

ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 504.054:669.018.674 + 504.064.47: 543.06

**ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД,
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИМ ВЕЩЕСТВОМ**

А.В. Еделев

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия*

Развитие методов прогноза состава дренажных вод сульфидсодержащих отходов горнодобывающей промышленности имеет большое значение. Исследование конкретных объектов способствует использованию установленных эмпирических зависимостей для анализа ситуаций в аналогичных техногенных системах.

В статье приведены значения кислотопродуцирующего и нейтрализующего потенциалов отвальных пород Ведугинского и Тасеевского месторождений золота (рассчитанные на основе измеренных содержаний сульфидной серы и CO_3^{2-}). Проведены эксперименты по ускоренному химическому выщелачиванию (пероксидный и динамический), определены значения pH, величины кислотности и щелочности (титруемые и рассчитываемые), концентрации ионов металлов (железа, цинка, меди, свинца, никеля, кобальта). Значения фактического кислотопродуцирующего потенциала твердого вещества отходов сопоставлены с данными о химическом составе модельных дренажных вод. Выявленные корреляции связаны с физико-химическими процессами, происходящими в системе вода—твердое вещество. Предложено использование величины фактического кислотопродуцирующего потенциала для прогнозной оценки химического состава реальных дренажных вод.

Окисление сульфидов, кислотопродуцирующий потенциал, нейтрализующий потенциал, кислотность.

**COMPOSITION OF DRAINAGE MINE WATERS INTERACTING WITH SULFIDE-CONTAINING ROCK:
A PREDICTIVE ESTIMATION**

A.V. Edelev

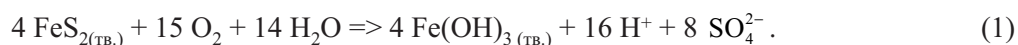
The development of the predictive estimation of drainage waters of sulfide-containing wastes from mining industry attracts much attention. Investigation of particular objects permits the development of empirical dependences for analysis of various situations in similar technogenic systems. In this contribution, the acid and neutralization potentials of the waste rocks from the Veduginskoe and Taseevskoe gold deposits were calculated from the measured contents of sulfide sulfur and CO_3^{2-} . Accelerated-leaching experiments (peroxide and dynamic) were carried out, and pH values, acidity and alkalinity (titrated and calculated), and metal (Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Co) concentrations were determined. The values of net acid generation potential were compared with the chemical composition of model drainage waters. The data were correlated with the physicochemical processes in the water-rock system. The value of net acid generation potential was proposed to use for estimating the chemical composition of mine waters.

Sulfide oxidation, acid generation potential, neutralization potential, acidity

ВВЕДЕНИЕ

При переработке руд образуется большое количество отходов (вскрышная порода, хвосты обогащения и др.), содержащих сульфидные минералы. Окисление последних при дренировании отходов приводит к образованию кислых стоков с высокой минерализацией [Емлин, 1991; Елпатьевский, 2003; Бортникова и др., 2006; Egiebor, Oni, 2007; Пучков и др., 2007]. Суммарный процесс кислотообразования

при сопряженном с гидролизом окислении пирита (FeS_2), одного из наиболее распространенных сульфидных минералов, можно представить следующим образом:



Наиболее широко распространенные минералы, способные результативно нейтрализовать кислые воды, — это карбонаты (кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , доломит $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$ и другие). Среди них наиболее эффективен кальцит [Соломин, Крайнов, 1994; Lottermoser, 2007]. Принята [Paktunc, 1999; Blowes et al., 2003] следующая схема взаимодействия карбонатов с кислотой:



Большое значение имеет изучение процессов долгосрочного взаимодействия сульфидсодержащих отходов с природными водами и развитие методов прогноза кислого дренажа [US EPA, 1994; Бортникова и др., 2010; Lengke et al., 2010]. Степень потенциальной опасности отвалов для окружающей среды обуславливает выбор природоохранных мер [Калинников и др., 2002; Johnson, Hallberg, 2005; Egiebor, Opi, 2007]. Исследование конкретных объектов способствует как получению более полной информации о них, так и использованию установленных зависимостей в аналогичных техногенных системах.

Интенсивность и продолжительность процессов окислительного выветривания сульфидов и как следствие образования кислых, содержащих высокие концентрации ионов металлов вод, являются сложными функциями минерального состава вещества, гидрологических и климатических условий [Blowes et al., 2003; Lottermoser, 2007]. Но в первом приближении прогнозная оценка химического состава дренажных вод может быть осуществлена с использованием параметров, характеризующих количество кислотопродуцирующих (сульфидов) и кислотонейтрализующих (карбонатов) минералов, — кислотопродуцирующий (КП) и нейтрализующий (НП) потенциалы, соответственно [Sobek et al., 1978; Skousen et al., 2002]. Возможность использования КП и НП для долгосрочной прогнозной оценки состава дренажных вод утверждается, исходя из методов их определения [Sobek et al., 1978; Skousen et al., 2002]. Сопоставление НП и КП с характеристиками будущих дренажных растворов затруднительно, так как для адекватной проверки требуется значительное время (годы) между определением КП и НП вещества отвалов и пробоотбором реальных дренажных растворов. В условиях лаборатории проводятся эксперименты, ускоряющие процессы выщелачивания, — динамический (в литературе также называется кинетический) [Sapsford et al., 2009; Бортникова и др., 2010] и пероксидный (или статический) [Jennings et al., 2000]. Опубликованы результаты сопоставления величин КП и НП для твердого вещества отходов со значениями pH растворов из пероксидных [Akabzaa et al., 2007; Moon et al., 2008; Lengke et al., 2010] и динамических [Lengke et al., 2010] экспериментов. Отмеченные закономерности согласуются с результатами настоящей работы.

Обсуждаемые величины КП и НП вещества отвалов пород Ведугинского месторождения рассматривались в работе О.Л. Гаськовой и С.Б. Бортниковой [2007] и сопоставлялись со значением pH водной вытяжки. Результаты динамического эксперимента обсуждались в статье С.Б. Бортниковой и коллег [2010], основное внимание было уделено динамике выщелачивания металлов (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Mo, Be и Hg) и неметаллов (As, Sb). Показано, что высокие концентрации элементов могут наблюдаться не только в кислых растворах, но и в слабощелочных (Sb, As, Mo, Hg).

Автор предлагает новый подход, демонстрируемый на конкретных объектах, который отличается от уже имеющихся комплексностью: осуществляется прогнозная оценка ряда характеристик модельных дренажных растворов (pH, фактическая кислотность (ФК) — разница между кислотностью и щелочностью, границы нахождения суммарной концентрации ионов металлов (Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Co)) по результатам химических анализов вещества сульфидсодержащих отвалов горнодобывающей промышленности (КП и НП). Часть рассматриваемых данных уже обсуждалась ранее [Еделев, 2009]. В настоящей работе расширена информация по динамическому эксперименту и включен материал по пероксидному эксперименту.

ОБЪЕКТЫ

Исследования были проведены с пробами вещества отвалов, образованных при разработке Тасеевского месторождения золота, и образцов отвалов пород, намечаемых для складирования при вскрыше рудных тел Ведугинского месторождения золота.

Золоторудное месторождение Тасеевское расположено в двух километрах от г. Балей (Забайкальский край), в период с 1948 по 1994 г. здесь было извлечено 16.3 млн т породы [Город..., 2008]. Данные о минеральном составе рудных тел [Бородаевская, Рожков, 1974; Юргенсон, Грабеклис, 1995] показывают, что основную долю объема жильного наполнения составляют халцедоновидный и пластинчатый

кварц (50—99 %), карбонаты (0.1—20 %) (кальцит, доломит, анкерит $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$), глинистые минералы (0.1—20 %) (каолинит, диккит), преимущественно в промышленных участках жил присутствует адуляр (0.01—20 %). Рудные минералы наряду с золотом представлены сульфидами (в среднем 0.5—1.5 %) и сульфосолями железа (пирит, марказит FeS_2 , арсенопирит FeAsS , бертьерит FeSb_2S_4), меди (халькопирит CuFeS_2 , тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, бурнонит CuPbSbS_3), сурьмы (антимонит Sb_2S_3), в меньшей степени свинца (галенит PbS) и цинка (сфалерит ZnS).

Ведугинское золото-сульфидное месторождение расположено на севере Красноярского края, в центральной части Енисейского кряжа, на левобережье среднего течения Ведуги. Минеральный состав первичных руд месторождения достаточно разнообразен [Сазонов и др., 1994; Генкин и др., 2002; Ножкин и др., 2011]. Породообразующие минералы представлены в основном кварцем, мусковитом, хлоритом, кальцитом, доломитом, и в меньшей степени — полевыми шпатами, турмалином, апатитом, сидеритом и другими минералами. Рудные — главные (1—3 %): пирротин Fe_7S_8 , пирит, арсенопирит; и второстепенные: халькопирит, антимонит, бертьерит, сфалерит, галенит, кобальтин CoAsS , джемсонит $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$, марказит, ульманит NiSbS , пентландит $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{CoS}_8$ и др.

Данные по количественному и качественному содержанию сульфидов и карбонатов в рассматриваемых пробах представлены в табл. 1.

МЕТОДОЛОГИЯ

Определение кислотопродуцирующего потенциала. КП — это величина, соответствующая максимальному количеству кислоты, способной образоваться в результате сопряженного с гидролизом окисления сульфидов (1), (3)—(7) [Sobek et al., 1978].

Продукты реакций (1), (3)—(9), (16)—(17), зависящие от pH раствора, рассчитаны для $\text{pH} = 7$.

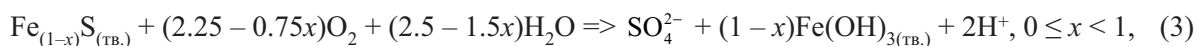
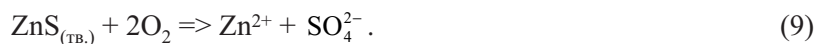
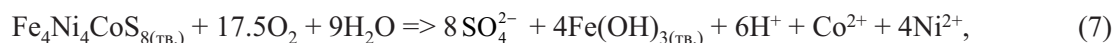
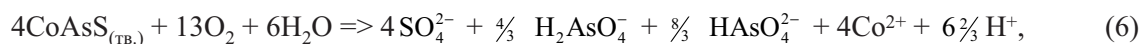
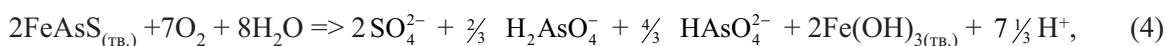


Таблица 1. Содержание сульфидной серы (S) и карбонатов (CO_3^{2-}) в отвальных породах Тасеевского (T01—T12) и Ведугинского (B01—B08) месторождений

№ пробы	Минерал	S, %	CO_3^{2-} , %	№ пробы	Минерал	S, %	CO_3^{2-} , %
T01	Py, Asp, Gn, Td, Brnot; Cal, Dol, Sd	2.1	1.7	T11	Py, Mr; Cal, Dol, Sd	1.6	3.3
T02	Py, Mr, Po, Asp; Dol, Cal, Sd	0.35	4.8	T12	Py, Mr; Dol	0.99	< 0.01
T03	Py, Mr; Dol, Cal, Sd	0.92	2.1	B01	Po, Py; Cal, Dol	0.58	1.6
T04	Py, Mr; Cal, Dol, Sd	0.04	1.3	B02	Po, Py; Cal, Dol	1.4	0.35
T05	Py, Po, Mr, Asp; Cal, Dol, Sd	4.9	2.7	B03	Py, Po, Asp, Sl; Cal, Dol	1.0	4.1
T06	Py, Mr; Dol	9.8	< 0.01	B04	Py, Asp, Po; Cal, Dol	2.2	0.35
T07	Py, Mr; Cal, Dol, Sd	0.60	5.8	B05	Py, Asp, Po, Mr; Cal, Dol	1.1	0.20
T08	Py, Mr; Cal, Dol, Sd	2.3	2.9	B06	Po, Py, Asp, Mr; Cal, Dol	1.4	0.56
T09	Py, Mr, Asp; Dol, Sd	2.1	0.80	B07	Py, Asp, Po; Cal, Dol	0.63	2.2
T10	Py, Mr, Gn; Cal, Dol, Sd	0.39	7.1	B08	Po, Mr, Asp; Cal, Dol	1.5	< 0.01

Примечание. Содержания углерода в форме карбонатов и сульфидной серы определялись аналитиком И.М. Фоминых (ИГМ СО РАН), по [Стукалова, 1959; Титриметрическое определение..., 1986; Сера..., 1986]. Качественный анализ минерального состава проводился методами оптической и сканирующей электронной (Jeol JSM-6380LA) микроскопии (Н.А. Абросимова, ИНГГ СО РАН).

Py — пирит, Mr — марказит, Asp — арсенопирит, Gn — галенит, Po — пирротин, Sl — сфалерит, Td — тетраэдрит, Brnot — бурнонит, Cal — кальцит, Dol — доломит, Sd — сидерит.



КП широко используется исследователями [Skousen et al., 2002; Blowes et al., 2003; Гаськова, Борникова, 2007] и контролирующими органами [US EPA, 1994], так как этот параметр является простым для понимания и определения. В российских экологических нормативах, применяемых при разработке месторождений полезных ископаемых, КП отсутствует. Но зарубежные горнодобывающие компании, работающие на территории Российской Федерации, используют его в своей практике.

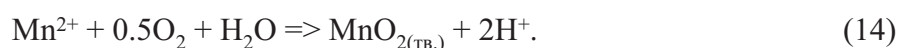
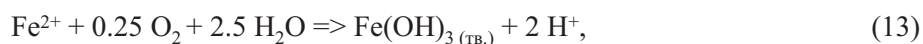
Согласно [Sobek et al., 1978; Skousen et al., 2002], величина КП рассчитывалась по содержанию сульфидной серы (10) и измерялась в количестве карбоната кальция (в кг/т), необходимом для нейтрализации кислоты. Условно принято, что одному молю сульфидной серы при окислении соответствуют два моля катионов водорода (1), (3), которые, в свою очередь, нейтрализуются одним молем карбоната (2). Однако в соответствии с принятыми схемами реакций при окислении арсенопирита (4) происходит образование 3.7 молей катионов водорода на каждый моль сульфидной серы, поэтому при значительном количестве арсенопирита возможна недооценка КП. При окислении халькопирита (5) выделяется 1 моль водорода/моль серы, кобальтина (6) — 1.7, пентландита (7) — 0.75, а при окислении галенита (8) и сфалерита (9) не происходит образования кислоты [Белогуб и др., 2007; Lottermoser, 2007], поэтому при значительном количестве указанных минералов возможна переоценка КП.

$$\text{КП} = 10 \times \eta(\text{S}_{\text{сульфид}}) \times \frac{\text{M}(\text{CaCO}_3)}{\text{M}(\text{S})} \approx 10 \times \eta(\text{S}_{\text{сульфид}}) \times \frac{100}{32} = \eta(\text{S}_{\text{сульфид}}) \times 31.25, \quad (10)$$

где 10 — коэффициент пересчета кг/т в мас. %; $\eta(\text{S}_{\text{сульфид}})$ — содержание сульфидной серы в веществе, мас. %; $\text{M}(\text{CaCO}_3)$ и $\text{M}(\text{S})$ — молярные массы карбоната кальция (100 г/моль) и серы (32 г/моль) соответственно.

Величины КП, рассчитанные для всех проб (Т01—Т12, В1—В8) двух месторождений, приведены в табл. 2.

Определение нейтрализующего потенциала. Для того чтобы количественно оценить способность вещества нейтрализовать кислые дренажные стоки, используют величину НП [Sobek et al., 1978; Skousen et al., 2002]. Часто значение НП рассчитывают исходя из содержания карбонатных минералов в веществе. При таком подходе существует опасность переоценить нейтрализующую способность пробы при значительном содержании карбонатов железа (II) и марганца (II) в связи с их последующим окислением и гидролизом (11)—(14). Также есть возможность недооценки нейтрализующей способности за счет присутствия некарбонатных минералов (в частности, алюмосиликатов), но их скорость реакции с кислотой гораздо меньше, чем карбонатов, и в целом величина НП для алюмосиликатов мала по сравнению с карбонатами [Jambor et al., 2002].



Расчет значений НП (кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$) [Paktunc, 1999] производился по (15) также для всех проб (Т01—Т12, В1—В8), и результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Величины КП и НП (кг CaCO₃/т)

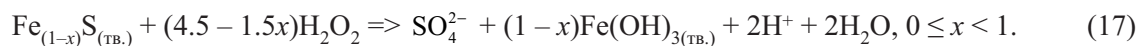
№ пробы	КП	НП	№ пробы	КП	НП
T01	66	29	T11	50	55
T02	11	80	T12	31	< 0.17
T03	29	35	B01	18	27
T04	1.3	22	B02	44	5.9
T05	1.5×10 ²	45	B03	33	69
T06	3.1×10 ²	< 0.17	B04	69	5.9
T07	19	97	B05	36	3.4
T08	71	49	B06	44	9.3
T09	66	13	B07	20	36
T10	12	118	B08	48	0.23

$$\text{НП} = 10 \times \eta(\text{CO}_3^{2-}) \times \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CO}_3^{2-})} \approx 10 \times \eta(\text{CO}_3^{2-}) \times \frac{100}{60} \approx \eta(\text{CO}_3^{2-}) \times 16.7, \quad (15)$$

где 10 — коэффициент пересчета кг/т в мас. %; $\eta(\text{CO}_3^{2-})$ — содержание карбонатов в веществе, мас. %; $M(\text{CaCO}_3)$ и $M(\text{CO}_3^{2-})$ — молярные массы карбоната кальция (100 г/моль) и кислотного остатка угольной кислоты (60 г/моль) соответственно.

Разница между величинами КП и НП называется фактическим кислотопродуцирующим потенциалом: ФКП = КП – НП [Sobek et al., 1978]. В работах [Skousen et al., 2002; Lengke et al., 2010] обобщены критерии прогноза образования кислых и нейтральных дренажных вод по значению ФКП. К единому мнению разные исследователи не пришли и считают, что кислые воды образуются, если ФКП превышает –20, –10, 0, 2.3, 5 кг CaCO₃/т, а нейтральные и слабощелочные, — если ФКП меньше –80, –30, –20, –15, –12, –2.3 кг CaCO₃/т. Многие авторы параллельно с разностью КП и НП используют их частное и для него предлагают аналогичные критерии прогноза кислых дренажных вод.

Пероксидный эксперимент. При проведении пероксидного эксперимента, в котором в качестве окислителя используется перекись водорода, происходит максимально быстрое и полное окисление присутствующих в веществе сульфидных минералов [Jennings et al., 2000; Lengke et al., 2010]. При окислении сульфидов кислородом в присутствии воды (1), (3) и при окислении их раствором перекиси водорода (16)—(17) образуются сходные продукты [Jennings et al., 2000]. Поэтому пероксидный эксперимент можно считать методом быстрого получения раствора, аналогичного естественному дренажному раствору, образуемому при выветривании сульфидсодержащего вещества за длительный промежуток времени.



Для проведения этого эксперимента использовались пробы с Тасеевского месторождения (1 г, фракция +0.25...–0.1 мм). К навеске добавляли 100 мл раствора перекиси водорода (15 %) (pH = 7). Раствор выдерживали двое суток при комнатной температуре, затем нагревали для удаления остатков перекиси, после охлаждения измеряли значение pH, определяли концентрации металлов (Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Mn, Al), сульфат-ионов, титруемые кислотность и щелочность (табл. 3).

Динамический эксперимент. При проведении динамических экспериментов происходят постепенное окисление сульфидов и переход в раствор продуктов реакции в контролируемых лабораторных условиях [Sapsford et al., 2009; Бортникова и др., 2010]. Процессы химического выветривания вещества в эксперименте проходят значительно быстрее, чем в естественных условиях, из-за измельченности пробы, принудительной аэрации и регулярного смыва продуктов реакции. Однако окисления всех присутствующих в веществе сульфидных минералов не происходит в связи с ограниченной длительностью эксперимента. Тем не менее за время его проведения существенно изменяется химический состав вытекающих растворов (увеличение концентрации сульфат-ионов и катионов металлов, снижение значения pH). Поэтому динамические эксперименты используются для оценки состава дренажных стоков из отвалов в долгосрочной перспективе [Sapsford et al., 2009]. Многие исследователи [US EPA, 1994; Sapsford et al., 2009; Гаськова и др., 2010; Lengke et al., 2010] используют похожие эксперименты, в них

Таблица 3. Состав растворов в пероксидных экспериментах с веществом пород Тасеевского месторождения

№ пробы	рН	Fe, мг/л	$\sum C(i)$, мкмоль/л* <small>i = Zn, Cu, Pb, Ni, Co</small>	Al	Mn	SO ₄ ²⁻	ТК	ТЩ
				мг/л			мг CaCO ₃ /л	
T01	2.30	39	17	1.7	1.1	1.4×10 ²	2.9×10 ²	0
T02	7.30	1.6	0.39	2.4	0.06	1.2×10 ²	8.9	75
T03	4.30	4.7	7.3	0.41	1.4	1.4×10 ²	53	49
T04	7.40	2.4	1.8	4.5	0.17	35	8.9	1.1×10 ²
T05	1.76	1.0×10 ²	18	2.8	1.5	6.8×10 ²	1.5×10 ³	0
T06	1.74	7.8×10 ²	11	0.71	0.25	5.5×10 ²	5.6×10 ³	0
T07	7.80	1.6	0.18	< 0.02	0.04	80	8.9	1.1×10 ²
T08	2.67	22	31	3.2	1.2	5.3×10 ²	4.7×10 ²	0
T09	2.30	66	36	1.9	1.6	2.2×10 ²	4.4×10 ²	0
T10	7.70	1.3	2.8	0.36	0.07	57	8.9	1.5×10 ²
T11	2.50	25	65	2.0	1.4	3.5×10 ²	2.0×10 ²	0
T12	2.69	8.8	15	0.93	0.45	80	4.1×10 ²	0

Примечание. Значение рН измерено с помощью рН-метра-иономера ЭКСПЕРТ-001-3. Концентрации металлов определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (аналитик Н.В. Андросова, ИГМ СО РАН), сульфат-ионов — турбидиметрическим методом [РД 52.24.405-95, 1995].

* Концентрации металлов пересчитаны из мг/л в мкмоль/л для представления на рис. 2.

могут различаться соотношения вода—твердое вещество, длительность циклов увлажнения и высыхания, но общими остаются продолжительность эксперимента в несколько недель (как правило, больше 10), цикличность добавления воды и анализ стоков.

Эксперименты были проведены с пробами Ведугинского месторождения. Вещество (0.3 кг, фракция +0.25...–0.1 мм) загружали в колонки высотой 10 см и диаметром 6.5 см, на протяжении 20 недель ежедневно продували воздухом (0.01 мл/мин), а каждый седьмой день промывалось дистиллированной водой в объеме 50 мл, в стоке определяли значения рН, концентрации металлов (Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Mn, Al), сульфат- и гидрокарбонат-ионов. В данной работе рассмотрены результаты анализа растворов, полученных на 20-й неделе эксперимента (табл. 4).

Конечно, растворы, которые получаются в динамическом и пероксидном экспериментах, не будут количественно идентичны будущим дренажным стокам из отвалов. Но так как процессы, протекающие в системе вода—твердое вещество в условиях отвала и экспериментов, сходны, качественное сходство образующихся дренажных растворов можно использовать для прогнозных оценок состава стоков из отвалов.

Определение кислотности и щелочности. Под кислотностью раствора понимается величина, характеризующая суммарное количество веществ, вступающих в реакцию с гидроксид-анионами при изменении рН от начального значения (индивидуального для каждой пробы) до 8.3 [Соломин, Крайнов, 1994; Kirby, Cravotta, 2005a].

Конечное значение рН = 8.3 соответствует состоянию равновесия водного раствора с кальцитом и атмосферным углекислым газом [Гаррелс, Крайст, 1968]. При равновесии раствора (рН = 8.3) с атмосферным кислородом Eh ~ 0.74 В [Гаррелс, Крайст, 1968]. Выбор указанных условий (равновесие с кальцитом и воздухом) имеет существенное практическое значение, так как нейтрализация кислых дренажных вод кальцитом в условиях открытости по отношению к атмосфере применяется достаточно широко [Lottermoser, 2007]. При рН = 8.3 и Eh = 0.74 В преобладающими равновесными формами существования будут для железа — Fe(OH)_{3(тв.)}, для алюминия — Al(OH)_{3(тв.)}, для марганца — MnO_{2(тв.)}, для сульфат-иона — SO₄²⁻ (в свободном виде и в виде комплексов), что показано в [Соломин, Крайнов, 1994; Kirby, Cravotta, 2005a] и может быть легко подтверждено расчетами исходя из соответствующих констант комплексообразования, произведений растворимости, электродных потенциалов и констант ионизации кислот.

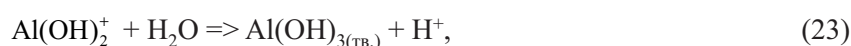
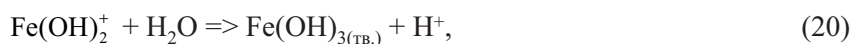
Наиболее характерные для дренажных растворов сульфидсодержащих отвалов [Kirby, Cravotta, 2005a] процессы записаны в виде (13)—(14), (18)—(24). Так как поглощение гидроксид-анионов в водных растворах эквивалентно выделению ионов H⁺, то реакции (13)—(14), (18)—(24) записаны так, как принято в литературе [Соломин, Крайнов, 1994; Kirby, Cravotta, 2005a].



Таблица 4. Состав растворов в динамических экспериментах с веществом пород Ведугинского месторождения

№ пробы	рН	Fe, мг/л	$\sum C(i)$, мкмоль/л* <small>i=Zn, Cu, Pb, Ni, Co</small>	Al	Mn	SO ₄ ²⁻ , г/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л
				мг/л			
B01	7.85	0.08	1.2	< 0.1	0.01	0.66	1.5×10 ²
B02	3.70	1.1×10 ²	9.5	2.6	46	0.90	19
B03	7.61	0.11	0.65	< 0.1	0.44	0.39	1.7×10 ²
B04	3.48	96	26	3.1	21	0.86	25
B05	4.12	2.0×10 ²	52	2.3	13	1.5	24
B06	4.24	1.8×10 ²	12	1.7	40	1.5	27
B07	7.96	0.07	0.87	< 0.1	0.10	0.25	1.5×10 ²
B08	2.96	1.9×10 ²	1.3×10 ²	40	10	1.1	< 3

Примечание. Значение рН измерено с помощью рН-метра-иономера ЭКСПЕРТ-001-3. Концентрации металлов определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (аналитик Л.Б. Трофимова, ИГМ СО РАН), сульфат-ионов — турбидиметрическим методом [РД 52.24.405-95, 1995], гидрокарбонат-ионов — титриметрическим (к.г.-м.н. Н.В. Юркевич, ИНГТ СО РАН).



Начальные значения рН растворов, полученных в экспериментах, находятся в интервале от 1.74 до 7.96 (см. табл. 3 и 4). Поэтому при определении кислотности для части растворов актуальны процессы (18), (19), (21), (24), соответствующие сильноокислым условиям среды.

В работе использовались два метода определения кислотности: титрование и расчет на основе аналитических измеренных концентраций ионов.

Титруемая кислотность (ТК) измерялась методом потенциометрического титрования (конечная точка рН = 8.3, титрант — раствор гидроксида натрия) растворов, полученных в пероксидном эксперименте. При этом для проб, значение рН которых изначально было меньше 2, использовался раствор гидроксида натрия с концентрацией 0.49 М, а для остальных проб — 0.089 М.

Рассчитываемая кислотность (РК) (мг СаСО₃/л) основывалась на (13), (14), (18)—(24) и вычислялась по (25) [Hedin, 2006] для растворов, полученных в пероксидном и динамическом экспериментах. Доля форм (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺ и т.д.) рассчитывалась в программном комплексе WATEQ4F [Ball, Nordstrom, 1991].

$$\text{PK} = 50 \times \left\{ 10^{3-\text{pH}} + \frac{[\text{Fe}]}{56} \times \frac{\sum_{i=0}^3 (3-i) \times \langle \text{Fe}(\text{OH})_i^{(3-i)+} \rangle + \sum_{i=0}^2 (2-i) \times \langle \text{Fe}(\text{OH})_i^{(2-i)+} \rangle}{100} + \frac{2 \times [\text{Mn}]}{55} + \frac{[\text{Al}]}{27} \times \frac{\sum_{i=0}^3 (3-i) \times \langle \text{Al}(\text{OH})_i^{(3-i)+} \rangle}{100} + \frac{[\text{HSO}_4^-]}{97} \right\}, \quad (25)$$

где 50 — молярная масса эквивалента карбоната кальция, мг/ммоль; 10³ — коэффициент пересчета моль/л в ммоль/л; 10^{-рН} — концентрация катионов водорода, моль/л; 56, 55, 27, 97 — молярные массы

железа, марганца, алюминия и гидросульфат-иона, соответственно, мг/ммоль; $\langle \text{Fe}(\text{OH})_i^{(2-i)+} \rangle$, $\langle \text{Fe}(\text{OH})_i^{(3-i)+} \rangle$, $\langle \text{Al}(\text{OH})_i^{(3-i)+} \rangle$ — доли форм железа (II и III) и алюминия соответственно, %; $[\text{Fe}]$, $[\text{Al}]$, $[\text{Mn}]$, $[\text{HSO}_4^-]$ — аналитические концентрации железа, алюминия, марганца и гидросульфат-иона соответственно, мг/л. По расчетам автора, с использованием программного комплекса WATEQ4F доля гидроксокомплексов марганца (II) при $\text{pH} \leq 7.96$ не превышает 0.1 %, поэтому в (25) они не учитываются. Коэффициенты перед слагаемыми (25) определяются количеством катионов водорода, выделяющимся в соответствующих реакциях (13), (14), (18)—(24). Например, перед $\langle \text{Al}(\text{OH})^{2+} \rangle$ коэффициент будет 2, так как для образования $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{тв.})}$ должны пройти реакции (22) и (23) (выделяется по одному катиону водорода).

Под щелочностью понимается количественный показатель способности водной среды реагировать с катионами водорода при понижении величины pH до значения 4.5 [Kirby, Cravotta, 2005a] (определение щелочности соответствует Национальному стандарту РФ [ГОСТ..., 2009]).

В работе использовались два метода определения щелочности: титрование и расчет на основе аналитически измеренных концентраций ионов.

Титруемая щелочность (ТЩ) измерялась методом потенциометрического титрования (конечная точка $\text{pH} = 4.5$, титрант — раствор 0.01 М HCl) растворов, полученных после окисления вещества H_2O_2 .

При определении рассчитываемой щелочности (РЩ) кроме гидроксид-анионов учитывались только гидрокарбонат-анионы ((26) и (27) соответственно), так как для рассматриваемых в работе растворов ($4.5 < \text{pH} < 8.0$) содержание других соединений, являющихся акцепторами катионов водорода (карбонат-, сульфид-, гидросульфид-анионы и др.), предположительно несущественное.



Вычисление РЩ (мг $\text{CaCO}_3/\text{л}$) проводилось для растворов, полученных в динамическом эксперименте (28) [Kirby, Cravotta, 2005a].

$$\text{РЩ} = 50 \times \left\{ 1000 \times 10^{-(14-\text{pH})} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{61} \right\}, \quad (28)$$

где 50 — молярная масса эквивалента карбоната кальция, мг/ммоль; 1000 — коэффициент пересчета моль/л в ммоль/л; $10^{-(14-\text{pH})}$ — концентрация гидроксид-ионов, моль/л; 61 — молярная масса гидрокарбонат-иона, мг/ммоль; $[\text{HCO}_3^-]$ — аналитическая концентрация гидрокарбонат-ионов, мг/л.

Разница между величинами кислотности (ТК или РК) и щелочности (ТЩ или РЩ) называется фактической кислотностью: $\text{ФРК} = \text{РК} - \text{РЩ}$ или $\text{ФТК} = \text{ТК} - \text{ТЩ}$ [Kirby, Cravotta, 2005a].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление ФКП и значения pH растворов. В условиях динамического и пероксидного экспериментов количество выделенных в раствор катионов водорода пропорционально (в соответствии с реакциями (1), (3)—(7), (16)—(17)) содержанию сульфидных минералов в веществе, т.е. величине КП. Связывание H^+ идет преимущественно по (2) и вклад в баланс этого процесса пропорционален содержанию карбонатов, т.е. величине НП. Таким образом, значения pH модельных растворов, полученных в экспериментах, предполагаются антибатными рассчитанным ФКП (для больших значений ФКП характерны меньшие величины pH, и наоборот). Подтверждением этого предположения является рис. 1. При этом все пробы разделяются на три группы. Первая — это пробы вещества с ФКП ≤ -8 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$ и значениями pH раствора от 7 до 8. В этой группе присутствует проба с весьма низкой величиной ФКП = -106 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$, что позволяет использовать вещество, которому соответствует эта проба, в качестве нейтрализующего барьера. Вторая группа — это пробы вещества с ФКП ≥ 20 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$ и значениями pH раствора от 3 до 4.5 (растворы из динамического эксперимента) и от 2 до 3 (из пероксидного эксперимента). В этой группе две пробы имеют крайне высокие значения ФКП (108 и 306 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$), и являются наиболее кислотопродуктивными. Третья группа — это пробы с отрицательным ФКП (ФКП(Т03) = -6.3 и ФКП(Т11) = -5.1 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$), но кислыми значениями pH растворов (4.3 и 2.5 соответственно). По-видимому, это связано с тем, что имеющееся несущественное превышение НП над КП

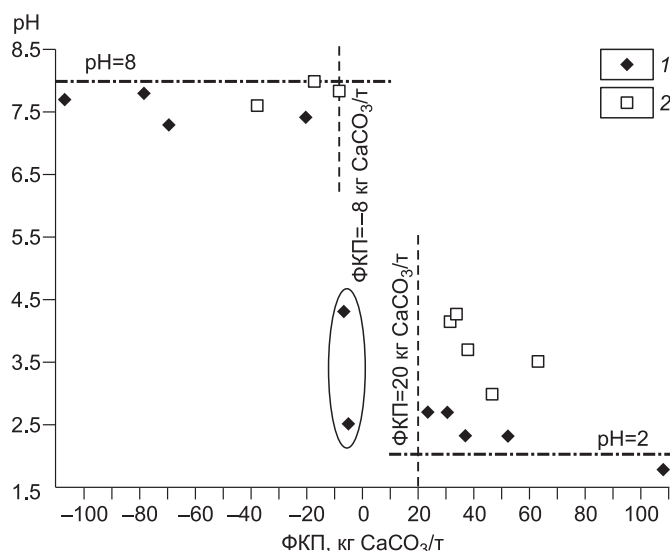


Рис. 1. Сопоставление величин ФКП и рН растворов, полученных в пероксидных экспериментах по выщелачиванию вещества отвальных пород Тасеевского месторождения (1) и в динамических экспериментах по выщелачиванию вещества потенциальных отвальных пород Ведугинского месторождения (2).

На диаграмме не показаны результаты анализа пр. Т06 (ФКП = 3.1×10^2 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$, рН = 1.74).

(см. табл. 2) осуществляется за счет сидерита (см. табл. 1), который учитывается при расчете НП по формуле (15), но не вносит вклад в нейтрализацию кислоты (см. выше).

На рис. 1 наблюдается условная «верхняя граница», соответствующая значению рН ~ 8, т.е. при уменьшении ФКП ниже -9 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$ не происходит существенного изменения рН. Граница связана с процессами равновесия карбоната кальция с раствором, равновесным с атмосферой. Условная «нижняя граница» с рН ~ 2 соответствует зоне начала активного растворения алюмосиликатов [Lottermoser, 2007].

Для вещества с ФКП > 0 значения рН растворов, полученных в пероксидном эксперименте, ниже на 1—2 единицы по сравнению с растворами, полученными в динамическом (см. рис. 1). Этот факт связан с более глубоким протеканием реакции окисления сульфидных минералов в эксперименте с H_2O_2 .

Используя данные ФКП, были рассчитаны (29) оценочные значения рН для некоторых растворов пероксидного эксперимента (с ФКП > 0). Связь ФКП (в мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$ = кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$) с концентрацией ионов H^+ основывалась на (2).

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{\text{ФКП} \times 1 \times 2}{100 \times 1000 \times 0.1}\right), \quad (29)$$

где 1 — масса пробы в пероксидном эксперименте, г; 2 — коэффициент пересчета (одной молекуле CaCO_3 эквиваленты 2 иона H^+ (2)); 100 — молярная масса карбоната кальция, мг/ммоль; 1000 — коэффициент пересчета ммоль/л в моль/л; 0.1 — объем раствора в пероксидном эксперименте, л.

Результаты расчетов (табл. 5) сопоставимы с результатами измерений, что свидетельствует о достоверности модели, лежащей в основе вычисления КП и НП. При этом для всех рассматриваемых растворов рассчитанное значение рН ниже измеренного. Связано, это, по-видимому, с дополнительной нейтрализацией кислых растворов некарбонатными минералами.

Сопоставление ФКП и суммарных концентраций металлов в растворах. В настоящей работе определялись наиболее типичные для выбранных сульфидных руд металлы: Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Co. По литературным данным [Бородаевская, Рожков, 1974; Сазонов и др., 1994; Юргенсон, Грабеклис, 1995; Генкин и др., 2002; Ножкин и др., 2011], в веществе рассматриваемых объектов присутствуют сульфиды и сульфосоли, содержащие указанные металлы (пирит, пирротин, марказит, арсенопирит, бертьерит, халькопирит, тетраэдрит, бурнонит, галенит, сфалерит, кобальтин, джемсонит, ульманит, пентландит). Но анализ минерального состава проб выявил только пирит, пирротин, марказит, арсенопирит, тетраэдрит, бурнонит, галенит, сфалерит (см. табл. 1). Таким образом, возможно, в части проб ряд элементов (цинк, медь, свинец, никель, кобальт) находится в виде примесей. Например, в пр. Т05 не обнаружены сфалерит и халькопирит (см. табл. 1), но в экспериментальных растворах цинк и медь присутствуют (см. табл. 3).

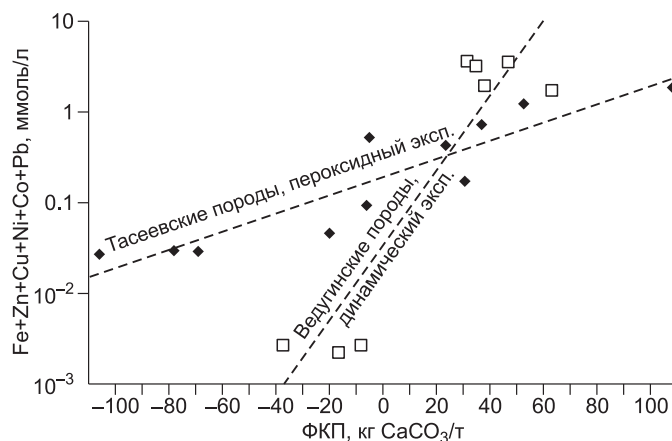
Таблица 5. Измеренные и рассчитанные значения рН для части растворов пероксидного эксперимента*

рН	T01	T05	T06	T08	T09	T12
рН _{измер.}	2.30	1.76	1.74	2.67	2.30	2.69
рН _{расч.}	2.1	1.7	1.2	2.3	2.0	2.2

* Пояснения см. в тексте.

Рис. 2. Сопоставление величин ФКП и суммы концентраций ионов железа, цинка, меди, никеля, кобальта и свинца в растворах, полученных в пероксидных экспериментах по выщелачиванию вещества отвалных пород Тасеевского месторождения и в динамических экспериментах по выщелачиванию вещества потенциальных отвалных пород Ведугинского месторождения.

На диаграмме не показаны результаты анализа пр. Т06 (ФКП = 3.1×10^2 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$, $\sum C(i) = 14$ ммоль/л, $i = \text{Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Co}$). Усл. обозн. см. на рис. 1.



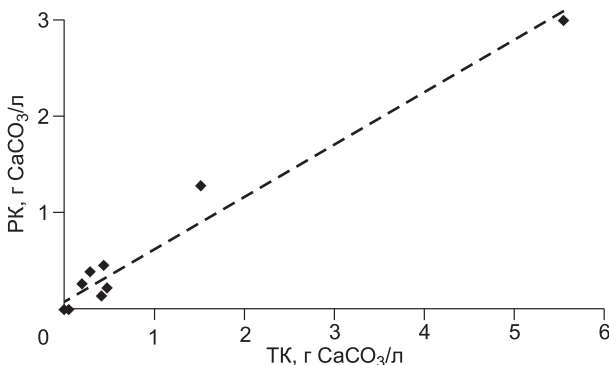
Существенная часть рассматриваемых металлов находится в сульфидных минералах. Поэтому значение КП пропорционально содержанию выщелачиваемых металлов. Фактором, влияющим на уменьшение концентрации рассматриваемых металлов в растворе, является НП. Он способствует увеличению рН, и как следствие формированию малорастворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв.})}$, на котором эффективно сорбируются катионы цинка, меди, свинца, никеля и кобальта [Callender, 2003].

На рис. 2 приведены экспериментальные данные, подтверждающие связь величины ФКП и суммарной концентрации металлов в модельных дренажных растворах. При увеличении ФКП наблюдается рост суммарной концентрации металлов. Для проб вещества отвалных пород Тасеевского месторождения мешающее влияние оказывает присутствие сидерита, которое приводит к переоценке НП и увеличению количества железа в растворе, появившихся не за счет окислительного растворения сульфидов.

Разный наклон аппроксимирующих прямых (см. рис. 2), по-видимому, вызван существенно отличающимися условиями проведения динамического и пероксидного экспериментов. Во-первых, более агрессивные условия при окислении H_2O_2 приводят к большему количеству выщелачиваемых металлов. Во-вторых, существенно отличаются соотношения вода—порода (100:1 и (50×20):300), что способствует меньшим концентрациям металлов в кислых и слабокислых растворах пероксидного эксперимента. В-третьих, характер взаимодействия в системе вода—твердое вещество (дренирование через весь объем) в динамическом эксперименте приводит к более эффективному осаждению металлов из нейтральных и слабощелочных растворов.

Следует подчеркнуть, что из-за многочисленности факторов, влияющих на концентрацию металлов в растворе, крайне затруднительно распространять наблюдаемые количественные взаимосвязи (см. рис. 2) на другие объекты. Прогнозная количественная оценка суммарной концентрации металлов возможна для конкретных отвалов. Например, для вещества Ведугинского месторождения с ФКП > 0 дренажные растворы, образующиеся в сходных с динамическим экспериментом условиях, будут иметь концентрации металлов ~ 1 ммоль/л (~ 60 мг/л). Для других объектов правомерна качественная оценка, при которой из вещества с высоким ФКП возможно выщелачивание в естественных условиях тяжелых металлов в концентрациях, опасных для окружающей среды.

Сопоставление РК и ТК. Несмотря на то, что ТК и РК — это результаты определения одной характеристики раствора, но в основе метода определения последней лежит модель, что может приводить к существенному расхождению результатов (рис. 3). С одной стороны, высокий коэффициент корреляции Пирсона (0.98, рассчитан с использованием Microsoft Excel) между этими двумя параметрами свидетельствует о высокой степени их линейной зависимости в рамках принятых граничных условий. Но в то же время коэффициент пропорциональности



уравнению аппроксимирующей кривой: $y = 0.54x + 0.070$. Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0.97$.

Рис. 3. Сопоставление величин рассчитываемой и титруемой кислотностей, определенных для растворов, полученных в пероксидных экспериментах по выщелачиванию вещества отвалных пород Тасеевского месторождения.

Уравнение аппроксимирующей кривой: $y = 0.54x + 0.070$. Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0.97$.

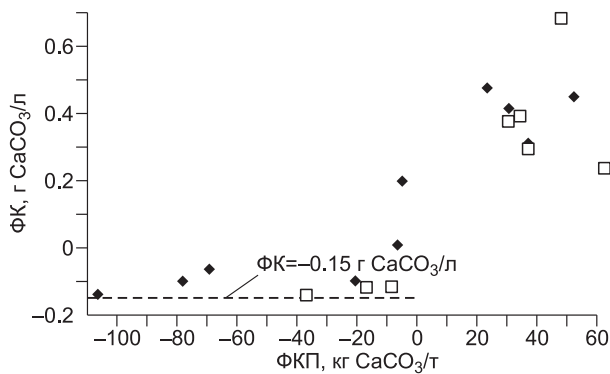


Рис. 4. Сопоставление величин ФКП и ФК растворов, полученных в пероксидных экспериментах по выщелачиванию вещества отвальных пород Тасеевского месторождения (ФТК) и в динамических экспериментах по выщелачиванию вещества потенциальных отвальных пород Ведугинского месторождения (ФРК).

На диаграмме не показаны результаты анализа проб Т06 (ФКП = 3.1×10^2 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$, ФК = 5.6 г $\text{CaCO}_3/\text{л}$) и Т05 (ФКП = 1.1×10^2 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$, ФК = 1.5 г $\text{CaCO}_3/\text{л}$). Усл. обозн. см. на рис. 1.

равен 0.54 (из уравнения аппроксимирующей кривой), что, возможно, связано с ошибками измерения отдельных компонентов (концентраций ионов металлов, сульфат-ионов). Преобладание ТК над РК может быть связано с вкладами в ТК компонентов, не учтенных в РК. Тем не менее ТК и РК в конкретных аспектах оценочных прогнозов могут быть взаимозаменяемыми, а их систематическое различие информативным для совершенствования методик рассматриваемого класса прогнозных оценок. Близость ТК и РК позволяет утверждать, что кислотность в основном складывается из составляющих, указанных в (25), что влияет на выбор инженерно-технических мер для улучшения качества соответствующих вод.

Сопоставление ФКП и ФК. Кислотность дренажных вод является показателем необходимого количества нейтрализующего вещества для оценки путей эффективной долгосрочной нейтрализации кислых вод. Прогнозная оценка величины ФК дренажных растворов по значению ФКП вещества, с которым эти растворы взаимодействовали, является важным этапом в подготовке мероприятий по очистке кислых дренажных вод. Связь значений КП и НП с величиной кислотности основана на процессах, проходящих в системе вода—твердое вещество. Теоретическая основа зависимости отдельных компонентов кислотности (рН, концентрации ионов металлов) от КП и НП уже полно раскрыта в предыдущих разделах. Основной вклад в щелочность для дренажных вод с околонеутральным значением рН вносят гидрокарбонат-ионы [Kirby, Cravotta, 2005a; Hedin, 2006; ГОСТ..., 2009], а их концентрация определяется балансом между растворением карбонатов (НП) и кислотообразованием при окислении сульфидов (КП). Таким образом, существует связь ФКП с ФК, количественно подтверждаемая на рис. 4. Например, увеличение значений ФКП от -8.6 до 306 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$ приводит к увеличению величин ФК от -0.12 до 5.6 г $\text{CaCO}_3/\text{л}$. Возможно осуществление прогнозной оценки ФК раствора по ФКП вещества, например, при ФКП $\gg 0$ (~ 50 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$) дренажные воды будут, как правило, иметь ФК $\gg 0$ (~ 0.5 г $\text{CaCO}_3/\text{л}$).

На рис. 4 отчетливо просматривается нижняя граница на уровне значения ФК $\sim -0.1 \dots -0.15$ г $\text{CaCO}_3/\text{л}$, что связано с постоянным высоким значением концентрации ионов HCO_3^- в условиях равновесия вод с кальцитом и атмосферным CO_2 , которое составляет ~ 60 мг/л [Гаррелс, Крайст, 1968]. Последнее соответствует ФК ~ -50 мг $\text{CaCO}_3/\text{л}$. Так как в некоторых из рассматриваемых растворов содержание HCO_3^- выше 60 мг/л (что напрямую измерено в растворах динамического эксперимента и косвенно следует из величины щелочности растворов пероксидного эксперимента), то это свидетельствует о высоком уровне вклада процесса нейтрализации по реакции (2). В то же время верхней границы в распределении представленных на рис. 4 величин, в отличие от диаграмм ФКП—рН (см. рис. 1), не наблюдается. Объясняется это тем, что для кислых растворов наряду с H^+ определяющий вклад в кислотность вносит железо, а его концентрации для большинства проб меньше таковых в насыщенных растворах индивидуальных веществ, образуемых на их основе.

Важным наблюдением, следующим из рис. 4, является несимметричность распределения экспериментальных точек в соответствующих координатах (ФК—ФКП). Если ФКП находится в интервале от -106 до 306 кг $\text{CaCO}_3/\text{т}$ (максимальное значение превышает минимальное (по модулю) в ~ 3 раза), то ФК от -0.14 до 5.6 г $\text{CaCO}_3/\text{л}$ (максимальное значение превышает минимальное в ~ 40 раз). Примеры аналогичной асимметрии есть и в других работах [Kirby, Cravotta, 2005b], где приводятся большие массивы результатов определения ФК дренажных вод. Причины несимметричности ФК относительно нуля лежат в ограничениях на величину щелочности (насыщение по отношению к кальциту, выражающееся в нижней границе на рис. 4) и отсутствии таковых на величину кислотности, что было рассмотрено выше. С практической точки зрения это чрезвычайно важно, поскольку в результате окислительного выщелачивания сульфидсодержащих отвалов возможно образование дренажных вод с весьма высокими значениями кислотности. В то же время многие природные водоемы имеют, как правило, низкую величину щелочности и поэтому не могут выступать эффективными нейтрализующими барьерами при условии соразмерных объемов вод. Например, в поверхностных водах Новосибирского водохранилища концентрация $\text{HCO}_3^- \sim 80$ мг/л [Белеванцев и др., 2008] (по многолетним данным $75\text{—}180$ мг/л [Васильев и др.,

2000]), что соответствует щелочности 66 мг $\text{CaCO}_3/\text{л}$ (61—148 мг $\text{CaCO}_3/\text{л}$). Хотя в соленом озере с водами, пересыщенными по отношению к карбонатам, концентрация HCO_3^- может достигать 1.1 г/л [Гаськова и др., 2011] (щелочность ~ 0.90 г $\text{CaCO}_3/\text{л}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере исследования вещества отвалных пород Ведугинского и Тасеевского месторождений золота показано, что через определение ФКП возможно осуществление прогнозной оценки значения pH, пределов нахождения суммарной концентрации металлов (железа, цинка, меди, свинца, никеля и кобальта) и величины ФК для конкретных объектов. Химические процессы, приводящие к определенной концентрации того или иного компонента раствора, определяются реакциями разложения сульфидных (КП) и карбонатных (НП) минералов. Таким образом, кислотопродуцирующие и кислотонейтрализующие характеристики твердого вещества позволяют делать прогнозные оценки химического состава протекающего через вещество раствора. Хотя конкретная проверка указанной возможности проводилась на модельных растворах, полученных в экспериментах, но многоплановая эквивалентность соответствующих процессов с естественными позволяет распространять выводы и на прогнозные оценки состава реальных вод, которые будут образовываться при взаимодействии природных вод с рассматриваемым веществом через годы и десятилетия.

Автор благодарит д.г.-м.н., профессора С.Б. Бортникову и д.г.-м.н. О.Л. Гаськову за подробное обсуждение результатов и плодотворные дискуссии при написании статьи, а также выражает глубокую благодарность инж. Р.П. Битейкиной за содействие в постановке экспериментов, к.г.-м.н. Н.В. Юркевич, Л.Б. Трофимовой, Н.В. Андросовой, И.М. Фоминых, Н.А. Абросимовой за участие в исследовании проб. Автор благодарен д.х.н. В.И. Белванцеву и анонимному рецензенту за конструктивные замечания, которые позволили существенно улучшить статью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 11-05-00742-а.

ЛИТЕРАТУРА

Белванцев В.И., Рыжих А.П., Смоляков Б.С. Суточная и вертикальная изменчивость pH, $[\text{O}_2]$ и Eh в водах Новосибирского водохранилища // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (9), с. 894—905.

Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М., Наука, 2007, 160 с.

Бородаевская М.Б., Рожков И.С. Балейское и Тасеевское месторождения // Рудные месторождения СССР: в 3 т. / Ред. В.И. Смирнов. М., Недра, 1974, т. 3, с. 23—26.

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. Новосибирск, Изд-во «Гео», 2006, 169 с.

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Присекина Н.А. Геохимическая оценка потенциальной опасности отвалных пород Ведугинского месторождения // Геохимия, 2010, т. 48, № 3, с. 295—310.

Васильев О.Ф., Савкин В.М., Двуреченская С.Я., Тарасенко С.Я., Попов П.А., Хабидов А.Ш. Экологическое состояние Новосибирского водохранилища // Сибирский экологический журнал, 2000, № 2, с. 149—163.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия: пер. с англ., М., Мир, 1968, 368 с.

Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. К вопросу о количественном определении нейтрализующего потенциала вмещающих пород // Геохимия, 2007, т. 45, № 4, с. 461—464.

Гаськова О.Л., Белогуб Е.В., Макаров Д.В. Поведение кобальта при природном и техногенном окислительном выщелачивании кобальтсодержащих колчеданных руд (медно-колчеданное месторождение Летнее, Южный Урал) // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (2), с. 222—234.

Гаськова О.Л., Солотчина Э.П., Склярова О.А. Реконструкция эволюции состава растворов по данным осадочной летописи соленых озер Приольхонья // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (5), с. 704—711.

Генкин А.Д., Вагнер Ф.Е., Крылова Т.Л., Цепин А.И. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга (Енисейский кряж, Сибирь) // Геология рудных месторождений, 2002, № 1, с. 59—76.

Город Балей. Страницы истории (1938—2008) / Составитель и редактор В.С. Попов. Чита, ИЦ «Деловое Забайкалье», 2008, 84 с.

ГОСТ Р 52963-2008 ВОДА. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов, введ. 01.01.2010. М., Стандартинформ, 2009, 20 с.

Еделев А.В. Использование результатов анализа твердого вещества отходов рудоперерабатывающей промышленности для прогноза химического состава дренажных вод // Химия в интересах устойчивого развития, 2009, т. 17, № 5, с. 487—494.

- Елпатьевский П.В.** Гидрохимические потоки, продуцируемые сульфидизированными техногенными литоаккумуляциями // География и природные ресурсы, 2003, № 2, с. 26—34.
- Емлин Э.Ф.** Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск, Изд-во Урал. ун-та, 1991, 256 с.
- Калинников В.Т., Макаров В.Н., Макаров Д.В.** Пути снижения отрицательного влияния на окружающую среду сульфидсодержащих отходов // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2002, № 5, с. 425—435.
- Ножкин А.Д., Борисенко А.С., Неволько П.А.** Этапы позднепротерозойского магматизма и возрастные рубежи золотого оруденения Енисейского кряжа // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 158—181.
- Пучков В.Н., Салихов Д.Н., Абдрахманов Р.Ф., Беликова Г.И., Ахметов Р.М., Захаров О.А., Ковтуненко С.В.** Сульфидсодержащие отвалы и хвостохранилища — опасные техногенные загрязнители окружающей среды горнорудных районов Башкортостана // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2007, № 3, с. 238—247.
- РД 52.24.405-95.** Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфатов в водах турбидиметрическим методом: введ. 21.07.94. Ростов-на-Дону, 1995, 10 с.
- Сазонов А.М., Романовский А.Э., Шведов Г.И., Леонтьев С.И., Звягина Е.А.** Ведугинское золото-сульфидное месторождение (Енисейский кряж) // Руды и металлы, 1994, № 2, с. 86—97.
- Сера.** Методика определения 3-й категории точности. М., НСАМ при ВИМСе, 1986, 12 с.
- Соломин Г.А., Крайнов С.Р.** Кислотные составляющие природных и сточных кислых вод. Процессы нейтрализации этих вод кальцитом // Геохимия, 1994, т. 32, № 12, с. 1755—1775.
- Стукалова М.М.** Сера // Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович и Ю.В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1959, с. 176—188.
- Титриметрическое определение диоксида углерода.** Методика 3-й категории точности. М., ВИМС, 1986, 9 с.
- Юргенсон Г.А., Грабеклис Р.В.** Балейское рудное поле // Месторождения Забайкалья: в 2 т. / Ред. Н.П. Лаверов. М., Геоинформмарк, 1995, т. 1, кн. 2, 1995, с. 19—32.
- Akabzaa T.M., Armah T.E.K., Baneong-Yakubo B.K.** Prediction of acid mine drainage generation potential in selected mines in the Ashanti Metallogenic Belt using static geochemical methods // Environ. Geol., 2007, v. 52, p. 957—964.
- Ball J.W., Nordstrom D.K.** User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. Menlo Park, California: U.S. Geological Survey, USA, 1991, 189 p.
- Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L., Weisener C.G.** The geochemistry of acid mine drainage // Treatise on geochemistry / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, 2003. v. 9, p. 149—204.
- Callender E.** Heavy metals in the environment — historical trends // Treatise on geochemistry / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, 2003. v. 9, p. 67—105.
- Egiebor N.O., Oni B.** Acid rock drainage formation and treatment: a review // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2007, v. 2, p. 47—62.
- Hedin R.S.** The use of measured and calculated acidity values to improve the quality of mine drainage datasets // Mine Water and the Environment, 2006, v. 25, p. 146—152.
- Jambor J.L., Dutrizac J.E., Groat L.A., Raudsepp M.** Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals // Environ. Geol., 2002, v. 43, № 1, p. 1—17.
- Jennings S.R., Dollhopf J.D., Inskeep W.P.** Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering // Appl. Geochem., 2000, v. 15, p. 235—243.
- Johnson D.B., Hallberg K.B.** Acid mine drainage remediation options: a review // Science of the Total Environment, 2005, v. 338, p. 3—14.
- Kirby C.S., Cravotta C.A. III** Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations // Appl. Geochem., 2005a, v. 20, № 10, p. 1920—1940.
- Kirby C.S., Cravotta C.A. III** Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations // Appl. Geochem., 2005b, v. 20, № 10, p. 1941—1964.
- Lengke M.F., Davis A., Bucknam C.** Improving management of potentially acid generating waste rock // Mine Water and the Environment, 2010, v. 29, p. 29—44.
- Lottermoser B.G.** Mine wastes: characterization, treatment, and environmental impacts. Germany, Berlin, Springer, 2007, 304 p.
- Moon Y., Song Y., Moon H.-S.** The potential acid-producing capacity and factors controlling oxidation tailings in the Guryong mine, Korea // Environ. Geol., 2008, v. 53, № 8, p. 1787—1797.

Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage // Environ. Geol., 1999, v. 39, № 2, p. 103—112.

Sapsford D.J., Bowell R.J., Dey M., Williams K.P. Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage // Miner. Engineer., 2009, v. 22, p. 25—36.

Skousen J., Simmons J., McDonald L.M., Ziemkiewicz P. Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines // J. Environ. Quality, 2002, v. 31, № 6, p. 2034—2044.

Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils, U.S. EPA 600/2-78-054, 1978, 203 p.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency) Technical document of acid mine drainage prediction. Office of Solid Waste, Special Waste Branch, Washington, USA, 1994, 48 p.

*Рекомендована к печати 21 июня 2012 г.
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию 1 декабря 2011 г.,
после доработки — 12 мая 2012 г.*