. М.: РУДН, 33-35.
- Смирнова О.К., Плюснин А.М. (2013) Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды) (отв. ред. Татьков Г.И.). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 181 с.
- Смирнова О.К., Плюснин А.М., Хажеева З.И. (2013) Современное минералообразование в местах складирования отходов горнорудной промышленности. *Отчетственная геология* (3), 104-111.
- Табаксблат Л.С. (2010) Распространение и миграционные возможности редкоземельных элементов в глубокотрансформированных шахтных водах Кизеловского угольного бассейна. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского* (13), 300-306.
- Фридман Я.Д., Горохов С.Д. (1969) Растворимость и термическая диссоциация фторкарбонатов редкоземельных элементов. *Журнал неорганической химии*. **14**(10).
- Юргенсон Г.А. (2008) Геотехногенез как процесс геолого-минералогического преобразования техногенных массивов. *Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: труды II Всероссийского симпозиума с международным участием VIII-х Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсман*. Чита: Изд-во ИПРЭК СО РАН, 230-231.
- Шварцев С.Л. (1998) Гидрогеохимия зоны гипергенеза, изд. 2-е, испр. и дополн. М.: Недра, 366 с.
- Шварцев С.Л., Колпакова М.Н., Исупов В.П., Владимиров А.Г., Ариунбилэг С. (2014) Геохимия и формирование состава соленых озер западной Монголии. *Геохимия* (5), 432-449.
- Shvartsev S.L., Kolpakova M.N., Isupov V.P., Vladimirov A.G., Ariunbileg S. (2014) Geochemistry and the composition of the salt lakes of Western Mongolia. *Geokhem. Int.* **52**(5), 388-403.
- Blowes D.W. (1997) The Environmental Effects of Mine Wastes Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration edited by A.G. Gubins, 887-892.
- Dold B. (2014) Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic Mine Tailings. *Miner.* (4), 621-641.
- Douglas B., Sims Peter S., Hooda Gavin K., Gillmore (2013) Mining Activities and Associated Environmental Impacts in Arid Climates: A Literature Review. *Environ. Pollut.* **2** (4), 50-51.
- Lottermoser B.G. (2007) *Mine wastes: characterization, treatment, and environmental impacts Compendium of mining and processing waste management technologies*. Germany, Berlin: Springer. 304.
- Nordstrom D.K. (2015) Baseline and premining geochemical characterization of mined sites. *Applied Geochem.* (57), 17-34.
- Shiguo X.U., Changwu Y.U., Yoshinari Hiroshiro (2010) Migration Behavior of Fe, Cu, Zn, and Mo in Alkaline Tailings from Lanjiagou Porphyry Molybdenum Deposits, Northeast China. *Soil Sci.* **70**(6), 122-121.
- Yurgenson G.A., Bychkov A.Yu., Kononov O.V., Popova J.A. (2017) REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia). Goldschmidt-2017. Abstract. Paris.
- Blowes D.W. (1997) The Environmental Effects of Mine Wastes Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration edited by A.G. Gubins. 887-892.
- Dold B. (2014) Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic Mine Tailings. *Miner.* № 4. 621-641.
- Douglas B., Sims Peter S., Hooda Gavin K., Gillmore (2013) Mining Activities and Associated Environmental Impacts in Arid Climates: A Literature Review. *Environ. Pollut.* **2**(4) 50-51.
- Lottermoser B.G. (2007) *Mine wastes: characterization, treatment, and environmental impacts Compendium of mining and processing waste management technologies*. Germany, Berlin: Springer. 304.
- Nordstrom D.K. (2015) Baseline and premining geochemical characterization of mined sites. *Applied Geochemistry*. **57**, 17-34.
- Shiguo X.U., Changwu Y.U., Yoshinari Hiroshiro (2010) Migration Behavior of Fe, Cu, Zn, and Mo in Alkaline Tailings from Lanjiagou Porphyry Molybdenum Deposits. *Northeast China. Soil Sci.* **70** (6), 122-121.
- Yurgenson G.A., Bychkov A.Yu., Kononov O.V., Popova J.A. (2017) REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia). Goldschmidt-2017. Abstract. Paris.