

УДК 550.424:622.343.5:622'17

ОЦЕНКА КИСЛОТООБРАЗУЮЩЕГО/КИСЛОТОНЕЙТРАЛИЗУЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛОВ ОТВАЛЬНЫХ ПОРОД И ПОДВИЖНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РАЗДОЛИНСКОГО РУДНОГО УЗЛА (КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ)

Бортникова Светлана Борисовна¹,
bortnikovasb@ipgg.sbras.ru

Силантьева Наталья Валерьевна²,
silantevanv@polyus.com

Запольский Александр Николаевич²,
zapolskiyan@polyus.com

Юркевич Наталия Викторовна¹,
yurkevichnv@ipgg.sbras.ru

Саева Ольга Петровна¹,
saevaop@ipgg.sbras.ru

Шевко Артём Яковлевич³,
sp@igm.nsc.ru

Шуваева Ольга Васильевна⁴,
olga@niic.nsc.ru

Еделев Алексей Викторович¹,
edelevav@ipgg.sbras.ru

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

² ООО «Красноярское ГРП»,
Россия, 660077, г. Красноярск, ул. Красной Гвардии, 24.

³ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

⁴ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3.

Актуальность работы продиктована выносом потенциально токсичных металлов и металлоидов в окружающую среду из отвальных пород и хвостохранилищ.

Цель работы: создание комплексной методики прогнозной оценки состава дренажных потоков из отвальных пород, определение кислотопродуцирующего и кислотонейтрализующего потенциалов вещества с учётом минеральных форм – источников токсичных элементов в дренажных потоках на примере Раздолинского рудного узла.

Методы. Химический состав отвальных пород и формирующихся стоков определяли методами РФА, ИСП-АЭС, потенциометрии и классической аналитической химии. Прогноз кислотности стоков осуществлялся расчётом кислотонейтрализующего и кислотопродуцирующего потенциалов. Для повышения достоверности оценки появления кислых стоков дополнительно был определен нейтрализующий потенциал вещества отвалов и хвостохранилищ по методу Собака. Пероксидный эксперимент был проведён для оценки состава стоков при окислении отвальных пород и разрушении минеральной матрицы.

Результаты. Представлены результаты исследования потенциальной опасности стоков из складированных отвальных пород, образующихся при разработке золоторудных месторождений Раздолинского рудного узла. Оценка соотношения кислотопродуцирующего и кислотонейтрализующего потенциалов показала, что стоки из отвалов при взаимодействии сезонных потоков с веществом пород будут нейтральными-слабощелочными вследствие высокого содержания карбонатов и низкого количества сульфидов. В пероксидном эксперименте, моделирующем развитие процессов на отдалённую перспективу, среда большинства растворов также осталась нейтральной-субщелочной. Концентрации металлов в стоках будут на безопасном уровне – ниже ПДК_{рвн}. Однако в воде стоков определены превышения над нормировочными показателями для анионогенных элементов: As, Sb, V, которые остаются подвижными как в кислой, так и в щелочной среде. По результатам исследований даны рекомендации для контроля токсичных элементов в стоках.

Ключевые слова:

Отвальные породы, дренажный поток, металлы, мышьяк, прогноз кислотности, кислотонейтрализующий потенциал.

Введение

Потоки кислого и нейтрального дренажа из отвальных пород и хвостохранилищ – широко обсуждаемая в мире проблема [1–4] вследствие выноса высокого количества металлов и металлоидов в окружающую среду [5–10], образования контрастных ореолов рассеяния токсичных компонентов [11, 12] и негативного воздействия на окружающую среду, биоту, человека [13–16]. В последние годы в практике экологических экспертиз возможных последствий воздействия дренажных потоков на природные компоненты всё шире используются методы прогнозных оценок подвижности токсичных компонентов при взаимодействии сезонных потоков (дождевых и снеготалых вод) с веществом отвалов [17–22]. Для этого разработаны геохимические эксперименты, направленные на получение количественного описания процессов выщелачивания элементов из породной матрицы, их подвижности в водной среде, опасности стоков для поверхностных водоёмов, водотоков, почв [23–25]. Одним из способов прогноза кислотности стоков является расчёт кислотопродукующего (КНП) и кислотопродуцирующего потенциалов (КПП) вещества отвальных пород и хвостохранилищ [25]:

$$\text{КПП} = 31,25X_s,$$

где КПП – кислотопродуцирующий потенциал данной породы; X_s – содержание серы в пробе в процентах (это выражение верно при допущении, что сульфидные минералы представлены в основном пиритом);

$$\text{КНП} = 10X_{\text{CaCO}_3},$$

где КНП – кислотонейтрализующий потенциал данной породы; X_{CaCO_3} – содержание карбоната кальция в пробе в процентах (это выражение верно при допущении, что карбонаты представлены в основном кальцитом).

Разность между КПП и КНП выражается фактическим нейтрализующим потенциалом (ФНП), $\text{ФНП} = \text{КНП} - \text{КПП}$ [26], величина которого даёт представление о результирующей кислотности будущих стоков. По [27] непродукующим считается вещество с $\text{ФНП} > 20$ кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$. Кислотопродуцирующим считается вещество с $\text{ФНП} < -20$ кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$. Соответственно, область неопределённости лежит в интервале -20 кг $\text{CaCO}_3/\text{т} < \text{ФНП} < 20$ кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$.

Для повышения достоверности оценки появления кислых стоков в данной работе предложено дополнительно определять нейтрализующий потенциал вещества отвалов и хвостохранилищ по методу [24]. Использование пероксидного эксперимента [28] позволяет оценить состав стоков при окислении отвальных пород и разрушении минеральной матрицы.

Целью данной работы было создание комплексной методики прогнозной оценки состава дренажных потоков из отвальных пород, определение кислотопродуцирующего и кислотонейтрализующего потенциалов вещества с учётом минеральных форм – источников токсичных элементов в дре-

нажных потоках, на примере Раздолинского рудного узла.

Объект исследования

Объектом исследования являются отвальные породы Раздолинского рудного узла (Красноярский край).

В геологическом строении Раздолинского рудного узла принимают участие отложения сухопитской серии нижнего (кординская свита R_1kd) и среднего (горбилковская R_2gr , удерейская R_2ud свиты) рифея, а также верхнего отдела неогена (кирнаевская свита N_2kr) и четвертичной системы (верхний и современный отделы) [29]. Породы представлены темно-серыми углеродистыми филлитами, алеврофиллитами, кварцитами, алевропесчаниками, кварц-слюдистыми сланцами, доломитами, доломитизированными известняками. Отмечаются вулканокластические разности – от туфосланцев до туфогравелитов. Типичными породами пачки являются хлорит-серицитовые филлитовидные сланцы. Наряду с хлорит-серицитовыми филлитами, в породах верхней пачки выделяются и чисто серицитовые разности филлитовидных сланцев, а также углеродистые филлиты. В центральной части Раздолинской площади располагается субмеридионально ориентированная цепочка тел метаморфизованных пород ультраосновного и основного состава, относимых к двум комплексам: попутнинскому ivR_1pp и исаковскому ($v\beta R_1is$) [29].

Широко проявлены различные наложенные гидротермально-метасоматические процессы: карбонатизация, окварцевание, углеродизация, турмалинизация, сульфидизация, листовитизация, березитизация, что и определяет геохимический состав вмещающих пород. Рудная минерализация представлена пиритом (до 2–5 %), арсенопиритом (до 1–2 %), герсдорфитом, блеклыми рудами, халькопиритом, пирротинном. Основными породообразующими минералами руды являются кварц, карбонаты, черные слюдястые минеральные агрегаты, пропитанные углеродистым веществом [29].

Для исследования была составлена коллекция из 50 проб вмещающих пород и бедных руд, предназначенных для складирования в отвалы при разработке месторождений.

Методы

Оксиды силикатной группы

Пробы отвальных пород и бедных руд были раздроблены, тщательно гомогенизированы многократным перемешиванием, расквартованы, одна часть была истерта до –200 меш для последующих анализов. Характеристика химического состава пород проводилась на основании определения оксидов силикатной группы, примесных элементов, форм серы (общая, сульфидная, сульфатная), CO_2 и содержания микроэлементов.

Анализируемая проба была высушена при 105 °С в течение 1 часа, затем прокалена при 1000 °С в

течение 2,5 часов, после чего смешена с флюсом (66,67 % тетрабората лития; 32,83 % метабората лития и 0,5 % лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г). Смесь плавилась в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ox (Linn High Therm GmbH). Полученные таким образом стекла анализировались на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-9900-XP (Thermo Electron Corporation). Для построения градуировочных графиков использовались стандартные образцы состава горных пород. Погрешность определения не превышала таковую для второй категории точности по [30].

Концентрации потенциально токсичных примесных элементов

Определение элементного состава пород проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ИСП-АЭС на спектрометре «iCap 6500 Duo» («Thermo Scientific», США), ИНХ СО РАН.

Для разложения проб применяли растворы HNO_3 (осч), HCl (осч), H_2O_2 (осч) («Реахим», Россия) и HF (осч) («Реактив», Россия). В качестве образцов сравнения были использованы многоэлементные аттестованные смеси (МЭС) производства ООО НПП «Скат» (Россия). Растворение анализируемых образцов проводили в автоклавах HP-500 из поли-тетра-фтор-алкокси-этилена в микроволновой печи Mars-5 и Multiwave Pro. Суммарные величины погрешностей определения Ag, Ba, Fe, Sb, Te, Ti и Mo не превышали значений 0,25, а для остальных элементов – 0,20 (относительное стандартное отклонение).

Содержания серы сульфидной, сульфатной и кальцита

Первым этапом в пробах были определены содержания форм серы (общей, сульфидной, сульфатной) и CaCO_3 для расчета величины КПП/КНП.

Содержание серы сульфидной рассчитывалось как разность $S_{\text{общ}} - S_{\text{сульфатная}}$ [31]. Навеска образца спекалась в муфеле при 800 °С со смесью ЭШКА (200 г Na_2CO_3 и 400 г MgO). Спек переводился в горячий раствор и кипятился 5 мин, после фильтрования подкислялся раствором HCl . После добавления раствора BaCl_2 получали осадок BaSO_4 , который взвешивали и определяли содержание общей серы [32].

Содержание сульфатной серы определялось из навески 0,5 гр, которая кипятилась в 10%-м растворе HCl . Раствор фильтровали, добавляли BaCl_2 , и затем весовым методом определяли содержание $S_{\text{сульфатной}}$.

Количество CaCO_3 для расчета КНП было определено по концентрации диоксида углерода в пробах. Содержание CO_2 определялось путем разложения карбонатов (кальцит, доломит, анкерит) из навески пробы 0,5 гр. в охлаждаемом растворе HCl (1:4), поглощения выделившегося диоксида углерода раствором гидроксида натрия, осаждения карбонат-иона раствором BaCl_2 и последующим

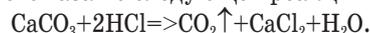
титрованием свободных гидроксид-ионов раствором HCl по фенолфталеину [30, 33].

Содержание диоксида углерода рассчитывалось по разности между объемами соляной кислоты, пошедшими на титрование раствора гидроксида натрия до и после поглощения им диоксида углерода. Для контроля правильности анализа использовали государственные стандартные образцы, аттестованные на содержание диоксида углерода в интервале 0,1–47 мас. %

Расчёт кислотонейтрализующего потенциала по методу Собека [24]

Количество нейтрализующих соединений, присутствующих в исследуемом веществе, определялось с помощью обработки пробы известным количеством стандартизированной соляной кислоты, добавляемой с избытком. Для увеличения глубины протекания реакции смесь нагревалась. Затем было оценено остаточное количество кислоты.

Первоначально для исследуемого вещества был установлен «уровень шипения (Fizz Rating)». Его определение заключалось в помещении небольшого количества измельченной пробы (приблизительно 0,5 г) в керамическую чашечку и добавлении одной-двух капель раствора HCl (1:3, что соответствует приблизительно 8 % или ~2 моль/л). Затем оценивалась интенсивность выделения газа или слышимого «шипения (fizz)». Этот процесс связан с разложением карбонатов и выделением углекислого газа по следующей реакции:



Чем сильнее «шипение» – выделение углекислого газа, тем выше содержание карбонатов и тем больше предполагается нейтрализующий потенциал породы. По интенсивности (или уровню) «шипения» затем выбирается количество и концентрация добавляемой кислоты при определении кислотонейтрализующего потенциала (табл. 1).

Таблица 1. Используемые для анализа количество и нормальность кислоты HCl в зависимости от уровня шипения.

Table 1. Amount and normality of HCl acid used for analysis depending on fizz level

Интенсивность шипения Fizz intensity	HCl	
	Объем, мл Volume, ml	Нормальность Normality
Нет/Absent	–	–
Легкая/Mild	25	0,1
Средняя/Middle	20	0,5
Сильная/Strong	40	0,5

Для анализа к пробе вещества (2 г, фракция <0,25 мм) добавлялся раствор кислоты выбранного объема и концентрации. Смесь оставлялась на 1 час при комнатной температуре, затем добавлялась дистиллированная вода до общего объема 125 мл, и проба нагревалась до кипения (но не ки-

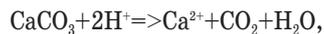
пятилась). После остывания полученный раствор фильтровался через бумажный фильтр «синяя лента», из фильтрата отбиралась аликвота и оттитровывалась до $\text{pH}=7$ раствором NaOH соответствующей концентрации (такой же, как концентрация кислоты). Обязательно анализировалась холостая проба для каждой партии образцов.

Расчет КНП проводился следующим образом.

$$\text{КНП} = [\text{C}(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) - \text{C}(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})] \times 100 \times 0,5 / m, \quad (1)$$

где $\{\text{C}(\text{HCl})(\text{моль/л}) \times V(\text{HCl})(\text{л})\}$ – количество соляной кислоты (в молях), добавленное к пробе; $\{\text{C}(\text{NaOH})(\text{моль/л}) \times V(\text{NaOH})(\text{л})\}$ – количество щелочи (в молях), потраченное на титрование пробы, чтобы значение pH раствора стало нейтральным, т. е. присутствующая в растворе кислота и щелочь скомпенсировали друг друга; $\{\text{C}(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) - \text{C}(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})\}$ – количество кислоты, потраченное на реакции с нейтрализующими минералами. 100 г/моль – молярная масса CaCO_3 , используемая для пересчета молей в граммы; m – масса пробы, кг.

Поскольку пересчет ведётся на количество CaCO_3 и принимается, что одна молекула CaCO_3 нейтрализует два катиона водорода, в соответствии с реакцией:



для пересчета количества молей катионов водорода в количество молей CaCO_3 в формуле (1) добавляется коэффициент 0,5.

Пероксидный эксперимент

Раствор 30 % H_2O_2 был разбавлен дистиллированной водой в соотношении 1:1 при комнатной температуре для получения раствора 15 % H_2O_2 . Значение pH полученного раствора 15 % перекиси было измерено перед использованием и составило 5,4 ед., поэтому к перекиси был добавлен раствор NaOH по каплям до $\text{pH}=7$. К навеске 2 г пробы было добавлено 200 мл раствора перекиси, колба закрывалась стеклом и помещалась в вытяжной шкаф на время, необходимое для прохождения всех реакций. После реакции колба помещалась на горячую плиту и постепенно нагревалась до 70°C до тех пор, пока не прекращалось «вскипание». К пробе была добавлена дистиллированная вода для получения конечного объема 200 мл. В растворе измерялось значение pH . Твердый остаток был отделен от раствора при помощи центрифугирования при 7000 оборотах в минуту в течение 30 минут. В растворах определялись физико-химические параметры и содержание макро- и микроэлементов.

Определение физико-химических параметров и концентраций основных ионов в водных пробах

Значения pH/Eh растворов измеряли потенциометрическим методом на портативном приборе фирмы «HANNA» HI 9025C с применением стеклянного комбинированного электрода и комбинированного платинового электрода с одноключевым хлорсеребряным электродом сравнения

Ag/AgCl . Точность измерений составляет $\pm 0,01 \text{ pH}$ и $\pm 0,2 \text{ мВ Eh}$.

Определение удельной электропроводности в водных пробах производилось с помощью портативного кондуктометра WTW Cond315i с автоматической термокомпенсацией и датчиком Tetra-Con 325 .

Концентрации гидрокарбонатных и карбонатных ионов в пробах определялись титриметрическим методом по методике для природных вод [34]. Ошибка измерений составляет 15 %.

Концентрация сульфат-иона в пробах определялась турбидиметрическим методом [35]. Ошибка измерений составляет 10 %. Для измерения оптической плотности использовался спектрофотометр ПЭ-5400.

Определение концентраций нитрит-иона в пробах проводилось фотометрическим методом (с реактивом Грисса) [36] на спектрофотометре ПЭ-5400. Ошибка измерения 10 %.

Массовые концентрации хлоридов, нитрат-иона, аммония в водах определялись на приборе ЭКСПЕРТ-001 («Эжоникс», Москва) по стандартным методикам выполнения измерений потенциометрическим методом [37–39].

Используемые нормировочные значения

При анализе состава растворов были использованы следующие нормировочные значения: предельно допустимые концентрации химических веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения ($\text{ПДК}_{\text{вн}}$) [40], а также усреднённые и максимальные концентрации химических элементов в поверхностных и подземных водах Раздолинского рудного узла, информация о которых была получена при опробовании поверхностных и подземных вод данного района (табл. 2). Водотоки (р. Рыбная, руч. Моисеевский, Гусельников, Сорочий) охарактеризованы по 56 пробам, отобранным в различные сезоны 2009–2017 гг. Подземные воды были опробованы из 101 скважины (121 проба).

При использовании значений фоновых концентраций элементов в водах рудного узла мы исходили из того очевидного положения, что невозможно ожидать в стоках с отвалов более низкие концентрации элементов, чем в естественных водных объектах на данной территории.

Результаты и обсуждение

Основной силикатный состав

По содержанию и соотношению петрогенных компонентов породы Раздолинского рудного узла отчетливо разбиваются на 3 группы (табл. 3, рис. 1). В первую группу входят метаультрабазиты, которые содержат 15–20 мас. % MgO . К этой же группе пород относятся часть метасоматитов и бедных руд. Во второй группе содержание MgO составляет 4–7 мас. %

Сюда входят диабазы и часть метасоматитов. Все остальные породы относятся к третьей группе, большинство разновидностей – сланцы кварц-серицитовые,

углеродистые, окварцованные. Здесь содержание MgO не превышает 3 мас. %. Точки составов этих трёх групп пород образуют отдельные поля на диаграммах MgO–SiO₂, MgO–Fe₂O₃, Al₂O₃–SiO₂. Низкие содержания SiO₂ в первых двух группах обусловлены, кроме генетической принадлежности к основным и ультраосновным породам, также сильной измененностью (карбонатизацией) и, как следствие, высокими потерями при прокаливании.

Таблица 2 Предельно допустимые концентрации элементов в водах водоёмов рыбохозяйственного назначения (ПДК_{рхн}) и фоновые концентрации элементов в поверхностных и подземных водах Раздолинского рудного узла: фон_{ср.} – усреднённые значения; фон_{макс.} – максимальные значения; SO₄ – Mn в мг/л; Ba – V в мкг/л

Table 2. Maximum allowable concentrations of elements in waters of fishery reservoirs (MPC_i) and background concentrations of elements in surface and groundwater of the Razdolinsky ore cluster: BG_{ав} is the average meaning; BG_{макс} is the maximum meaning; SO₄²⁻ – Mn in mg/L; Ba – V in µg/L

Элементы Elements	ПДК _{рхн} MPC _f	Фон _{ср.} BG _{ав}	Фон _{макс.} BG _{макс}	Элементы Elements	ПДК _{рхн} MPC _f	Фон _{ср.} BG _{ав}	Фон _{макс.} BG _{макс}
SO ₄ ²⁻	100	16	330	Sr	400	152	440
Cl ⁻	300	8,5	72	Cu	1	1,4	20
NO ₃ ⁻	40	1,8	39	Zn	10	11	210
NO ₂ ⁻	0,08	0,07	0,6	Pb	6	1,4	10
PO ₄ ³⁻	0,2	0,11	0,58	Cd	5	0,02	0,27
NH ₄ ⁺	0,5	0,15	2,2	Co	10	2,2	37
Ca ²⁺	180	22	94	Cr	70	2,1	7,1
Mg ²⁺	40	8,1	31	Ni	10	4,9	550
Na ⁺	120	9,3	50	As	50	97	550
K ⁺	50	1,4	5,9	Sb		17	370
Fe	0,1	0,71	7,7	Mo	1	1	23
Al	0,04	0,31	3,9	Li	80	3,5	23
Si		9,6	68	Hg	0,1	0,56	3
Mn	0,05	0,18	2,7	Ti	60	20	130
Ba	740	210	930	V	1	1,3	12

Таблица 3. Статистические параметры содержания оксидов силикатной группы для разных типов отвальных пород, мас. %.

Table 3. Statistical parameters of silicate group oxide content for different types of dump rocks, wt. %

Компоненты Components	Среднее Average	Мин Min	Макс Max	Ст. откл. St. dev.	Среднее Average	Мин Min	Макс Max	Ст. откл. St. dev.	Среднее Average	Мин Min	Макс Max	Ст. откл. St. dev.
	Группа I – метаультрабазиты, метасоматиты Group I – meta-ultrabasites, metasomatites				Группа II – диабазы, метасоматиты, бедные руды Group II – diabase, metasomatites, poor ores				Группа III – сланцы, метасоматиты, бедные руды Group III – shales, metasomatites, poor ores			
SiO ₂	33,33	24,61	39,26	5,84	48,26	35,65	68,28	11,16	59,09	51,12	67,26	4,21
TiO ₂	0,56	0,31	0,74	0,14	1,09	0,77	1,43	0,28	0,93	0,22	1,27	0,21
Al ₂ O ₃	7,75	5,23	9,22	1,37	11,72	9,16	14,68	2,35	17,68	6,33	21,85	3,12
Fe ₂ O ₃	10,12	7,92	11,14	1,10	13,39	6,14	18,62	4,35	8,26	4,81	12,46	1,86
MnO	0,19	0,16	0,24	0,03	0,22	0,04	0,32	0,10	0,11	0,01	0,34	0,07
MgO	17,86	14,51	20,06	1,90	5,21	3,50	7,34	1,35	1,36	0,00	2,75	0,66
CaO	9,91	6,86	16,75	3,72	7,04	0,16	18,26	6,75	1,05	0,12	5,51	1,42
Na ₂ O	0,10	0,06	0,13	0,05	3,29	1,63	4,37	1,24	1,21	0,34	3,24	0,64
K ₂ O	0,12	0,01	0,61	0,22	0,21	0,03	0,82	0,31	3,30	0,14	5,20	0,91
P ₂ O ₅	0,04	0,02	0,05	0,01	0,07	0,02	0,11	0,03	0,11	0,04	0,27	0,05
LOI	18,47	12,15	26,76	5,19	6,97	3,00	16,07	4,67	0,06	0,01	0,08	0,01

Микроэлементный состав

В химическом составе отвальных пород проявляется высокая контрастность в содержании элементов, обусловленная их привносом–выносом в процессе метасоматической переработки. В настоящем исследовании акцент делается на потенциально токсичные элементы: Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, Co, As, Sb, Te, Se. Для обсуждения содержания элементов в породах предлагается использовать среднее содержание элементов в земной коре для различных типов пород: кислых, средних, основных, ультраосновных [41]. Сравнение с кларковыми значениями несет определённую долю условности, т. к. околорудно изменённые породы в значительной степени утратили свой первоначальный состав, но процессы перераспределения элементов, их выноса и концентрирования достаточно наглядно проявляются при сопоставлении с соответствующими кларками.

Все типы исследуемых пород обогащены элементами рудной ассоциации: металлами Cu, Zn, Pb, Cd, Ag и анионогенами As, Sb, Se, Te (табл. 4). Особо заметный привнос установлен для серебра и анионогенных элементов, которые накапливаются во вмещающих породах до уровня, превышающего кларковый на 2–5 порядков. При этом породы I группы (метаультрабазиты и метасоматиты по ним) заметно обеднены элементами, характерными для ультраосновных пород: Cr, Co, Ni, которые, видимо, интенсивно выносились из пород при метасоматозе в результате преобразования оливинов, пироксенов, хромшпинелидов, что подтверждается пониженными содержаниями в них MgO по сравнению с типичными ультрабазитами (табл. 3).

Среди металлов наибольший разброс содержания у Pb и Cd, разница между минимальными и максимальными концентрациями составляет более, чем три порядка (рис. 2). Остальные металлы (Cu, Zn, Cr, Co, Ni) распределены более равномерно

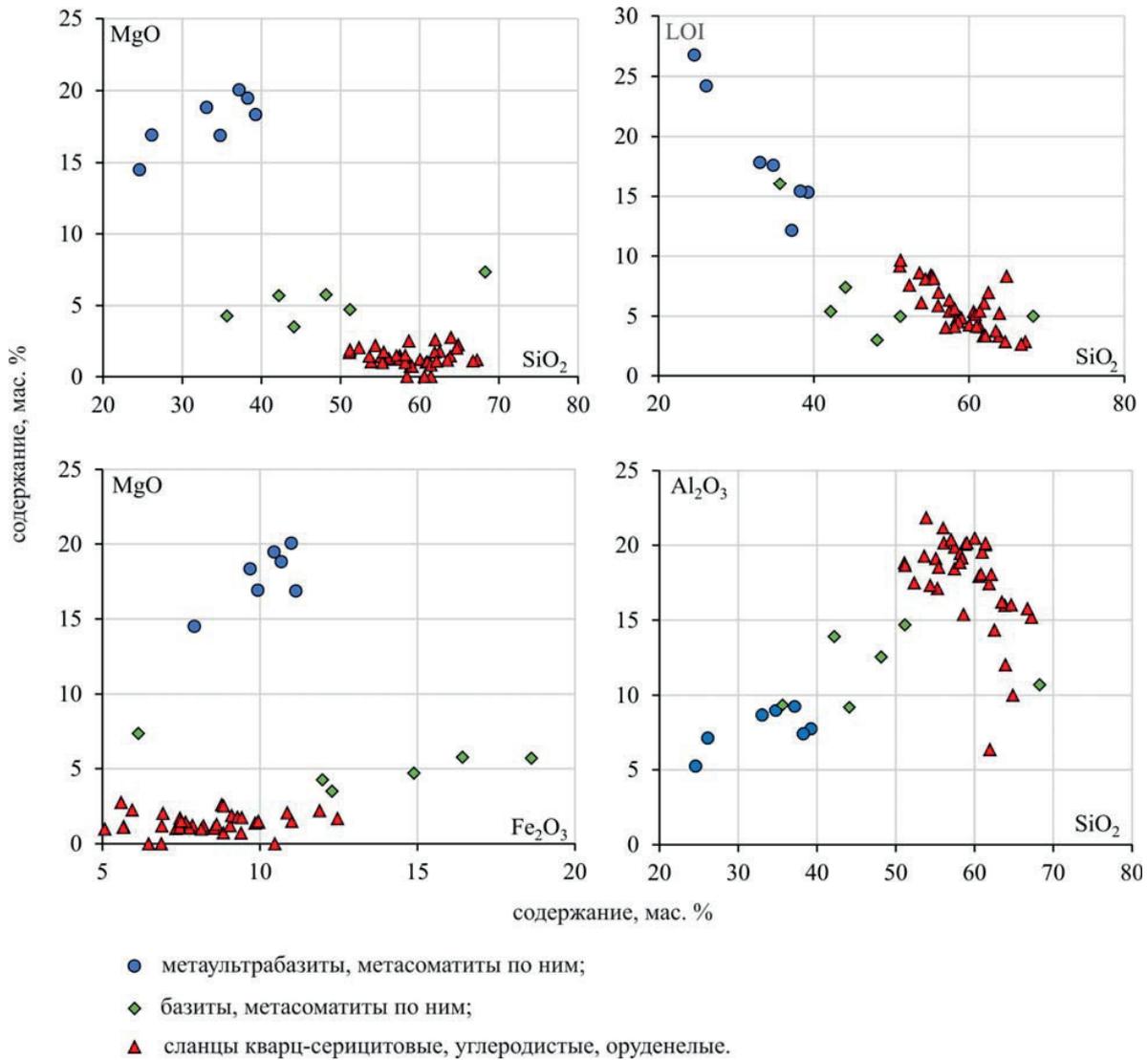


Рис. 1. Вариации содержаний компонентов в отвальных породах Раздолинского рудного узла, мас. %.

Fig. 1. Variation in concentrations of chemical elements in tailings of Razdolninsky ores, wt. %

но. В группе аниогенных элементов (As, Sb, Se, Te, V, Mo) наибольший контраст у мышьяка и молибдена.

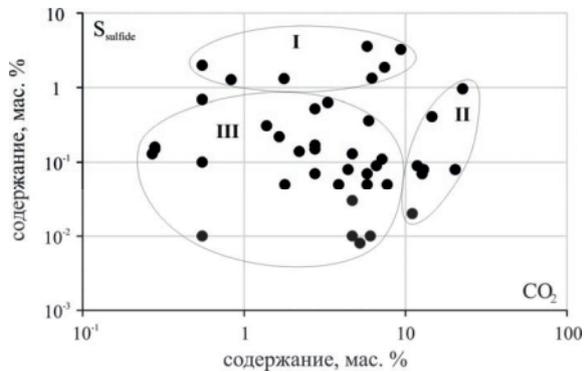


Рис. 3. Соотношение содержания серы сульфидной и CO_2 в отвальных породах, мас. %.

Fig. 3. Ratio of the contents of sulphide sulfur and CO_2 in the waste rock, wt. %.

Серу сульфатную, сульфидную, карбонаты

Содержание серы во всех пробах определяется практически полностью её сульфидной формой. Её содержание колеблется от 0,008 до 3,56 мас. %, в то время как CO_2 – от <0,01 до 23 мас. % (табл. 5, рис. 3). Пробы с относительно высоким содержанием сульфидов (>1 %) составляют 14 % от всей выборки (группа I). При этом только в двух из них содержание CO_2 тоже низкое (<1 %).

В карбонатизированных пробах (группа II), в которых $CO_2 > 10$ % содержание сульфидной серы не превышает 1 %. В большинстве проб (группа III) при довольно высоком количестве карбонатов (CO_2 изменяется в диапазоне 1–10 %) содержание сульфидной серы сравнительно низкое – <1 %. Отметим, что в выборке присутствуют различия пород, в которых отсутствуют карбонаты (6 проб). Но в этих же пробах и содержание серы невысоко – до 0,17 %, что означает отсутствие либо незначительную долю потенциальных кислотообразователей,

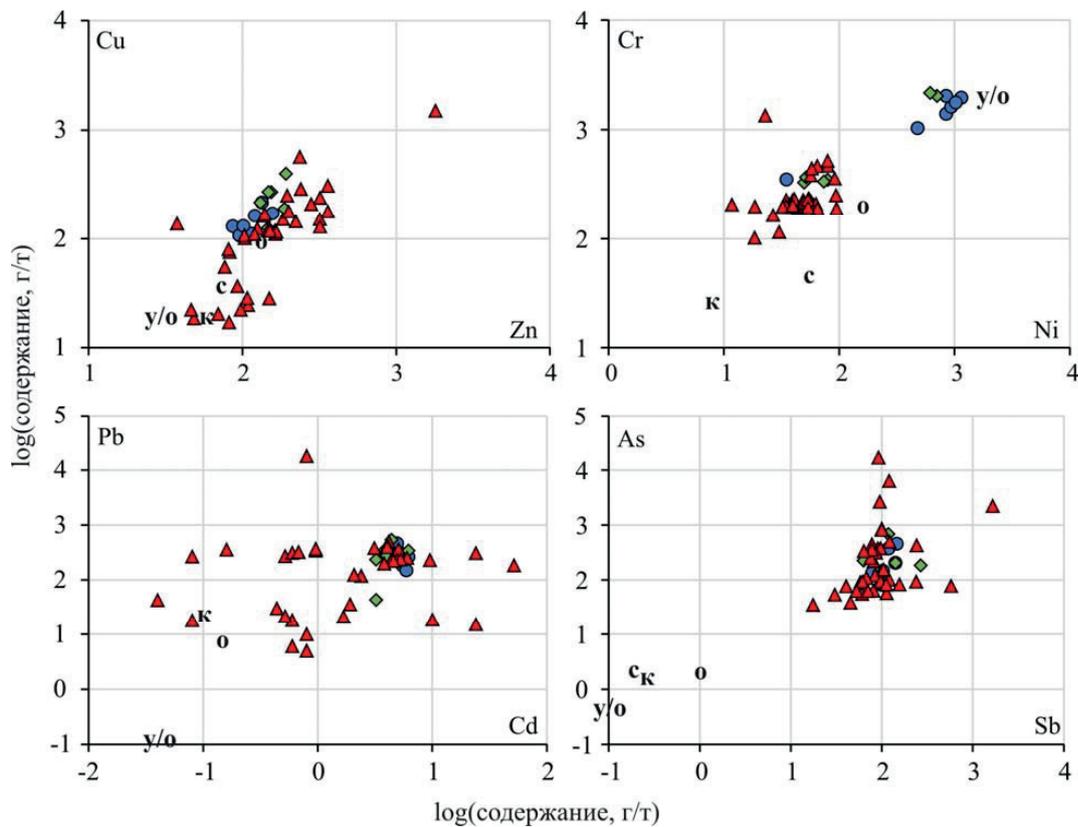


Рис. 2. Распределение элементов в отвальных породах. Условные обозначения см на рис. 1. Буквами показаны кларковые содержания в кислых (κ), средних (c), основных (o), ультраосновных (y/o) породах

Fig. 2. Distribution of elements in dump rocks. For conventions see Fig. 1. Letters show clark contents in acid (κ), medium (c), basic (o), ultrabasic (y/o) rocks

для нейтрализации которых необходимы карбонаты. Из этих результатов можно сделать предварительный вывод о том, что отвальные породы представлены разностями, обладающими высоким кислотонейтрализующим потенциалом по соотношению сульфиды/карбонаты.

Кислотонейтрализующий потенциал по расчетному методу

Для выборки изучаемых отвальных пород только две пробы имеют фактический нейтрализующий потенциал < -20 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$, что означает высокую кислотопродуцирующую способность этих проб. Это сланцы кварц-серицитовые с содержанием CO_2 ниже 1 % и относительно высокими содержаниями S_{sulfide} : 2 и 1,27 % соответственно. Тридцать три пробы (66 % от всей выборки) не кислотопродуцирующие. Следует подчеркнуть, что 20 проб из не кислотопродуцирующих разностей (это сланцы кварц-серицитовые, диабаз, метальтрабиты, метасоматиты, сланцы углеродистые) обладают очень высокой нейтрализующей способностью, их фактический нейтрализационный потенциал (ФНП) превышает 100 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$. Значения ФНП 15 проб лежат в зоне неопределенности ($20 > \text{ФНП} > -20$ кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$), рис. 4.

Результаты расчётов ФНП отвальных пород Раздолинского рудного узла свидетельствуют о том, что основная масса пород не будет давать ки-

слых стоков, ни в настоящее время, ни в будущем. Потенциальная возможность образовывать кислые стоки у небольшой доли пород с низким ФНП будет компенсироваться высокой кислотонейтрализующей способностью всего отвала.

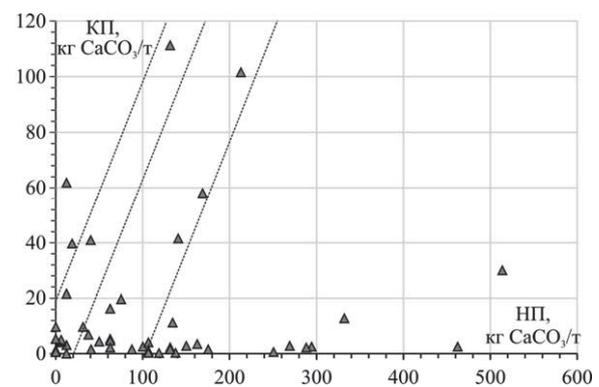


Рис. 4. Соотношение кислотопродуцирующего и кислотонейтрализующего потенциалов в пробах отвальных пород. Наклонные пунктирные линии разделяют диапазоны значений ФНП (КНП–КПП): < -20 , $-20 \dots 20$, > 20 , > 100

Fig. 4. Ratio of acid-producing and acid-neutralizing potentials in samples of waste rock. The oblique dotted lines divide the ranges of FNP (ANP–APP) values: < -20 , $-20 \dots 20$, > 20 , > 100

Таблица 4. Содержание примесных элементов в разных типах отвальных пород, г/т

Table 4. Content of impurity elements in different types of dump rocks, g/t

Элемент Element	Средн Average	Мин Min	Макс Max	Ст. откл St. dev	Кларк у/о Clark u/o	Средн Average	Мин Min	Макс Max	Ст. откл St. dev	Кларк о Clark basic	Средн Average	Мин Min	Макс Max	Ст. откл St. dev	Кларк кисл Clark acid	Кларк средн Clark medium
Cu	150	110	220	39	20	250	130	400	93	100	170	17	1500	249	20	35
Zn	120	87	160	24	30	160	130	190	24	130	210	38	1800	280	60	72
Pb	270	150	470	100	0,10	300	43	540	160	8,0	680	5,0	18 000	2900	20	15
Cd	5,3	4,0	6,2	0,73	0,05	4,2	3,2	6,2	1,3	0,19	5,1	н.о.	52	10	0,10	–
Ag	200	130	260	53	0,05	290	110	400	110	0,10	210	60	490	85	0,05	0,07
Cr	1450	350	2000	590	2000	930	330	2200	910	200	270	100	1300	205	25	50
Co	78	36	110	28	200	74	33	110	27	45	35	11	120	21	5,0	10
Ni	760	35	1150	380	2000	260	50	710	310	160	49	12	95	21	8,0	55
As	210	80	460	150	0,50	260	115	690	210	2,0	960	35	17 000	2940	1,5	2,4
Sb	110	78	150	24	0,10	130	63	270	73	1,0	150	18	1700	270	0,26	0,20
Se	49	27	77	17	0,05	28	9,0	64	20	0,05	51	7,0	120	31	0,05	0,05
Te	37	27	62	12	0,001	45	27	63	14	0,001	33	16	59	10	0,001	0,001
V	190	120	260	54	40	410	250	540	120	200	170	37	440	86	40	100
Mo	9,4	5,9	24	6,7	0,2	6,9	5,8	9,4	1,4	1,4	19	н.о.	300	49	1,0	0,90
Li	22	2,0	37	13	0,5	38	2,0	160	62	15	41	5,4	85	21	40	20
Rb	150	130	170	13	2,0	150	130	180	18	45	190	120	380	42	200	100
Sr	210	25	410	116	10	70	7	157	51	44	180	17	740	172	300	80

Кислотонейтрализующий потенциал по методу [24]

Восемь проб вмещающих пород (диабазы, метасоматиты, метасоматиты, метасоматиты) и пять образцов бедных руд характеризуются сильным выделением газа до бурного вскипания, а в семи образцах наблюдается газовыделение средней интенсивности (три пробы бедных руд и четыре пробы вмещающих пород (метасоматиты (2), метасоматиты, сланцы кварц-серицитовые). В целом отмечено, что для сланцев характерна слабая интенсивность «шипения» или его отсутствие, а для метасоматитов и метасоматитов – средняя или сильная интенсивность «шипения», обусловленная наличием карбонатов.

В веществе с сильным «шипением» содержание CO_2 установлено от 1,8 до 23 %, со средней величиной – 9,5 %, а для проб со средним «шипением» – от 1,4 до 12 % со средним содержанием 6,9 % (рис. 5). Для десяти проб было отмечено слабое «шипение» (CO_2 от <0,01 до 5,8 % при среднем 2,0 %), а 20 проб вещества вообще не дают реакции на добавление кислоты (CO_2 от <0,01 до 6,6 % при среднем 2,1 %). Представленные данные свидетельствуют, что интенсивность шипения не всегда строго связана с содержанием карбонатов, так как они присутствуют в виде разных минералов (кальцит, доломит, магнезит и др.), скорости реакции которых с кислотой существенно различаются (уменьшаются в ряду кальцит–доломит–магнезит [32]). Так что в тех пробах, где установлено существенное содержание углерода в форме карбонатов и одновременно низкая интенсивность «шипения» при тестовой реакции с соляной кислотой, по-видимому, мала концентрация кальцита, но присутствуют другие карбонатные минералы.

Определенный по методу Собека нейтрализующий потенциал также довольно высок: в 17 пробах

он превышает 100 кг CaCO_3 на 1 т породы. В девяти пробах определен относительно низкий нейтрализующий потенциал (<50 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$).

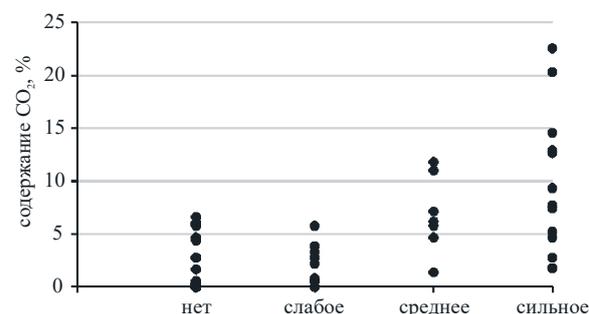


Рис. 5. Зависимость интенсивности «шипения» проб пород и бедных руд от содержания CO_2

Fig. 5. Dependence of the «fizz» intensity of rock samples and poor ores on CO_2 content

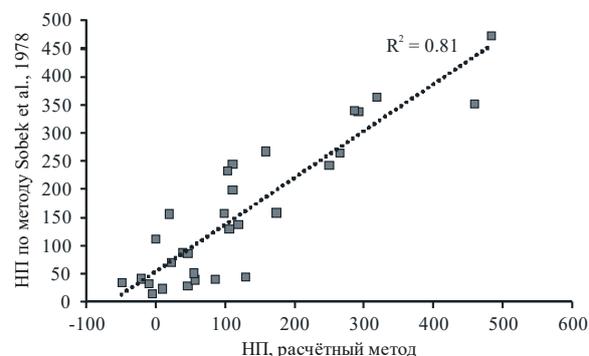


Рис. 6. Соотношение значений нейтрализующих потенциалов отвальных пород и бедных руд, определённых разными методами

Fig. 6. Ratio of neutralizing potentials of waste rocks and poor ores, determined by different methods

Сравнение двух методов (расчётного и метода Собека) определения нейтрализующего потенциала показывает хорошую сходимость (рис. 6), хотя по некоторым пробам отмечаются отклонения как в ту, так и в другую сторону. Это связано с допущениями того, что вся сульфидная сера в расчётном методе принимается как пиритная, а в данном случае это не так. То же – в отношении карбонатов.

Всё вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что вещество отвальных пород и бедных руд Раздолинского рудного узла обладает высокой способностью к нейтрализации кислоты, образующейся при окислении и гидролизе сульфидных минералов.

Таблица 5. Статистические параметры состава экспериментальных растворов (интенсивное окисление), электропроводность (ЭП) в мкСм/см, Eh в мВ, содержание HCO_3^- –Al в мг/л, Mn–V в мкг/л

Table 5. Statistical parameters of composition of experimental solutions (intensive oxidation), Electrical Conductivity (EC) in $\mu\text{S}/\text{cm}$, Eh in mV, content of HCO_3^- –Al in mg/L, Mn–V in $\mu\text{g}/\text{L}$

Элементы Elements	Среднее Average	Мин Min	Макс Max	Ст. откл St. dev.
ЭП/ЕС	241	94	1306	188
pH	7,77	2,75	9,03	1,13
Eh	424	352	665	61
HCO_3^-	93	<0,1	160	41
CO_3^{2-}	2,1	<0,1	6,0	1,9
SO_4^{2-}	49	1,0	500	91
NO_3^-	1,7	0,33	4,1	1,1
NO_2^-	0,71	0,11	2,1	0,40
NH_4^+	0,38	0,085	1,3	0,24
Cl^-	0,42	0,035	1,8	0,27
Ca^{2+}	12	0,50	80	17
Mg^{2+}	6,7	0,20	35	6,8
Na^+	33	2,7	56	7,1
K^+	4,9	0,23	16	3,5
Si	6,5	1,0	35	7,4
Fe	1,6	0,085	26	4,4
Al	0,42	0,029	10	1,4
Mn	260	2,3	4000	740
Ba	33	5,3	150	31
Rb	17	<5,0	44	13
Sr	130	4,0	610	140
Cu	17	<1,0	240	47
Zn	150	<1,0	2100	380
Pb	12	1,1	150	24
Cd	0	<0,5	2,0	0,48
Co	33	<0,1	370	88
Cr	52	3,3	710	110
Ni	43	<1,0	680	130
As	110	<5,0	2000	310
Sb	65	<1,0	341	83
Se	10	<2,0	36	7,5
Te	3,8	<0,2	14	4,7
Mo	8,0	<1,0	54	12
Hg	1,0	<0,05	5,2	1,0
Ti	10	0,52	76	15
V	25	0,19	400	57

Минералогия

Как следует из результатов рентгеноструктурного анализа и изучения полированных препаратов, наиболее распространённые сульфидные минералы в исследуемых породах – пирит и пирротин. Реже встречаются арсенопирит, сфалерит, халькопирит, единичные зерна тетраэдрита, пентландита, минералов ряда кобальтин-герсдорфит, станина в виде вростков в основные сульфиды (рис. 7).

Растворы пероксидного эксперимента

Значения pH практически всех растворов соответствуют слабо щелочной – щелочной области, за исключением трёх проб (сланцы кварц-серицитовые, метасоматиты), в которых среда растворов после интенсивного окисления стала кислой (табл. 5, рис. 8). В этих же растворах электропроводность заметно выше средней по выборке. Отметим, что по соотношению содержаний сульфидной серы и CO_2 , обсуждаемому выше (рис. 3), эти породы были выделены в группу I (относительно высокое количество сульфидов и низкое карбонатов), что определило низкий нейтрализационный потенциал, а следовательно, – возможность кислотообразования.

В целом щелочная среда большинства растворов после окисления проб подтверждает сделанные ранее выводы о высокой нейтрализующей способности отвальных пород. Кроме того, высокие значения pH водной среды способствуют снижению подвижности металлов.

Однако присутствие в околорудных метасоматитах сульфидов, сульфосолей, арсенидов определяет состав образующихся дренажных вод. Превышение над нормативными показателями (предельно допустимые концентрации химических веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения, ПДК_{рхн} [40]) отмечено для ряда элементов (рис. 9).

Концентрации Fe и Al практически во всех растворах пероксидного эксперимента превышают соответствующие ПДК. Но фон рудного поля (усреднённые значения для поверхностных и подземных вод) довольно близок к средним значениям в растворах, а максимальные фоновые концентрации превышены в двух пробах по железу (разности, в которых появилась кислая среда – сланцы кварц-серицитовые и метасоматиты) и в одной – по алюминию (бедные руды). Следует отметить, что кларк гидросферы по Al составляет 0,16 мг/л [42], в то время как ПДК_{рхн}(Al)=0,04 мг/л, т. е. в 4 раза ниже, чем среднее содержание в незагрязнённых речных водах. Несмотря на то, что в большинстве проб превышены ПДК по Cu и Zn, фоновые их концентрации также находятся на уровне, выше ПДК, а максимальные фоновые значения – существенно выше. Так же, как с Al, кларк меди в гидросфере (0,007 мг/л) выше, чем ПДК_{рхн} (0,001 мг/л). В трёх пробах из всей выборки (те же

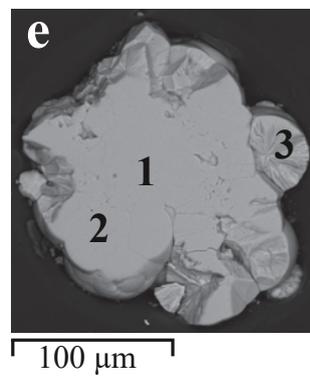
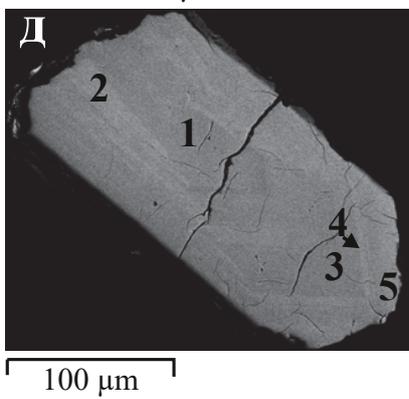
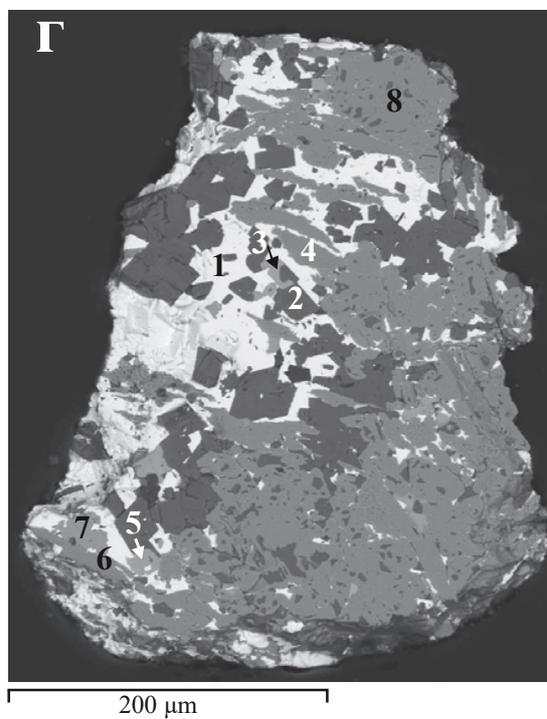
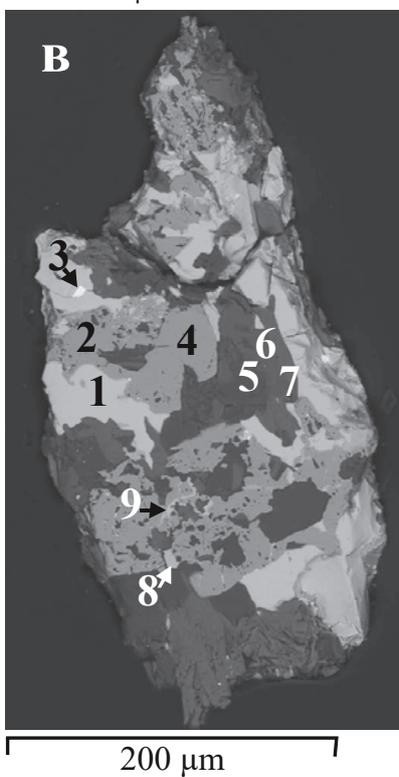
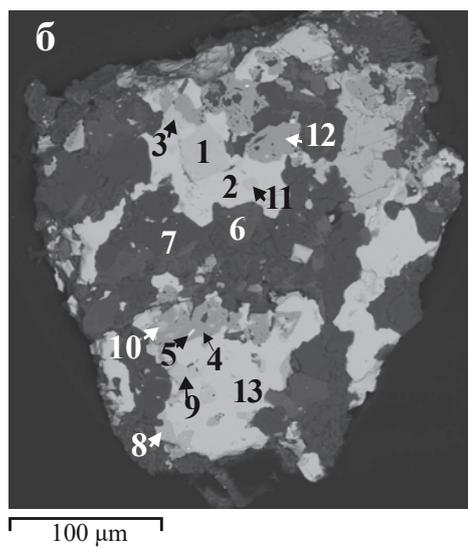
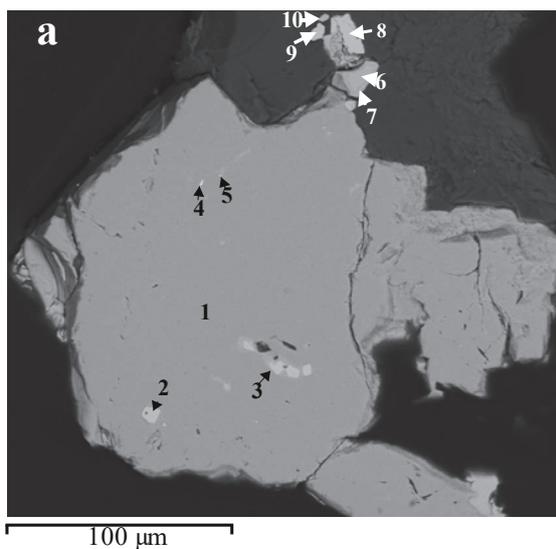


Рис. 7. Минеральные формы нахождения элементов в отвальных породах: а) зерно пирита с примесью Ni (т. 1) в сростании с пентландитом в виде небольших зерен (т. 6, 7, 10) и тонкой жилки (т. 5), содержит очень тонкое зерно галенита (т. 4) и вросстки минералов твердого раствора кобальтин-герсдорфит (т. 2, 3, 8, 9); б) многофазное сростание сульфидов, сульфосолей и сульфоарсенидов в кварц-карбонатной жиле (т. 6, 7). Выделения кобальтина-герсдорфита (т. 1, 3, 9, 11) в тетраэдрите (т. 2, 13), находящемся в сростании с пиритом (т. 4, 12). В пирите – тонкая иголка галенита (т. 5). Сфалерит (т. 10) образует округлые зерна в пирите и окаймляет тетраэдрит (т. 8); в) сростание пирита (т. 2, 4) с тетраэдри- том (т. 1) в кварц-карбонат-хлоритовой массе (т. 5, 6, 7). Тетраэдрит содержит небольшое зерно галенита (т. 3). Тетра- эдрит (т. 9) выполняет трещину в тонкозернистом пирите с выделениями кобальтина (т. 8); г) пирит (т. 4, 6, 8) в ср- стании с галенитом (т. 1) и сидеритом (т. 2). Сфалерит (т. 3, 5) и халькопирит (т. 7) образуют выделения на границах сростаний пирита с галенитом; д) зональное зерно арсенопирита. Зональность обусловлена закономерным распреде- ление примеси сурьмы; е) сростание гетита, содержащего примеси сурьмы и мышьяка (т. 1, 2), с радиально-лучистым агрегатом сидерита (т. 3), также содержащего примеси мышьяка

Fig. 7. Mineral forms of elements in dump rocks: a) pyrite grain with impurity of Ni (p. 1) in intergrowth with pentlandite in the form of small grains (p. 6, 7, 10) and thin veins (p. 5), contains a very fine grains of galena (p. 4) and intergrowth of a solid solution of cobaltite-gersdorfite (pp. 2, 3, 8, 9); б) multiphase intergrowth of sulphides, sulfosalts and sulfoarsenides in a quartz-carbonate vein. Grains of cobaltite-gersdorfite (pp. 1, 3, 9, 11) in tetrahedrite (pp. 2, 13) in intergrowth with pyrite (p. 4, 12). In pyrite – a thin needle of galena (p. 5). Sphalerite (p. 10) forms rounded grains in pyrite and fringes tetrahedrite (p. 8); в) inter- growth of pyrite (pp. 2, 4) with tetrahedrite (p. 1) in the quartz-carbonate-chlorite mass (pp. 5, 6, 7). Tetrahedrite contains a small grain of galena (p. 3). Tetrahedrite (p. 9) performs a crack in fine-grained pyrite with cobaltite grains (p. 8); г) pyrite (pp. 4, 6, 8) in intergrowth with galena (p. 1) and siderite (p. 2). Sphalerite (pp. 3, 5) and chalcopyrite (p. 7) form a grains at the boundaries of the intergrowth of pyrite with galena; д) zoned grain of arsenopyrite. Zoning is due to the regular distribu- tion of antimony impurities; е) intergrowth of goethite containing impurities of antimony and arsenic (pp. 1, 2) with a radial- radiant siderite aggregate (p. 3), also containing arsenic impurities

кислые растворы) концентрации этих металлов намного превышают фоновые. Высокий коэффициент корреляции между медью и цинком в растворах ($r=0,92$) обусловлен единой рудной ассоциацией сфалерита и халькопирита и, соответственно, близким поведением основных минералообразующих металлов.

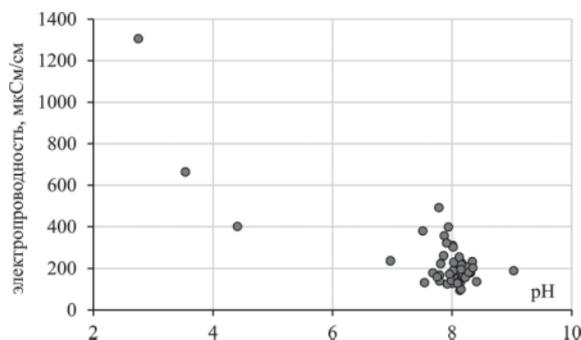


Рис. 8. Разброс значений pH и электропроводности в растворах пероксидного эксперимента

Fig. 8. Variation in pH and electrical conductivity in peroxide solutions

Свинец довольно активно переходит в раствор при окислении минеральной матрицы, в 15 пробах его концентрации превышают ПДК и фоновые значения. Галенит, присутствуя в виде мельчайших зерен в пирите, видимо, легко разрушается при локальном повышении кислотности, и свинец остается в растворе даже при его последующей нейтрализации. Распределение кобальта в пробах подобно распределению свинца: коэффициент корреляции между этими элементами $r=0,69$, что также связано с единой минеральной ассоциацией галенита и кобальтина-герсдорфита. Повышенные содержания Cr обнаружены главным образом в растворах, взаимодействовавших с основными и

ультраосновными породами: диабазами, метаультрабазитами, в которых источниками этого элемента могут служить хромшпинелид (Cr – 32,6 %) и гранат (Cr – 4,7 %).

Концентрации аниогенных элементов As и Sb в растворах, хотя и превышают значения ПДК_{рхн} по As (по Sb ПДК_{рхн} не установлен) в ряде проб, находятся на уровне фоновых содержаний, и лишь в одной пробе (метаультрабазит) установлено аномально высокое значение по мышьяку – 2 мг/л. Отметим, что связь между этими геохимически близкими элементами отсутствует.

Зависимость уровня концентраций элементов от кислотности/щелочности среды неоднозначна. В целом концентрации металлов (Cu, Zn, Pb) снижаются с ростом pH (рис. 10), хотя и в щелочной области содержания довольно высоки. Для элементов, проявляющих аниогенные свойства (Cr, As, Sb), такой тенденции не отмечается. Можно утверждать, что Cr и Sb при снижении кислотности даже увеличивают свою подвижность, в то время как концентрации As изменяются вне зависимости от значений pH растворов. Возможность миграции в нейтральных и щелочных водных потоках для мышьяка и сурьмы неоднократно отмечалась ранее [43–45].

Заключение

Вмещающие породы и бедные руды Раздолинского рудного узла, предназначенные для складирования, по силикатному составу представлены широким диапазоном от ультрабазитов до сланцев и их метасоматически переработанных разновидностей. Это указывает на представительность выборки и возможность экстраполяции полученных в данной работе результатов на весь спектр возможных отвальных пород, образующихся при разработке месторождений, входящих в его состав. В микро-

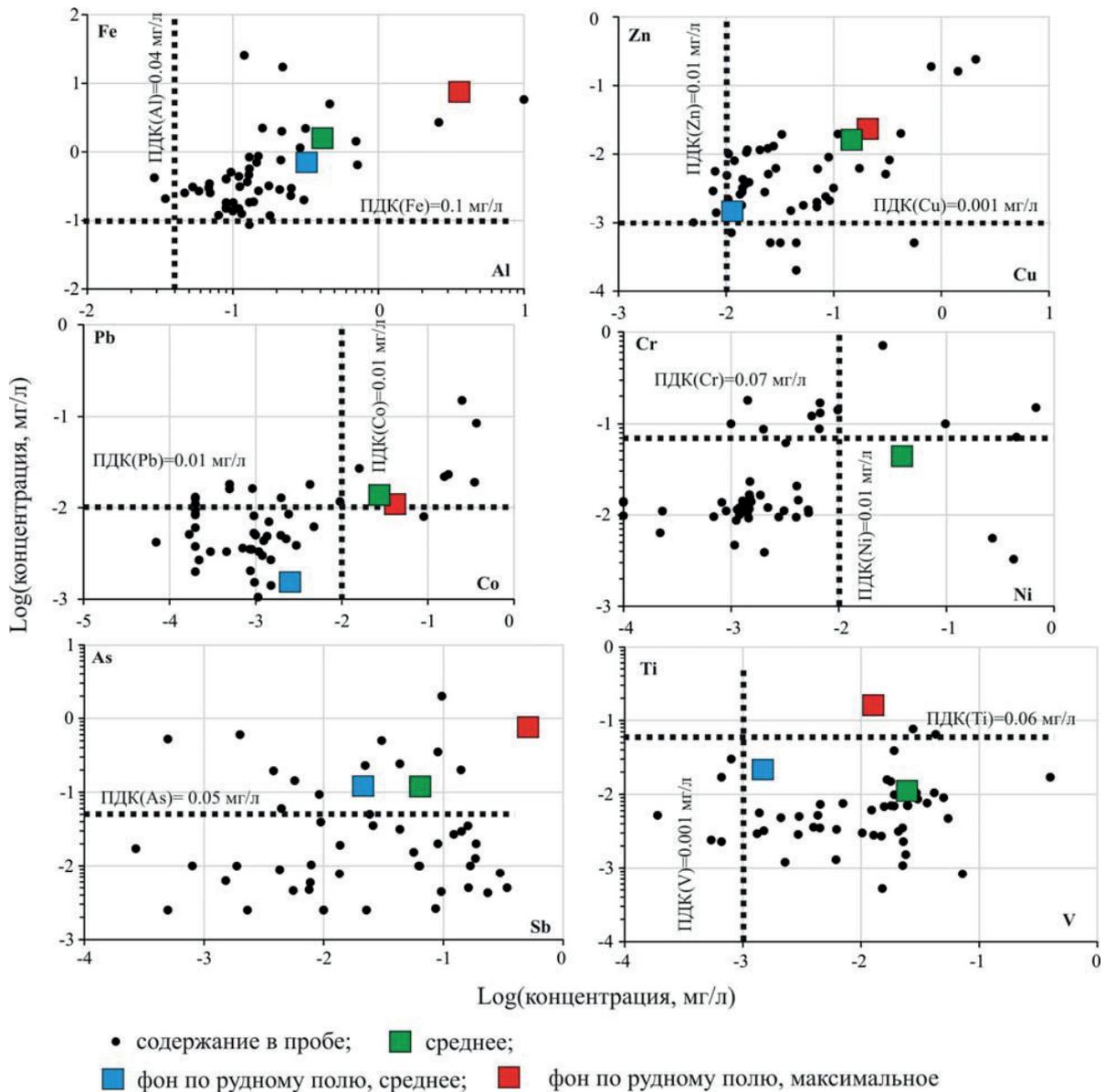


Рис. 9. Концентрации элементов в растворах пероксидного эксперимента, сравнение с фоновыми значениями по рудному полю и нормативами ПДК_{рн}

Fig. 9. Concentrations of elements in solutions of the peroxide experiment, comparison with background values for the ore field and MPC norms

элементном составе отвальных пород отмечаются повышенные концентрации свинца и аниогенных элементов (As, Sb, Se, Te) в большинстве проб. Концентрации меди и цинка лишь в небольшом количестве проб из выборки превышают кларковые значения.

На основании определения кислотообразующей и кислотонейтрализующей способности пород расчётным методом и методом Sobek et al. [24] установлено, что породы и бедные руды обладают высоким кислотонейтрализующим потенциалом в связи с присутствием значительных количеств карбонатизированных разностей и слабой сульфидацией околорудных метасоматитов. Получен-

ные данные однозначно свидетельствуют о крайне малой вероятности появления кислых стоков с отвалов, представленных исследуемыми породами и бедными рудами.

По данным пероксидного эксперимента при окислении минеральной матрицы основную опасность в стоках, кроме основных породообразующих элементов (Fe, Al), могут представлять аниогенные элементы: As, Sb, Se, Te. Однако сравнение с фоновыми концентрациями также свидетельствует о том, что серьёзную опасность в будущих стоках могут представлять металлы: Cd, Cu, Zn, Co, Pb. С ростом значений pH подвижность металлов снижается, в то время как чёткой зависим-

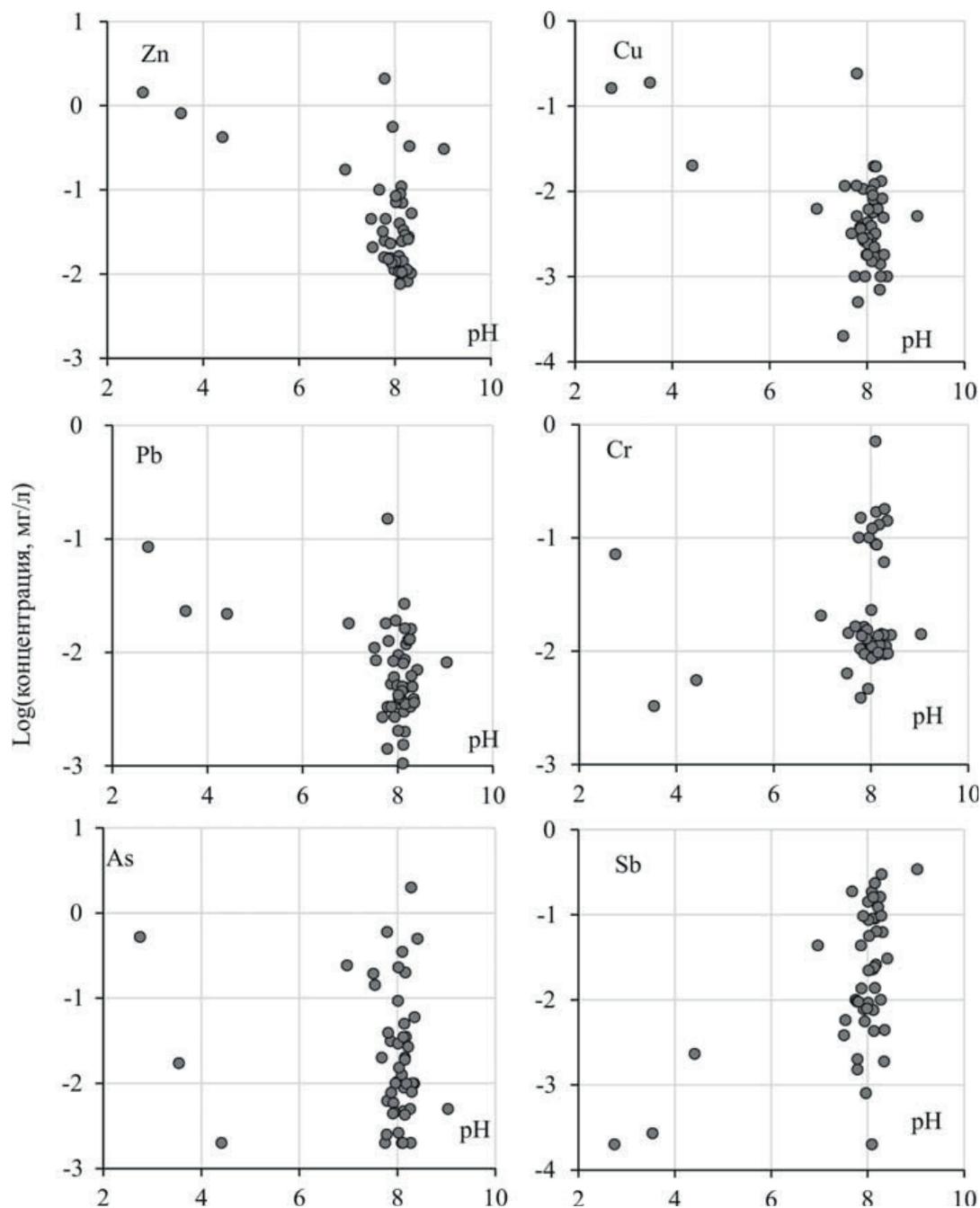


Рис. 10. Зависимость концентраций элементов в растворах пероксидного эксперимента от кислотности среды

Fig. 10. Dependence of the concentrations of elements in solutions of the peroxide experiment on the acidity

сти концентраций хрома, мышьяка, сурьмы от кислотности водной среды не отмечается. В некоторых случаях с ростом щелочности растворов подвижность хрома и сурьмы даже увеличивается, мобильность мышьяка в исследуемых породах наименее предсказуема.

Источниками металлов и анионогенных элементов в стоках являются сульфидные минералы: пирит, пирротин, сфалерит, галенит, халькопи-

рит, арсениды и сульфоарсениды: хлоантит, кобальтин-герсдорфит, сульфосоли: тетраэдрит.

Работа была выполнена в рамках проекта XI.138.3.1 ИНГГ СО РАН, при финансовой поддержке ООО «Красноярское ГРП» и РФФИ (грант № 17-05-00056). Авторы благодарят редактора журнала д.т.н., доц. А.С. Глазырина, д.г.-м.н., проф. С.И. Арбузова и к.г.-м.н. О.Е. Лепокурову за ценные замечания и пожелания, которые значительно улучшили текст статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lottermoser B.G. Mine wastes (second edition): Characterization, treatment, environmental impacts. – New York: Springer Berlin Heidelberg, 2007. – 304 p.
2. Mine Drainage Generation and Control Options / X. Wei, C.M. Rodak, S. Zhang, Y. Han, F.A. Wolfe // *Water Environment Research*. – 2016. – V. 88. – № 10. – P. 1409–1432.
3. Mine Drainage: Research and Development / X. Wei, S. Zhang, Y. Han, F.A. Wolfe // *Water Environment Research*. – 2017. – V. 89. – № 10. – P. 1384–1402.
4. Kefeni K., Msagati T.A.M., Mamba B.B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: a review // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 151. – P. 475–493.
5. Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 57. – P. 3–16.
6. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China / J. Liao, Z. Wen, X. Ru, J. Chen, H. Wu, C. Wei // *Ecotoxicology and environmental safety*. – 2016. – V. 124. – P. 460–469.
7. Cumulative impacts of dissolved ionic metals on the chemical characteristics of river water affected by alkaline mine drainage from the Kuala Lipis gold mine, Pahang, Malaysia / A.F. Abu Bakar, I. Yusoff, T.F. Ng, M.A. Ashraf // *Chemistry and Ecology*. – 2015. – V. 31. – № 1. – P. 22–33.
8. Saglam E.S., Akcay M. Chemical and mineralogical changes of waste and tailings from the Murgul Cu deposit (Artvin, NE Turkey): implications for occurrence of acid mine drainage // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 23. – № 7. – P. 6584–6607.
9. Tiwari A.K., Singh P.K., Mahato M.K. Assessment of metal contamination in the mine water of the West Bokaro Coalfield, India // *Mine Water and the Environment*. – 2017. – V. 36. – № 4. – P. 532–541.
10. Mobility and fate of Thallium and other potentially harmful elements in drainage waters from a decommissioned Zn-Pb mine (North-Eastern Italian Alps) / E. Pavoni, S. Covelli, G. Adami, E. Baracchini, R. Cattelan, M. Crosera, E. Petranich // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018. – V. 188. – P. 1–10.
11. Корнеева Т.В., Юркевич Н.В., Аминов П.Г. Геохимические особенности миграционных потоков в зоне влияния горнопромышленного техногенеза (г. Медногорск) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 2. – С. 85–94.
12. There is gold in the hills: predicting potential acid mine drainage events through the use of chemometrics / D. Cozzolino, S. Chandra, J. Roberts, A. Power, P. Rajapaksha, N. Ball, J. Chapman // *Science of The Total Environment*. – 2018. – V. 619. – P. 1464–1472.
13. Assessment and sources of heavy metals in surface sediments of Miyun Reservoir, Beijing / X. Zhu, H. Ji, Y. Chen, M. Qiao, L. Tang // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2013. – V. 185. – № 7. – P. 6049–6062.
14. Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas / L. Galvan, M. Olias, C.R. Canovas, A.M. Sarmiento, J.M. Nieto // *Journal of Hydrology*. – 2016. – V. 540. – P. 196–206.
15. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment / Z. Li, Z. Ma, T.J. van der Kuip, Z.W. Yuan, L. Huang // *Science of the Total Environment*. – 2014. – V. 468. – P. 843–853.
16. Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горнодобывающих предприятий с учетом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов / Рихванов Л.П., Абросимова Н.А., Барановская Н.В. и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 438 с.
17. Еделев А.В. Прогнозная оценка состава дренажных вод, взаимодействующих с сульфидсодержащим веществом // *Геология и геофизика*. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 144–157.
18. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Присекина Н.А. Геохимическая оценка потенциальной опасности отвальных пород Ведунгинского месторождения // *Геохимия*. – 2010. – № 3. – С. 58–73.
19. Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu–Mo deposit / N. Abrosimova, O. Gaskova, A. Loshkareva, A. Edelev, S. Bortnikova // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2015. – V. 157. – P. 1–14.
20. Pashkevich M., Petrova T.A. Technogenic impact of sulphide-containing wastes produced by ore mining and processing at the Ozernoe deposit: investigation and forecast // *Journal of Ecological Engineering*. – 2017. – V. 18. – № 6. – P. 127–133.
21. Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage / M.L. Michaud, B. Plante, B. Bussiere, M. Benzazoua, J. Leroux // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – V. 181. – P. 58–68.
22. Dold B. Acid rock drainage prediction: a critical review // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – V. 172. – P. 120–132.
23. US EPA (Environmental Protection Agency) Technical Document of Acid Mine Drainage Prediction. – Washington: Office of Solid Waste, Special Waste Branch, 1994. – 48 p.
24. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Mine Soils. Report 600/2–78–054 / A.A. Sobek, W.A. Schuller, J.R. Freeman, R.M. Smith. – Washington: US EPA, 1978. – 204 p.
25. Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage // *Environmental Geology*. – 1999. – V. 39. – Iss. 2. – P. 103–112.
26. Ritcey G.M. Tailings management in gold plants // *Hydrometallurgy*. – 2005. – V. 78. – № 1–2. – P. 3–20.
27. Lengke M.F., Davis A., Bucknam C. Improving management of potentially acid generating waste rock // *Mine Water and Environment*. – 2010. – V. 29. – № 1. – P. 29–44.
28. ARD Test Handbook. AMIRA P387A Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage / R. Smart, B. Skinner, G. Levay, A. Gerson, J. Thomas, H. Sobieraj, R. Schumann, C. Weisener, P. Weber, S. Miller, W. Stewart. – Melbourne: AMIRA International, 2002. – 42 p.
29. Сердюк С.С., Кирилленко В.А. Геология и перспективы золотонности южной части Южно-Енисейского рудного района // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2013. – V. 8. – P. 968–994.
30. ГОСТ 41–08–272–04. Управление качеством аналитической работы. Методы геологического контроля качества аналитических работ. – М.: ФГУП ВИМС, 2005. – 30 с.
31. Сера. Метод III категории. Химические методы. Инструкции № I-X, 2-X, 3-X. – М., 1986. – 12 с.
32. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. – Л.: Госхимиздат, 1955. – 105 с.
33. Титриметрическое определение диоксида углерода. Методика III категории. Научный совет по аналитическим методам. Химические методы. Инструкция № 230-X. – М., 1986. – 9 с.
34. ПНД Ф 14.2.99–97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом. – М.: ГВАК, 1997. – 20 с.
35. ГОСТ 4389–72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 9 с.
36. (ПНДФ 14.1:2:4.3–95) Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевых, поверхностных и

- сточных водах экстракционно-фотометрическим методом. – М.: ФБУ «ФЦАО», 1995. – 16 с.
37. РД 52.24.361–2008 Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2008. – 26 с.
38. РД 52.24.367–2010 Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2010. – 25 с.
39. РД 52.24.394–2012 Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений потенциометрическим методом с ионселективными электродами. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2012. – 26 с.
40. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М.: Минюст РФ, 2003. – 468 с.
41. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
42. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора, её состав и эволюция / пер. с англ. Р.Н. Соболева, Л.Т. Соболевой. – М.: Мир, 1988. – 384 с.
43. Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapan, Central Mexico / M.A. Armienta, G. Villasenor, O. Cruz, N. Ceniceros, A. Aguayo, O. Morton // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – № 11. – P. 2225–2237.
44. Bortnikova S., Bessonova E., Gaskova O. Geochemistry of arsenic and metals in stored tailings of a Co–Ni arsenide-ore, Khovu-Aksy area, Russia // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – № 11. – P. 2238–2250.
45. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings / M.B.J. Lindsay, M.C. Moncur, J.G. Bain, J.L. Jambor, C.J. Ptacek, D.W. Blowes // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 157–177.

Поступила 09.04.2018 г.

Информация об авторах

Бортникова С.Б., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Силантьева Н.В., эколог ООО «Красноярское ГРП».

Запольский А.Н., кандидат геолого-минералогических наук, гидрогеолог ООО «Красноярское ГРП».

Юркевич Н.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия.

Саева О.П., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Шевко А.Я., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории прогнозно-металлогенических исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Шуцаева О.В., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Еделев А.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 550.424:622.343.5:622'17

ASSESSMENT OF ACID-BASE ACCOUNTING OF MINE WASTE ROCKS AND MOBILITY OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS OF THE RAZDOLINSKY ORE FIELD (KRASNOYARSK TERRITORY)

Svetlana B. Bortnikova¹,
bortnikovasb@ipgg.sbras.ru

Natalya V. Silantyeva²,
silantevanv@polyus.com

Aleksandr N. Zapolsky²,
zapolskiyan@polyus.com

Nataliya V. Yurkevich¹,
yurkevichnv@ipgg.sbras.ru

Olga P. Saeva¹,
aevaop@ipgg.sbras.ru

Artem Ya. Shevko³,
sp@igm.nsc.ru

Olga V. Shuvaeva⁴,
olga@niic.nsc.ru

Aleksey V. Edelev¹,
edelevav@ipgg.sbras.ru

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3, Academician Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

² «Krasnoyarskoe GRP», 24, Krasnoy Gvardii street, Krasnoyarsk, 660077, Russia.

³ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 3, Academician Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

⁴ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3, Academician Lavrentyev avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance of the work is dictated by the need to remove potentially toxic metals and metalloids into the environment from dumps and tailings.

The aim of the research is to develop an integrated method for predicting the composition of drainage flows from dump rocks, determining acid and neutralization potentials, taking into account mineral forms – sources of toxic elements in drainage flows for Razdolinsky ore field.

Methods. Chemical composition of waste rocks and forming wastewaters was determined by X-ray diffraction, ICP-AES, potentiometry and classical analytical methods. Effluent acidity was predicted by calculating the acid and neutralization potentials. The neutralization potential of the substance of dumps and tailings was additionally determined according to the Sobek method to increase the reliability of assessment of acidic effluent occurrence. A peroxide experiment was carried out to assess the effluent composition at oxidation of dump rocks and destruction of mineral matrix.

Results. This article presents the results of the potential danger assessment for mine waste rocks formed during the development of the Razdolinsky gold ore deposit. The calculation of the acid and neutralization potentials ratio showed that wastewater from dumps will be neutral or weakly alkaline during the interaction of seasonal flows with the rocks. The main reason is in high content of carbonates and low amounts of sulfides. The resulting solutions also remained neutral or subalkaline in a peroxide experiment that simulates the long-term processes. The concentrations of metals in the effluent will be at a safe level – below the MPC. However, concentrations of anionic elements As, Sb, and V in the effluent exceed the normalization indices, which indicates that they remain mobile in both acidic and alkaline conditions. The results of the study allowed us to make a recommendation to control the level of toxic elements in the effluents.

Key words:

Mine waste rock, effluent, metals, arsenic, acidity prediction, acid neutralization potential.

The research was carried out within the project XI.138.3.1 IPGG SB RAS and financially supported by the «Krasnoyarsk GRP» and RFBR (grant no. 17–05–00056). The authors thankful to Aleksandr S. Glazyrin, Dr. Sc., Assoc. Prof., the editor of the journal, Olesya E. Lepokurova, Cand. Sc., and Sergey I. Arbuзов, Dr. Sc., professor, for useful comments, which made the paper better.

REFERENCES

1. Lottermoser B.G. *Mine wastes (second edition): Characterization, treatment, environmental impacts*. New York, Springer Berlin Heidelberg, 2007. 304 p.
2. Wei X., Rodak C.M., Zhang S., Han Y., Wolfe F.A. Mine Drainage Generation and Control Options. *Water Environment Research*, 2016, vol. 88, no. 10, pp. 1409–1432.
3. Wei X., Zhang S., Han Y., Wolfe F.A. Mine Drainage: Research and Development. *Water Environment Research*, 2017, vol. 89, no. 10, pp. 1384–1402.
4. Kefeni K., Msagati T.A.M., Mamba B.B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: a review. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 151, pp. 475–493.
5. Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 57, pp. 3–16.
6. Liao J., Wen Z., Ru X., Chen J., Wu H., Wei, C. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2016, vol. 124, pp. 460–469.
7. Abu Bakar A.F., Yusoff I., Ng T.F., Ashraf M.A. Cumulative impacts of dissolved ionic metals on the chemical characteristics of river water affected by alkaline mine drainage from the Kuala Lipis gold mine, Pahang, Malaysia. *Chemistry and Ecology*, 2015, vol. 31, no. 1, pp. 22–33.
8. Saglam E.S., Akcay M. Chemical and mineralogical changes of waste and tailings from the Murgul Cu deposit (Artvin, NE Turkey): implications for occurrence of acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 23, no. 7, pp. 6584–6607.
9. Tiwari A.K., Singh P.K., Mahato M.K. Assessment of metal contamination in the mine water of the West Bokaro Coalfield, India. *Mine Water and the Environment*, 2017, pp. 1–10.
10. Pavoni E., Covelli S., Adami G., Baracchini E., Cattelan R., Crosara M., Petranich E. Mobility and fate of Thallium and other potentially harmful elements in drainage waters from a decommissioned Zn-Pb mine (North-Eastern Italian Alps). *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 188, pp. 1–10.
11. Korneeva T.V., Yurkevich N.V., Aminov P.G. Geochemical features of migration flows in the impact zone of mining technogenesis (Mednogorsk) // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2017, vol. 328, no. 2, pp. 85–94. In Rus.
12. Cozzolino D., Chandra S., Roberts J., Power A., Rajapaksha P., Ball N., Chapman J. There is gold in the hills: predicting potential acid mine drainage events through the use of chemometrics. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 619, pp. 1464–1472.
13. Zhu X., Ji H., Chen Y., Qiao M., Tang L. Assessment and sources of heavy metals in surface sediments of Miyun Reservoir, Beijing. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, vol. 185, no. 7, pp. 6049–6062.
14. Galvan L., Olias M., Canovas C.R., Sarmiento A.M., Nieto J.M. Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas. *Journal of Hydrology*, 2016, vol. 540, pp. 196–206.
15. Li Z., Ma Z., Van der Kuijp T.J., Yuan Z.W., Huang L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 468, pp. 843–853.
16. Rikhvanov L.P., Abrosimova N.A., Baranovskaya N.V. *Biogekhimicheskiy monitoring v rayonakh khvostokhranilishch gornodobyvayushchikh predpriyatii s uchetom mikrobiologicheskikh faktorov transformatsii mineralnykh komponentov* [Biogeochemical monitoring of mining tailings, taking into account microbiological factors of the mineral component transformation]. Novosibirsk, SB RAS Press, 2017. 438 p.
17. Edelev A.V. Composition of drainage mine waters interacting with sulfide-containing rock: a predictive estimation. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 1, pp. 110–119. In Rus.
18. Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Prisekina N.A. Geochemical Estimation of the Potential Danger of Waste Rocks from the Vedugin-skoe Deposit. *Geochemistry International*, 2010, vol. 48, no. 3, pp. 280–294. In Rus.
19. Abrosimova N., Gaskova O., Loshkareva A., Edelev A., Bortnikova S. Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu–Mo deposit. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, vol. 157, pp. 1–14.
20. Pashkevich M., Petrova T.A. Technogenic impact of sulphide-containing wastes produced by ore mining and processing at the Ozernoe deposit: investigation and forecast. *Journal of Ecological Engineering*, 2017, vol. 18, no. 6, pp. 127–133.
21. Michaud M.L., Plante B., Bussiere B., Benzaazoua M., Leroux J. Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 181, pp. 58–68.
22. Dold B. Acid rock drainage prediction: a critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 172, pp. 120–132.
23. *US EPA (Environmental Protection Agency) Technical Document of Acid Mine Drainage Prediction*. Washington, Office of Solid Waste, Special Waste Branch, 1994. 48 p.
24. Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Mine Soils. Report 600/2-78-054*. Washington, US EPA, 1978. 204 p.
25. Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 1999, vol. 39, Iss. 2, pp. 103–112.
26. Ritcey G.M. Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 78, no. 1–2, pp. 3–20.
27. Lengke M.F., Davis A., Bucknam C. Improving management of potentially acid generating waste rock. *Mine Water and Environment*, 2010, vol. 29, no. 1, pp. 29–44.
28. Smart R., Skinner B., Levay G., Gerson A., Thomas J., Sobieraj H., Schumann R., Weisener C., Weber P., Miller S., Stewart W. *ARD Test Handbook. AMIRA P387A Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage*. Melbourne, AMIRA International, 2002. 42 p.
29. Serdyuk S.S., Kirilenko V.A. Geology and Prospects Zolotonosnosti South-Yenisei Mining District. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2013, vol. 8, pp. 968–994. In Rus.
30. *GOST 41-08-272-04. Upravlenie kachestvom analiticheskoy raboty. Metody geologicheskogo kontrolya kachestva analiticheskikh rabot* [State standard 41-08-272-04 Quality management of analytical works. Methods of geological quality control of analytical works]. Moscow, VIMS Publ., 2005. 30 p.
31. *Sera. Metod tretyey kategorii. Khimicheskie metody. Instruksia No I-H, 2-H, 3-H* [Sulfur. Method of III category. Chemical methods. Instruction No I-X, 2-X, 3-X]. Moscow, 1986. 12 p.
32. Knipovich Yu.N., Morachevsky Yu.V. *Analiz mineralnogo syr'ya* [Mineral analysis]. Leningrad, Goskhimizdat Publ., 1955. 105 p.
33. *Titrimetricheskoe opredelenie dioksida ugleroda. Metodika SH kategorii. Nauchnyy sovet po analiticheskim metodikam. Khimicheskie metody. Instruksiya № 230-H* [Titrimetric determination of carbon dioxide. Method III category. Scientific Council on Analytical Methods. Chemical methods. Instruction № 230-X]. Moscow, 1986. 9 p.
34. *PND F 14.2.99-97 Kolichestvennyy khimicheskiy analiz vod. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii gidrokarbonatov v probakh prirodnykh vod titrimetricheskim metodom* [Reference Document 14.2.99-97. Quantitative chemical analysis of water. Methods for measuring the mass concentration of bicarbo-

- nates in natural water samples by the titrimetric method]. Moscow, GUAK Publ., 1997. 20 p.
35. GOST 4389–72. *Voda pitevaya. Metody opredeleniya sodержaniya sulfatov* [State standard 4389–72. Drinking water. Methods for determination of sulfate content]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1974. 9 p.
 36. PNDF 14.1:2.4.3–95 *Kolichestvenny khimichesky analiz vod. Metodika izmereny massovoy kontsentratsii anionnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v pitevykh, poverkhnostnykh i stochnykh vodakh ekstraktsionno-fotometricheskim metodom* [Reference Document 14.1:2.4.3–95. Quantitative chemical analysis of water. Methods of measuring mass concentration of anionic surfactants in drinking, surface and waste waters by the extraction-photometric method]. Moscow, FCAO Publ., 1995. 16 p.
 37. RD 52.24.361–2008 *Massovaya kontsentratsiya khloridov v vodakh. Metodika vypolneniya izmereny potentsiometricheskim metodom s ionselektivnym elektrodom* [Reference Document 52.24.361–2008. Mass concentration of chlorides in waters. Methods for measuring by potentiometric method with ion-selective electrode]. Rostov-on-Don, Rosgidromet Publ., 2008. 26 p.
 38. RD 52.24.367–2010 *Massovaya kontsentratsiya nitratov v vodakh. Metodika vypolneniya izmereny potentsiometricheskim metodom s ionselektivnym elektrodom* [Reference Document 52.24.367–2010. Mass concentration of nitrates in waters. Methods for measuring by potentiometric method with ion-selective electrode]. Rostov-on-Don, Rosgidromet Publ., 2010. 25 p.
 39. RD 52.24.394–2012 *Massovaya kontsentratsiya ammoniynogo azota v vodakh. Metodika izmereny potentsiometricheskim metodom s ionselektivnymi elektrodami* [Reference Document 52.24.394–2012. Mass concentration of ammonium nitrogen in waters. Measurement technique by potentiometric method with ion-selective electrodes]. Rostov-on-Don, Rosgidromet Publ., 2012. 26 p.
 40. *Gigienicheskie normativy GN 2.1.5.1315–03. Predelno dopustimyye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh obektov khozyaystvenno-pitevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya* [Health Standards 2.1.5.1315–03. Maximum Permissible Concentrations (MPC) of Chemicals in the Water of Water Bodies of Drinking and Cultural-Household Water Use]. Moscow, Minyust RF Press, 2003. 468 p.
 41. Vinogradov A.P. Srednee sodержanie khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh gornykh porod zemnoy kory [Average content of chemical elements in the main types of rocks of the earth's crust]. *Geokhimiya*, 1962, no. 7, pp. 555–571.
 42. Taylor S.R., McLennan S.M. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford, Blackwell, 1985. 312 p.
 43. Armienta M.A., Villasenor G., Cruz O., Cenicerros N., Aguayo A., Morton O. Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapan, Central Mexico. *Applied Geochemistry*, 2012, vol. 27, no. 11, pp. 2225–2237.
 44. Bortnikova S., Bessonova E., Gaskova O. Geochemistry of arsenic and metals in stored tailings of a Co–Ni arsenide-ore, Khovu-Aksy area, Russia. *Applied Geochemistry*, 2012, vol. 27, no. 11, pp. 2238–2250.
 45. Lindsay M.B.J., Moncur M.C., Bain J.G., Jambor J.L., Ptacek C.J., Blowes D.W. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 57, pp. 157–177.

Received: 9 April 2018.

Information about the authors

Svetlana B. Bortnikova, Dr. Sc., chief scientist, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

Natalya V. Silantyeva, ecologist, «Ktrasnoyarskoe GRP».

Aleksandr N. Zapolsky, Cand. Sc., hydrogeologist, «Ktrasnoyarskoe GRP».

Nataliya V. Yurkevich, Cand. Sc., chief scientist, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

Olga P. Saeva, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

Artem Ya. Shevko, Cand. Sc., chief scientist, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Olga V. Shuvaeva, Dr. Sc., leading researcher, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS.

Aleksey V. Edelev, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.