

УДК 622.7.017

**ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ
ХРАНЕНИЯ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ
И ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД**

В. А. Маслобоев¹, С. Г. Селезнев², Д. В. Макаров¹, А. В. Светлов¹

¹*Институт проблем промышленной экологии Севера
Кольского научного центра РАН, E-mail: makarov@iner.ksc.ru,
Академгородок, 14а, г. Апатиты, 184209, Россия,*
²*ООО Горнорудная компания “Монолит”,
просп. Гвардейский, 6/1, 184420, пгт. Никель, Россия*

Рассмотрены механизмы окисления сульфидных минералов при хранении в составе отходов горнопромышленного комплекса и возникающие вследствие этих процессов экологические проблемы. Наибольшую опасность для окружающей среды создают мелкодисперсные хвосты обогащения, особенно когда содержание сульфидов сопоставимо с содержанием нерудных минералов, а нерудные минералы обладают низкой химической активностью. Вместе с тем на примере ряда техногенных объектов Мурманской области показано, что экологическую опасность представляют не только мелкофракционные, но и грубодисперсные отходы (“Отвалы Аллареченского месторождения”), а также хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля с низким содержанием сульфидов и высокой химической активностью нерудных минералов.

Отвалы вскрышных пород, хвосты обогащения медно-никелевых руд, экологическая опасность, окисление сульфидов

Огромные объемы накопленных отвальных пород, хвостов обогащения, шлаков уже в настоящее время создают серьезные экономические и экологические проблемы в горнопромышленных районах. Поддержание отвалов вскрышных пород и хвостохранилищ требует значительных капитальных и материальных затрат. Большие объемы перемещенной горной массы нарушают сложившееся геологическое равновесие, выбросы газа и пыли при добыче полезных ископаемых, пыление отвалов и хвостохранилищ, попадание реагентов и тяжелых металлов в природные поверхностные и подземные воды отрицательно воздействуют на сложившиеся экосистемы и здоровье человека. Особенно опасно их воздействие в районах с экстремальными климатическими условиями, где вблизи горнодобывающих предприятий возникают обширные техногенные пустыни.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-05-98804р_север_a), гранта Президента РФ “Научная школа академика В. А. Чантурия” НШ-748.2014.5 и в рамках Программы Президиума РАН № 27.

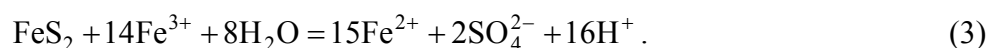
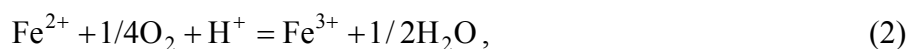
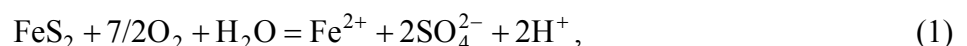
Общая структура техногенных отходов деятельности человека представлена в работе [1]. Как показали В. А. Чантурия и Б. М. Корюкин, горнопромышленный комплекс является крупнейшим источником промышленных отходов и речь идет об экспоненциальном росте загрязнения окружающей среды. Последствия неблагоприятных изменений в природных компонентах, происходящие под воздействием горного и металлургического производств, не могут быть ликвидированы естественным путем, и для восстановления экологического равновесия требуется проведение соответствующих природоохранных мероприятий.

Сульфидсодержащие отходы горно-металлургического комплекса относятся к группе наиболее экологически опасных. При добыче и обогащении руд цветных металлов теряется до 15 % меди, молибдена, свинца, до 25 % цинка и никеля, до 40 % кобальта. Присутствующие в составе отходов сульфиды этих металлов, а также сульфиды железа, содержащие цветные металлы в виде изоморфных примесей, в процессе хранения окисляются, тяжелые металлы переходят в водорастворимые соли [2–7]. При этом гипергенные изменения техногенных продуктов протекают значительно быстрее, чем в естественных геологических условиях. Одним из факторов, интенсифицирующих процессы гипергенных изменений, является активация поверхности минералов при их измельчении.

В зарубежной научной литературе используют термины “acid mine drainage” (AMD) и “acid rock drainage” (ARD), обозначающие проблему закисления вод с объектов горнорудной промышленности, при котором происходит загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами. AMD может происходить под влиянием следующих объектов горной промышленности: хвостохранилища, отвалы, в том числе терриконы угольной отрасли, дренаж при подземных разработках полезных ископаемых, природные обнажения сульфидсодержащих пород и др. Авторами [8], рассматривающими AMD, выделены несколько факторов, определяющих процессы окисления сульфидов: pH растворов, контактирующих с сульфидными минералами, поверхность и морфология минералов, концентрация кислорода и Fe^{3+} в растворе, температура, гальванические взаимодействия контактирующих сульфидов, бактериальные взаимодействия.

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

В ряде работ отечественных и зарубежных исследователей последних лет отмечается, что проблема кислых стоков определяется главным образом окислением пирита, марказита FeS_2 и пирротина ($Fe_{1-x}S$) [4–8]. Рассматриваются следующие реакции, например для пирита:



Как следует из реакций (1)–(3), кинетику процесса определяют активности растворенного кислорода и ионов трехвалентного железа. По данным [9, 10], из сульфидов железа скорость окисления наибольшая для пирротина, наименьшая — для пирита. Это связано с дефицитом железа в составе пирротина [9]. Отметим, что моноклинный пирротин окисляется быстрее гексагонального [10].

Процессы окисления сульфидных минералов являлись объектом исследования многих ученых. Применительно к флотации и гидрометаллургии наиболее подробно они освещены в работах [11–17]. Окислительные процессы на сульфидных месторождениях рассмотрены в [6, 18–21].

Процессы окисления сульфидов при обогащении руд и в складированных рудах и отходах во многом схожи, но имеется и ряд существенных отличий:

— в процессе обогащения объем жидкой фазы значительно превосходит объем минеральных зерен, вследствие чего последние в основном находятся во взаимодействии с растворами. В складированных рудах и хвостах обогащения минеральные зерна соприкасаются друг с другом, а объем жидкой фазы меньше объема твердых минеральных частиц;

— при обогащении руд в составе пульпы присутствуют реагенты, в том числе органические, активно влияющие на окислительно-восстановительный потенциал среды. В складированных продуктах роль реагентов невелика;

— в обогатительном процессе растворимые продукты окисления сульфидов разбавляются жидкой фазой пульпы и сравнительно равномерно распределяются в ее объеме, при окислении в составе складированных отходов иногда, особенно при попеременном увлажнении и высыхании, продукты окисления могут образовывать концентрированные растворы и активно взаимодействовать с неокисленными минералами;

— величина рН раствора в обогатительном процессе формируется искусственно, в горнопромышленных отходах — естественным путем;

— процесс обогащения длится не более 1–2 ч, тогда как хранение складированных руд и отвальных продуктов продолжается многие годы.

При хранении горнопромышленных отходов принципиально возможна реализация следующих механизмов окисления сульфидов:

- 1) окисление сульфидов кислородом воздуха без участия воды;
- 2) окисление через ионные соединения в растворе [22];
- 3) адсорбция окислителя на сульфиде, химическое взаимодействие сульфида с окислителем, дальнейшее окисление с участием ионов воды и переход растворимых новообразований в раствор [23–25];
- 4) растворение сульфида в кислых средах с образованием сероводорода и окисление последнего до элементарной серы, тиосульфат-иона, полисульфатов, сульфитов или сульфатов [26];
- 5) электрохимическое окисление сульфидов [12, 15, 18, 21];
- 6) бактериальное окисление [27, 28].

Очевидно, что подобное разделение носит несколько условный характер. Роль того или иного механизма окисления сульфидов определяется климатическими, гидрологическими и геохимическими условиями хранения горнопромышленных отходов.

Ряд экспериментальных фактов свидетельствует о том, что электрохимические процессы вносят существенный вклад, при этом они подобны процессам коррозии металлов с сопряженным и иногда разделенным территориально протеканием анодной и катодной реакции. Так, канадские исследователи, изучавшие вклад различных механизмов в кинетику растворения пирротина, установили, что окислительное растворение происходит в основном под действием кислорода и ионов трехвалентного железа. Скорости этих процессов одного порядка [29]. Неокислительное растворение носит подчиненный характер. Известно, что сульфидные минералы обладают высокой проводимостью, обуславливающей наличие скачка потенциала на границе сульфид–раствор [12]. Причем такие сульфиды, как пентландит $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$, ковеллин CuS , галенит PbS и пирротин, по проводимости приближаются к металлам. К минералам-полупроводникам с хорошей проводимостью могут быть отнесены пирит, борнит Cu_5FeS_4 , халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 , арсенопирит FeAsS [12].

Существенное влияние на процессы окисления сульфидов оказывают бактерии (*Thiobacillus* и *Ferrobacillus Ferrooxidans*). В работе [8] показано, что электрохимические и биологические механизмы окисления являются автокаталитическими. В настоящее время многие исследователи отмечают превалирующую роль бактериального фактора в процессах гипергенного окисле-

ния сульфидных минералов [20]. В [30] приведены схемы бактериального выщелачивания различных сульфидов. Роль бактерий сводится к ускорению химических (электрохимических) процессов. Например, с участием *Thiobacillus ferrooxidans* осуществляются реакции бактериального выщелачивания пирита (1), (2). С участием *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus ferrooxidans* протекает процесс



Ускоряющая роль бактерий в процессе выщелачивания сульфидных минералов заключается как в бактериальной регенерации Fe^{3+} , так и в продуцировании серной кислоты.

При окислении сульфидов железа изоморфные примеси тяжелых металлов переходят в раствор. Обычно содержания таких примесей составляют сотые и первые десятые доли процента, но иногда могут достигать значительных величин. Высокие содержания изоморфных примесей цветных металлов в пиритах и пирротинах характерны прежде всего для медно-никелевых месторождений. В пирротинах из руд Печенгского рудного поля (Кольский полуостров), например, содержание никеля составляет до 0.77 %, кобальта — до 0.40 %. В троилите этого же рудного поля содержание никеля достигает 0.96 %. Еще более высокие содержания цветных металлов отмечаются в пирротине из руд Аллареченского рудного поля (Кольский полуостров): никеля — до 2.74 %, кобальта — до 0.35 %, меди — до 0.39 % [31]. В пределах Сахаринского массива (Урал) в пирротине установлены содержания никеля 0.4–0.82 %, в пирите — 0.32 % [32]. Значительные изоморфные примеси цветных металлов в сульфидах железа характерны и для несульфидных месторождений. Так, на месторождении железистых кварцитов Чаро-Токкинского района (Якутия) в пирите установлено до 1 % Ni [33], в пирите марганцевого месторождения Побужья — до 1.6 % Ni, в пирротине месторождения графита — до 2.5 % Cu и 0.8 % Ni [34]. С учетом значительных количеств пирита и пирротина в отходах окисление этих минералов приводит к загрязнению поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами.

Одним из наиболее значимых факторов, определяющих скорость и последствия окислительных процессов в сульфидсодержащих отходах, является тип минеральных ассоциаций [35]. В. А. Чантурия, В. Н. и Д. В. Макаровыми предложена классификация сульфидсодержащих техногенных отходов по типу возможных минеральных ассоциаций. Проанализированы составы руд 454 месторождений России, Украины, Казахстана, США, Канады, ЮАР, Австралии и др., в том числе 410 сульфидных (98 медных, 95 полиметаллических, 72 месторождения серебра, 69 сульфидных медно-никелевых и никелевых, 29 ртутных, 19 молибденовых и медно-молибденовых, 18 месторождений золота, 8 платины, а также сурьмы и висмута). Как показал статистический анализ, по соотношению сульфидов и нерудных минералов в составе горнопромышленных отходов все месторождения подразделяются на две группы.

Первую составляют месторождения, в составе руд которых главную роль играют сульфиды железа, а общее содержание сульфидов сопоставимо с суммарным содержанием нерудных минералов (около 10 % от общего числа проанализированных месторождений). Хвосты обогащения таких руд характеризуются высоким содержанием сульфидов. К этой группе относятся колчеданные руды (главным образом медные или полиметаллические). Вследствие высокого содержания сульфидов, независимо от состава нерудной части горнопромышленных отходов, благодаря образующимся в процессе окисления сульфидов железа кислым солям и свободной серной кислоте, поровые растворы будут характеризоваться устойчивой кислой реакцией.

Вторую группу образуют месторождения, в хвостах обогащения руд которых содержания сульфидов составляют доли процента или первые проценты. Величина pH поровых растворов, соотношение в них сульфат- и гидрокарбонат-ионов в этом случае будут зависеть от состава нерудных минералов. Нерудные компоненты в значительной степени определяют интенсивность, последовательность окисления сульфидов и в конечном итоге экологическую опасность отходов.

Несомненно, что сегодня видимый экологический ущерб от выбросов в атмосферу соединений серы выглядит более внушительно, чем ущерб от хранения твердых горнопромышленных отходов (отвалов и хвостов обогащения). Однако в первом случае при переходе на новую технологию ситуация резко улучшается и практически полностью деградированные экосистемы постепенно начинают восстанавливаться (это заметно, например, на территориях, прилегающих к комбинату “Североникель”, ОАО “Кольская ГМК”). Во втором случае речь идет о сотнях миллионов тонн отходов, которые загрязняют окружающую среду с относительно низкой скоростью, но, во-первых, их отрицательное влияние не может быть устранено оперативно, во-вторых, воздействие осуществляется в течение длительного времени, в том числе и после прекращения работы горнодобывающего предприятия. Так, по данным геохимического контроля на руднике Эллиот-Лейк (Канада), выщелачивание токсичных компонентов из хвостов и загрязнение ими подземных вод без какого-либо снижения интенсивности данных процессов прослеживается в течение 100–150 лет [36]. Окисление пирита в шламах, сопровождающееся образованием серной кислоты, усиливающей выщелачивание тяжелых металлов, будет продолжаться в течение более 200 лет [36]. Расчеты, проведенные авторами [37], показывают, что если с растворами, вытекающими из-под отвалов Гайского ГОКа, выносятся ежегодно до 160 т меди и 120 т цинка, то продолжительность такого естественного выщелачивания составит около 2000 лет.

Рассмотрим результаты исследований гипергенеза минералов отходов добычи и обогащения сульфидных медно-никелевых руд и оценку экологической опасности некоторых объектов, расположенных на территории Мурманской области.

ГИПЕРГЕНЕЗ МИНЕРАЛОВ ОТВАЛОВ АЛЛАРЕЧЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Обычно считается, что наибольшую опасность представляют мелкофракционные отходы (шламо- и хвостохранилища, отходы металлургических производств). Однако исследования, проведенные в процессе подготовки к переработке техногенного образования (ТО) “Отвалы Аллареченского месторождения”, показали, что грубодисперсные сульфидсодержащие отходы горнодобывающих предприятий могут быть не менее опасными [38].

ТО “Отвалы Аллареченского месторождения” расположено в Печенгском районе Мурманской области и представляет собой отвал горных пород, образованный отходами добычи коренного Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд, разработка которого велась открытым способом и завершилась в 1971 г. Основными полезными ископаемыми, добываемыми из месторождения, были никель, медь и кобальт. В процессе эксплуатации месторождения образовались новые формы рельефа — карьер, площадью в верхней части 1000×300 м и глубиной до 75 м, который в настоящее время затоплен, и отвал, превышение абсолютных отметок которого над окружающим рельефом составляет ~50 м, а общий объем пород оценивается в 6.7 млн м³ (более 12 млн т). Также значительно изменился гидрологический режим местности (перенесено русло р. Алла). После завершения эксплуатации карьер, отвалы и нарушенные земли были заброшены.

Породы отвала представлены вскрышными, преимущественно безрудными гнейсами, гранито-гнейсами, амфиболитами и в разной степени оруденелыми вмещающими породами: перидотитами, оливинитами, контактовыми амфиболитами и др. Состав мелкозернистой фракции определяют раздробленные в процессе взрывных работ вмещающие и вскрышные породы, а также вскрышные четвертичные флювиогляциальные и озерно-ледниковые отложения.

Гранулометрический состав отвала весьма неравномерен и характеризуется следующими усредненными параметрами: $-2000 + 500$ мм — 5–15%; $-500 + 300$ мм — 15–25%; $-300 + 150$ мм — 25–35%; $-150 + 5$ мм — 25–30%; -5 мм — 10–15%.

Руды отвала представлены двумя морфологическими типами: массивными (сплошными) и вкрапленными. Основные рудные минералы обоих типов — пирротин, пентландит и реже халькопирит, которые находятся в тесной парагенетической связи с магнетитом.

Доминирующим концентратом никеля в руде является пентландит. Его средний химический состав, определенный по данным микрозондовых анализов, в массивных рудах, %: Ni 35.3, Fe 30.8, Co 0.7, S 33.2, сумма 100.0, формула: $(\text{Ni}_{4.65}\text{Fe}_{4.26}\text{Co}_{0.08})_{8.99}\text{S}_{8.00}$; во вкрапленных, %: Ni 34.1, Fe 32.0, Co 0.6, S 33.0, сумма 99.7, формула: $(\text{Ni}_{4.50}\text{Fe}_{4.44}\text{Co}_{0.08})_{8.02}\text{S}_{7.98}$.

Относительно небольшая доля никеля приходится на пирротин. Его средний химический состав, определенный по данным микрозондовых анализов, в массивных рудах, %: Fe 60.1, Ni 0.3, S 39.5, сумма 99.9, формула: $(\text{Fe}_{6.98}\text{Ni}_{0.03})_{7.01}\text{S}_{7.99}$; во вкрапленных, %: Fe 60.6, Ni 0.3, S 38.9, сумма 99.8, формула: $(\text{Fe}_{7.06}\text{Ni}_{0.04})_{7.10}\text{S}_{7.90}$.

Медь сконцентрирована преимущественно в составе тетрагонального халькопирита. Химический состав этого минерала практически одинаков во всех рудах и отвечает стехиометрии CuFeS_2 , %: Cu 34.6, Fe 30.4, S 35.0, сумма 100.0.

Единственным концентратом кобальта в рудах является пентландит.

Преобладающая часть всей рудной массы сгруппирована во фракции $-150 + 40$ мм, хотя обломки вкрапленных руд могут достигать 1 м и более.

Атмосферные воздействия, оказываемые на первичные руды в период их длительного нахождения в породном отвале, и связанные с ними гипергенные процессы привели к появлению окисленных руд. В результате окисления значительная часть руды потеряла свои первоначальные качества. Так, если в богатых разновидностях первичных руд содержания полезных компонентов достигают, %: Ni 18, Cu 8, Co 0.3, то в их окисленных аналогах максимальные обнаруженные содержания не превышают, %: Ni 3.3, Cu 2.0, Co 0.05.

Особенно подвержены гипергенезу массивные руды пирротин-пентландитового ряда из-за неустойчивости основных слагающих их минералов, что наблюдается визуально — обломки этих руд покрываются корочкой гидроксидов железа, начинают шелушиться и рассыпаться. Помимо физического разрушения, в рудах постоянно происходят химические реакции. Так, в процессе пробоподготовки вкрапленных руд к лабораторным исследованиям отмечено выделение микрокапель серной кислоты, которая, видимо, резервируется в породообразующих силикатах вокруг сульфидных зерен. В результате химических изменений в рудах появляются характерные гипергенные минералы, такие как ковеллин (CuS), самородная медь, виоларит, ретгерсит ($\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и подобные ему сульфаты. Обращает на себя внимание постоянное присутствие в рудах виоларита. Его средний химический состав по данным микрозондовых анализов соответствует, %: Fe 21.0, Ni 35.3, Co 0.8, S 42.6, что отвечает формуле $(\text{Ni}_{1.52}\text{Fe}_{1.14}\text{Co}_{0.04})_{3.00}\text{S}_{4.00}$. На гипергенное происхождение этого минерала указывает очень близкий к определенному для пентландита показатель соотношения Ni/Co, что свидетельствует о замещении пентландита виоларитом (рис. 1). Кроме того, виоларит часто наблюдается в сростках с гетитом ($\alpha\text{-FeOOH}$) и обладает многочисленными трещинами, что говорит о дефиците объема в результате выноса железа. Особо отмечается повсеместное распространение ретгерсита, образующего хорошо заметные сине-зеленые натеки на вмещающих породах.

Минерал частично аккумулируется в мелкозернистой фракции, а также, вследствие своей легкой растворимости, выносится вместе с атмосферными осадками и паводковыми водами на нижние горизонты и за пределы отвалов. В качестве примера приведем данные рентгенофазового анализа (РФА) налета на образце массивной руды (рис. 2). Как видно, основная сульфатная фаза представлена гипсом, но также присутствуют сульфаты никеля, кобальта и магния. Съемка в камере Дебая голубого налета на поверхности одного из образцов сплошной сульфидной руды позволила диагностировать основной сульфат меди — лангит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

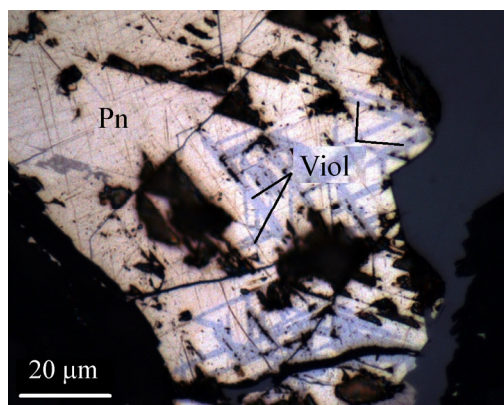


Рис. 1. Формы нахождения виоларита. Развитие виоларита по спайности пентландита, изображение в отраженном свете: Pn — пентландит, Viol — виоларит

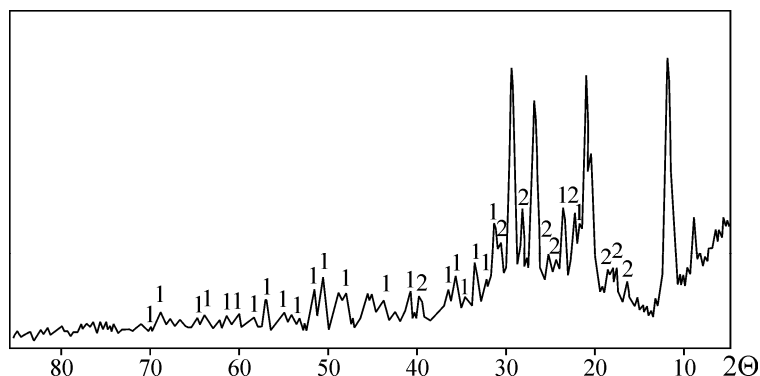


Рис. 2. Дифрактограмма сульфатного налета: 1 — гипса; 2 — сульфатных фаз (гексагидрата, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, никельгексагидрата $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ретгерсита $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мурхаусита $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, биверита $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и т. д.)

Несмотря на то что объект географически приурочен к субарктической зоне, в процессе проведения исследовательских работ в пробах воды и в рудах обнаружены тионовые кислотолюбивые железозаменяющие бактерии. Выявление бактерий осуществлялось посевами на питательную среду Сильвермана и Люндгрена 9К. Выделенные штаммы бактерий показали высокую окислительную активность — до 20–23 г/л Fe^{2+} в сутки (опыты проводили в навесках руды массой 100 г с содержанием никеля 1.2–3.5%, крупностью — 10 мм при соотношении Т:Ж = 1:3).

Для оценки скорости гипергенеза сульфидных минералов нами проведены две серии экспериментов. В первой изучали взаимодействие руды фракции –3+2 мм с выщелачивающим реагентом в динамическом режиме в колонках диаметром 40 мм при температуре $18 \pm 2^\circ\text{C}$

в течение 90 сут. Руда данной фракции содержала, %: Ni 0.52, Cu 0.74, Co 0.012. В качестве реагентов использовали 2 % раствор серной кислоты и такой же раствор с добавкой окислителя (ионы Fe^{3+}). Расход окислителя составлял 80 г/т руды. Применяли предварительное влагонасыщение руды. Опыты с оборотом растворов на данном этапе не проводили. Загрузка руды составляла 150 г. Кислоту в количестве 10 мл подавали 1 раз в 3–4 сут. Растворы на выходе из колонок анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Наиболее интенсивно, как и ожидалось, выщелачивается никель. Существенно более низкие показатели характерны для меди. За 90 сут извлечения металлов при выщелачивании раствором без окислителя составили, %: никель 11.9, медь 4.3, кобальт 8.0; с окислителем, %: никель 11.8, медь 4.0, кобальт 7.9. Обращает на себя внимание тот факт, что введение в раствор окислителя не привело к улучшению показателей извлечений металлов. Вероятно, происходит образование окислителя Fe^{3+} в количествах, достаточных для интенсификации процесса растворения цветных металлов. Медленный переход в раствор меди связан с низкой скоростью растворения халькопирита, который относят к “упорным” сульфидам [39].

Во второй серии опытов проведено моделирование гипергенеза в ускоренных условиях в режиме попеременное увлажнение — высушивание руды фракции $-3 + 0$ мм при температуре 45 ± 2 °C в течение 30 сут [40]. Руда данной фракции содержала, %: Ni 0.35, Cu 0.33, Co 0.02. Режим увлажнения — 4 раза в сутки по 10 мл раствора. Увлажнение руды осуществляли дистиллированной водой, 2 % раствором серной кислоты и тем же раствором с добавкой окислителя (ионы Fe^{3+}), расход которого составлял, как и в первой серии, 80 г/т руды. Навеска руды составляла 60 г. По окончании опытов образцы выщелачивали дистиллированной водой при комнатной температуре в течение 4 ч при перемешивании со скоростью 500 мин^{-1} . Соотношение Т : Ж составляло 1 : 5. Растворы выщелачивания анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Твердую фазу исследовали методами РФА и ИК-спектроскопии. В отличие от опытов с дистиллированной водой при увлажнении — высушивании серноокислых растворов пробы руды уже в течение вторых суток экспериментов покрылись зеленовато-желтой коркой новообразованных фаз, которая препятствовала проникновению реагентов в глубь образца руды при последующих циклах обработки, поэтому образцы перемешивали. Подобные процессы самоконсервации наблюдаются на старогодних сульфидсодержащих хвостохранилищах и связаны с образованием кварц-сульфатных корок [41]. Анализ растворов выщелачивания позволил рассчитать переход цветных металлов в растворимые формы. Извлечения металлов в раствор составили, %:

- в опыте с дистиллированной водой Ni 2.19, Cu 0.02, Co 1.67;
- с серной кислотой Ni 18.15, Cu 11.49, Co 8.19;
- с серной кислотой и окислителем Ni 19.92, Cu 11.73, Co 8.94.

Таким образом, зафиксировано существенное увеличение перехода цветных металлов в растворимые формы при обработке выщелачивающими реагентами. Это обстоятельство необходимо учитывать при оценке экологической опасности ТО. Отсутствие в составе руды химически активных нерудных минералов, способных нейтрализовать образующуюся серную кислоту, а также выпадение кислотных дождей в регионе резко увеличивает скорость гипергенных изменений сульфидных минералов и переход экологически опасных элементов в подвижные формы. Диагностированные образовавшиеся в лабораторных экспериментах минеральные фазы в основном соответствуют зафиксированным на ТО вторичным минералам, что позволяет применить данную методику для оценки скорости химического выветривания сульфидных минералов.

С целью определения уровня и ареалов загрязнения участка расположения ТО “Отвалы Аллареченского месторождения” в 2010 г. по заказу ООО “Горнорудная компания Монолит” специалистами ОАО “Кольский геологический информационно-лабораторный центр” проведен экологический мониторинг, позволивший оценить состояние местных экосистем и направление максимальной миграции токсичных веществ (рис. 3). В процессе работ по мониторингу опробовались поверхностные воды, мох (*Pleurozium schreberi*) и верхний органогенный почвенный горизонт (A_0).

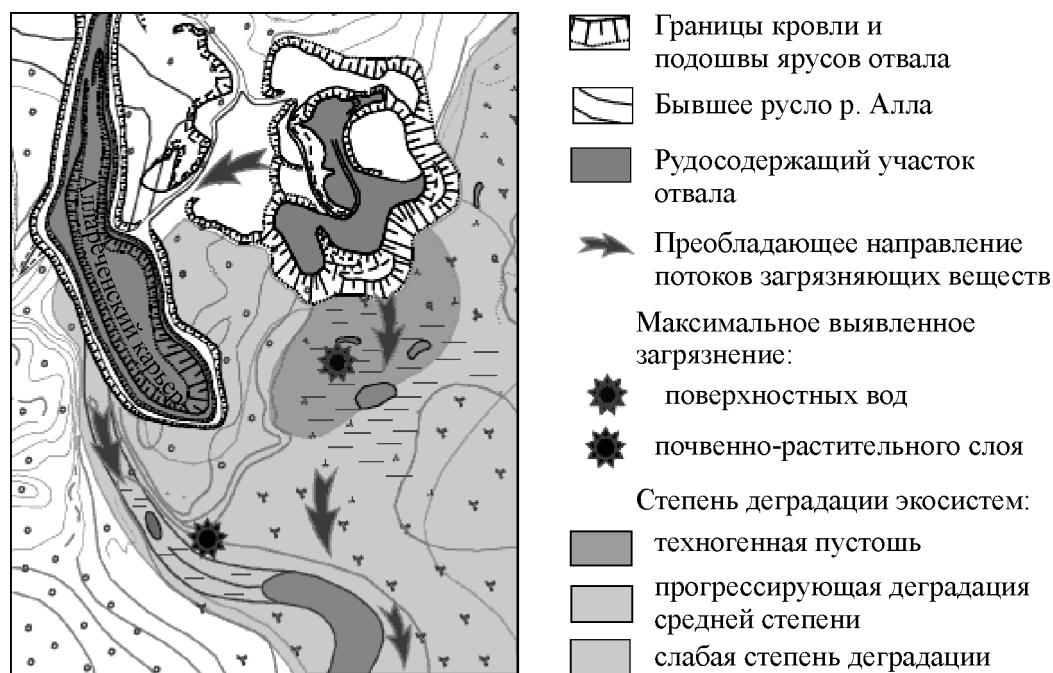


Рис. 3. Ситуационный план ТО “Отвалы Аллареченского месторождения”

Анализ поверхностных вод выявил загрязненность всех водоемов, расположенных в непосредственной близости к отвалам, никелем (превышение ПДК в 3–79 раз). Также во всех водоемах нарушен типичный порядок распределения главных ионов, характерный для вод пресных озер. Особенно загрязнено болото, примыкающее к отвалам с южной стороны (рис. 3), в котором концентрации Ni превышают ПДК в 4736 раз, Cu — в 1.2, Co — в 5.3, Mn — в 5.5, SO_4^{2-} — в 1.8 раз, а содержание Cd — почти критическое. Вода в этом болоте характеризуется кислой реакцией ($pH = 3.65$).

В феврале 2013 г. нами проведены отбор проб и анализ воды затопленного карьера. Задача исследований — определение концентраций тяжелых металлов в воде, водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала, а также наличия градиента этих показателей по глубине отбора пробы. Вода затопленного карьера оказалась менее загрязненной, чем предполагалось (превышение ПДК никеля в 35–40 раз). При этом, несмотря на то что нижние горизонты затопленного карьера не являются проточными, концентрации тяжелых металлов не увеличиваются с глубиной отбора проб. Возможно, вследствие восстановительной обстановки в водоеме происходит образование вторичных сульфидных минералов и их осаждение в донных отложениях.

Не менее загрязненными оказались почвы. Так, в верхнем органогенном почвенном горизонте болота, расположенного с южной стороны отвала, выявленные концентрации тяжелых элементов превысили условно-фоновые показатели: Ni в 877, Cu в 227, Co в 61 раз. Но наи-

большее загрязнение отмечено на достаточном удалении от отвала, в левом берегу бывшего русла р. Алла (рис. 3). Превышение концентраций поллютантов в этом месте, в сравнении с условно-фоновыми показателями, составило: Ni в 1172, Cu в 123, Co в 233 раза.

Результаты химического анализа образцов мха участка не обнаружили значительного превышения условно-фоновых содержаний, характерных в целом для района расположения отвала. Мхи и лишайники, концентрируя в себе химические элементы из сухих и мокрых атмосферных выпадений, используются в качестве биоиндикаторов атмосферного загрязнения. Следовательно, загрязнение участка обусловлено только длительным воздействием стоков с отвалов с высокими концентрациями сульфатов тяжелых металлов, которые мигрируют и затем накапливаются в пониженных участках рельефа. При этом направление миграции поллютантов контролируется формами рельефа и осуществляется вдоль старого русла р. Алла, в связи с чем возникает угроза загрязнения крупнейшей водной артерии Кольского полуострова р. Тулома.

В результате техногенной нагрузки на прилегающих к отвалу территориях наблюдается прогрессирующая деградация экосистем. Некоторые участки превратились в техногенную пустошь (рис. 4). При этом площадь пострадавших территорий значительно превышает площадь подошвы самого отвала.



Рис. 4. Повреждение экосистем: *а* — вид с отвала в южном направлении; *б* — техногенная пустошь

Исследованиями установлено, что на ранней стадии хранения отходов в отвале начинается дезинтеграция рудного материала и, как следствие, ухудшение его технологических качеств, а также разубоживание полезных компонентов, которые в результате гипергенных процессов начинают мигрировать в нижние горизонты. Стадия длительного размещения объекта характеризуется масштабным загрязнением окружающих территорий [42].

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Также проведено изучение гипергенных процессов сульфидсодержащих хвостов обогащения с оценкой их потенциальной экологической опасности и свойств как техногенных месторождений. Объектами исследований являлись хвостохранилище обогатительной фабрики (ОФ) № 1 комбината “Печенганикель” ОАО “Кольская ГМК” в г. Заполярный Мурманской области, которое эксплуатируется с 1965 г. по настоящее время (рис. 5), и законсервированное хвостохранилище опытной ОФ в п. Африканда Мурманской области, построенной в 1957 г. и в течение ряда лет перерабатывавшей медно-никелевые руды Печенгского рудного поля. Следует отметить, что изученные сульфидсодержащие отходы, согласно представленной в работе [35] классификации, являются наименее опасными для окружающей среды.



Рис. 5. Хвостохранилище ОФ № 1 комбината “Печенганикель”

По литологической классификации хвосты обогащения могут быть сопоставлены с алевритами, по инженерно-геологической — с пылеватыми грунтами. Такие грунты в сухом состоянии пылят, в водонасыщенном склонны переходить в пльвуны. В отличие от природных разностей, техногенные продукты практически не содержат глинистых минералов и органических коллоидов. Отличия лежалых хвостов от хвостов текущей переработки выражаются в увеличении содержания ультрадисперсных фракций и повышении удельной поверхности частиц, которая намного превышает расчетные значения исходя из гранулометрии. В процессе хранения хвостов наблюдается дальнейшая дифференциация вещества в объеме хвостохранилища за счет поверхностного сноса и суффозионных процессов. При этом меняются и физико-химические свойства поверхности большинства минералов, даже устойчивых к выветриванию. Эти процессы находят отражение в инженерно-геологическом состоянии массива [43].

Минералого-литологическая характеристика и гранулометрический анализ показали, что все пробы лежалых хвостов опытной ОФ в п. Африканда можно разделить на группы (рис. 6). Первая группа — глиноподобные искусственные грунты, в составе которых преобладают фракции -0.025 мм. Эти грунты сложены в основном тальком и гидрохлоритом, другие минералы играют подчиненную роль. В небольших количествах в таких грунтах присутствуют крайне тонкодисперсные (коллоидные) частицы. В водонасыщенном состоянии эти грунты имеют текучую консистенцию, в воздушно-сухом переходят в камнеподобное состояние, что свидетельствует о высокой роли водно-коллоидных связей между минеральными частицами. Исходя из содержания собственно глинистых частиц, такие грунты могут рассматриваться как искусственные аналоги природных суглинков и супесей.

Вторая группа — несвязные искусственные грунты, близкие к пылеватым природным пескам или алевритам. Количество частиц -0.025 мм в них обычно не превышает первых процентов, а частиц -0.01 мм практически нет. Иногда в одной пробе встречаются как глиноподобные, так и несвязные грунты. Но и в этом случае они пространственно разобщены и представляют собой разные прослойки.

Состав различных групп лежалых хвостов приведен в таблице. Сравнение минеральных составов хвостов текущего производства и лежалых позволило выявить ряд отличий. К отличиям, которые обусловлены гипергенными процессами, следует отнести прежде всего значительное окисление сульфидных минералов и замещение их гидроксидами железа. Сопоставление химического состава первичных минералов и минералов-новообразований позволяет предположить следующую последовательность процессов гипергенеза: так же как и в отвалах, в хвостах

происходит окисление пирротина с образованием свободной серной кислоты, воздействующей как на сам пирротин, так и ассоциирующий с ним пентландит. В результате этого воздействия на поверхности пентландита образуется виоларит $(Ni, Fe)_3S_4$, что приводит к увеличению пористости и повышает скорость выветривания минерала.

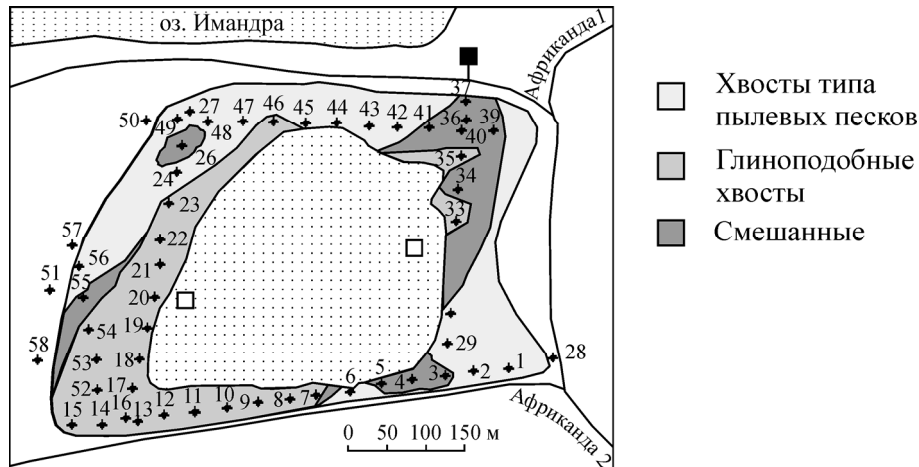


Рис. 6. Схема хвостохранилища ОФ в п. Африканда. Литологические типы лежалых хвостов. Цифрами обозначены точки отбора проб

Гипергенными процессами можно объяснить высокое содержание в лежалых хвостах хлоритов $(Mg, Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ и гидрохлоритов, наибольшее в глиноподобных (таблица). К следствиям гипергенных процессов относится и практически полное исчезновение кальцита $CaCO_3$, который активно взаимодействует с кислыми сульфатами, образующимися при окислении сульфидов, с образованием гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Появление гипса в наибольшей степени фиксируется в глиноподобных фракциях. Вероятно, образование этого минерала имеет место и в несвязных грунтах. Однако последние характеризуются высокими значениями коэффициента фильтрации, вследствие чего в условиях промывного режима климатических условий Заполярья гипс полностью из них вымывается [44].

Состав хвостов обогащения медно-никелевых руд ОФ в п. Африканда, %

Минералы	Лежалые хвосты		
	глиноподобные	несвязные с прослоями глиноподобных	несвязные
Оливин	0	0.10	0.10
Авгит	1.00	1.75	4.47
Керсутит	0.99	1.69	3.74
Хризотил	1.13	1.50	1.00
Серпофит	5.16	15.25	25.50
Хлорит и гидрохлорит	55.82	34.01	6.08
Антигорит	5.00	7.70	10.40
Тальк	13.81	14.86	3.10
Актинолит	3.00	7.60	24.30
Кальцит	—	—	—
Доломит	—	2.50	6.29
Кварц	1.98	1.00	—
Альбит	2.00	0.99	—
Гипс	2.11	1.00	—
Рудные (сульфиды + магнетит)	8.00	10.05	15.11

Сопоставление содержаний тяжелых металлов в поровых растворах современных и лежащих хвостов обогащения медно-никелевых руд показало значимые различия практически по всем сопоставляемым параметрам. Низкие содержания металлов в поровых растворах хвостов текущего производства (в 5–30 раз), возможно, связаны с тем, что процесс окисления отчасти блокируется присутствием остатков флотореагентов. Существенно более низкие концентрации магния и кальция обусловлены различием в кинетике: скорость окисления сульфидов на этом этапе несколько превышает скорость взаимодействия раствора с нерудными минералами и равновесие раствор — твердая фаза не достигается. В мировой литературе преобладает мнение, что экологическую опасность представляют горнопромышленные отходы, в которых поровые растворы характеризуются кислой реакцией. Полученные результаты показывают, что хотя рН растворов во всех пробах выше 7,8, концентрации тяжелых металлов в них значительно превышают ПДК [44].

Таким образом, окисление сульфидных минералов начинается уже на стадии складирования и ранних этапах хранения. С увеличением времени хранения происходит накопление в растворах цветных металлов и магния (кальций частично выпадает в осадок в виде гипса). Установлено, что зональность поровых растворов по содержанию растворенных веществ выражена слабо. Непосредственно у поверхности окисление сульфидов протекает интенсивнее, что влечет за собой некоторое повышение концентраций железа, никеля и кобальта. В процессе фильтрации на глубину, даже на первые десятки сантиметров, наблюдается снижение содержаний этих элементов за счет взаимодействия растворов с порообразующими минералами, в первую очередь с кальцитом.

При хранении хвостов меняются не только содержания металлов в хвостах, но и их форма — соотношение сульфидной и кислородсодержащих фаз. Вследствие гипергенных процессов происходит перераспределение соотношений силикатной и сульфидной форм никеля в пользу первой [45]. Если в текущих хвостах содержание силикатного никеля составляет в среднем 10 % от общего, то в лежащих — 40 %. Миграция никеля в виде сульфатов и осаждение его химически активными силикатами приводит к нарушению распределения содержания этого металла в крупных и мелких классах, характерных для хвостов текущей переработки медно-никелевых руд (рис. 7).

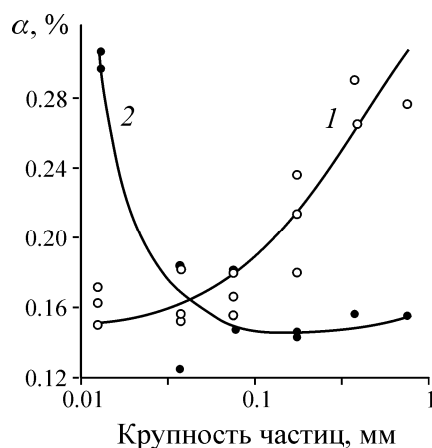


Рис. 7. Зависимость содержания никеля от крупности частиц хвостов: 1 — хвосты текущей переработки; 2 — лежащие хвосты

Как известно, экологическая опасность хвостов обогащения сульфидных руд заключается в загрязнении окружающей среды за счет фильтрации поровых растворов через тело дамбы и дно хвостохранилища, а также в результате пыления хвостов [7, 43, 46]. Условия выветривания минералов при попадании в почву моделировали в экстракторе Сокслета и термостатируемых

ячейках. Для оценки влияния органического вещества на интенсивность перехода тяжелых металлов в раствор проведены эксперименты с использованием различных сульфидсодержащих продуктов, вещества и водной вытяжки верхнего органогенного горизонта подзолистых почв Мурманской области [46]. Установлено, что контакт сульфидсодержащих отвальных продуктов с почвой приводит к достаточно интенсивному переводу тяжелых металлов в водорастворимую форму, причем образующиеся органоминеральные комплексы устойчивы и не поддаются очистке традиционными реагентами.

В целом проведенные исследования показали, что несмотря на наличие в составе хвостов обогащения медно-никелевых руд гидросиликатов магния и железа типа серпентинов и гидрохлоритов, присутствие карбонатов и низкое содержание сульфидов, хранилища представляют угрозу окружающей среде. И хотя при наличии химически активных нерудных минералов концентрации тяжелых металлов в поровых растворах существенно снижаются, а величина рН растет, остаточные содержания металлов в водной фазе лежалых хвостов превосходят ПДК для рыбохозяйственных водоемов по никелю в среднем в 486, по меди — в 394, по кобальту — в 102 раза. Эта ситуация сохраняется (и даже ухудшается) длительное время после завершения эксплуатации объекта.

Наблюдения на техногенных объектах и проведенные модельные эксперименты выявили также, что гипергенные воздействия приводят к значительному изменению технологических свойств как рудных, так и нерудных минералов [43, 47]. Исследовано изменение технологических свойств сульфидных и нерудных минералов, хранившихся в условиях гумидного и аридного климатических режимов. Установлено, что применение традиционных способов переработки к техногенным рудам малоэффективно: наблюдается снижение флотоактивности сульфидов, увеличение потерь полезных компонентов с водорастворимой формой и в камерном продукте, повышается расход флотационных реагентов. Выполненные исследования позволили заключить, что процессы гипергенеза снижают ценность техногенного сырья.

ВЫВОДЫ

В процессе добычи и переработки руд цветных металлов до 30 % их теряется с отвальными продуктами. При хранении отвалов вскрышных пород и хвостов обогащения происходит окисление сульфидов и переход части цветных металлов в растворимые в воде сульфаты, поэтому такие объекты представляют серьезную опасность для окружающей среды.

Скорость окисления, концентрация минеральных кислот и ионов тяжелых металлов зависят от многих факторов: климатических условий, гидрологического и гидрогеологического режима, соотношения рудных и нерудных минералов в отвальных продуктах, типов сростков и размеров рудных включений, химической активности нерудных минералов.

Наибольшую опасность для окружающей среды представляют мелкодисперсные хвосты обогащения, особенно в тех случаях, когда содержание сульфидов сопоставимо с содержанием нерудных минералов и когда последние обладают низкой химической активностью.

В приведенных материалах исследований на примере ряда техногенных объектов Мурманской области показано, что экологическую опасность представляют не только мелкофракционные, но и грубодисперсные сульфидсодержащие отходы (“Отвалы Аллареченского месторождения”), а также хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля с низким содержанием сульфидов и высокой химической активностью нерудных минералов.

Рекультивация отвалов и хвостохранилищ снижает экологическую нагрузку, но не обеспечивает их полную безопасность. Процесс окисления сульфидов может растягиваться на многие десятилетия, вследствие чего отвальные продукты представляют угрозу окружающей среде и после завершения эксплуатации месторождения и вывода техногенных объектов из эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А., Корюкин Б. М.** Анализ техногенного минерального сырья Урала и перспективы его переработки // Проблемы геотехнологии и недроведения (Мельниковские чтения): докл. междунар. конф. Т. 3. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
2. **Калинников В. Т., Макаров В. Н., Кременецкая И. П.** Классификация горнопромышленных отходов по степени их экологической опасности // Химия в интересах устойчивого развития. — 1997. — № 5.
3. **Макаров В. Н.** Экологические проблемы утилизации горнопромышленных отходов. Ч. 1. — Апатиты: КНЦ РАН, 1998.
4. **Doyle F. M.** Acid mine drainage from sulphide ore deposits, Sulphide deposits – their origin and processing, Inst. Mining and Metallurgy, 1990.
5. **Walder I. F., Schuster P. P.** Acid rock drainage, Environmental Geochemistry of Ore Deposits and Mining Activities, SARB Consulting Inc., Albuquerque, New Mexico, 1997.
6. **Емлин Э. Ф.** Техногенез колчеданных месторождений Урала. — Свердловск: УГУ, 1991.
7. **Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Айриянц А. А.** Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду. — М.: Изд-во СО РАН, 2003.
8. **Shaw S. C., Groat L. A., Jambor J. L., Blowes D. W., Hanton-Fong C. J., Stuparyk R. A.** Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters, Environmental Geology, 1998, Vol. 33, No. 2-3.
9. **Nicholson R. V., Scharer J. M.** Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics, Environmental geochemistry of sulfide oxidation, Alpers C.N., Blowes D.W. (Eds.), Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 550, 1994.
10. **Nicholson R. V.** Iron-sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies, Environmental Geochemistry of sulfide mine-wastes, Mineralogical Association of Canada. Jambor J.L., Blowes D.W. (Eds.), 1994.
11. **Плаксин И. Н.** Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых. Т. 1. — М.: Наука, 1970.
12. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов: теория и практика флотации. — М.: Руда и металлы, 2008.
13. **Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш.** Химия поверхностных явлений при флотации. — М.: Недра, 1977.
14. **Abramov A. A., Avdohin V. M.** Oxidation of sulfide minerals in beneficiation processes. Gordon and Breach Science Publishers (Netherlands), 1997.
15. **Buckley A. N., Hamilton I. C., Woods R.** Flotation of sulphide minerals. Amsterdam: Elsevier, 1985.
16. **Листова Л. П., Бондаренко Г. П.** Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. — М.: Наука, 1969.
17. **Belzile N., Chen Y.-W., Cai M.-F., Li Y.** A review on pyrrhotite oxidation, Journal of Geochemical Exploration, 2004. Vol. 84, No. 2.
18. **Свешников Г. Б.** Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. — Л.: ЛГУ, 1967.
19. **Сахарова М. С., Лобачева И. К.** Изучение микрогальванических систем сульфиды – золотосодержащие растворы и особенности отложения золота // Геохимия. — 1978. — № 12.
20. **Яхонтова Л. К., Зверева В. П.** Основы минералогии гипергенеза: учеб. пособие. — Владивосток: Дальнаука, 2000.
21. **Борцов В. Д., Наумов В. П., Ложников С. С.** Естественные гальванические элементы в рудах колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая // Цв. металлы. — 2004. — № 6.
22. **Доброхотов Г. Н.** Химизм кислотного автоклавного выщелачивания моносульфидов никеля, кобальта и железа // Журн. прикл. химии. — 1959. — Т. 32. — № 11.
23. **Плаксин И. Н.** Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационных процессах // Изв. АН СССР. Сер. техническая. — 1950. — № 12.
24. **Lowson R. T.** Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen, Chemical Review, 1982, Vol. 82, No. 5.
25. **Оспанов Х. К., Жусупова А. К., Шарипова С. А., Сыздыков Р. Р.** Механизм взаимодействия сульфидов меди с солянокислыми растворами хлорида железа и нитрита натрия // Журн. физ. химии. — 1999. — Т. 73. — № 5.

26. Пономарев В. Д., Пономарева Е. И. Щелочные гидрохимические способы переработки полиметаллических продуктов. — Алма-Ата: Наука, 1969.
27. Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. — М.: Наука, 1972.
28. Адамов Э. В., Панин В. В. Биотехнология металлов: курс лекций. — М.: Изд. дом МИСиС, 2008.
29. Janzen M. P., Nicholson R. V., Scharer J. M. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric ion, and for nonoxidative dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, Vol. 64, No. 9.
30. Польшкин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М.: Недра, 1982.
31. Яковлева А. К., Осокин А. С., Докучаева В. С. и др. Анализы минералов медно-никелевых месторождений Кольского полуострова. — Апатиты: КНЦ РАН, 1983.
32. Магматизм, метаморфизм и оруденение в геологической истории Урала / под ред. Д. С. Штейнберга. — Вып. 1, 2. — Свердловск: УрНЦ АН СССР, 1974.
33. Геология рудных месторождений зоны БАМ / под ред. В. А. Кузнецова. — Новосибирск: Наука, 1983.
34. Процессы и закономерности метаморфогенного рудообразования / под ред. Е. А. Кулиша. — Киев: Наук. думка, 1988.
35. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В. Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов // *Геоэкология*. — 2000. — № 2.
36. Ritcey G. M. Tailings Management, Problems and Solutions in the Mining Industry, N. Y.: Elsevier, 1989.
37. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Неживых В. А., Тверяков А. Ю. Сырьевая база подземного и кучного выщелачивания // ГИАБ. — 2002. — № 5.
38. Селезнев С. Г., Степанов Н. А. Отвалы Аллареченского сульфидного медно-никелевого месторождения как новый геолого-промышленный тип техногенных месторождений // *Изв. вузов. Горн. журн.* — 2011. — № 5.
39. Халезов Б. Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Екатеринбург, 2009.
40. Вигдергауз В. Е., Макаров Д. В., Зоренко И. В., Белогуб Е. В., Маляренко М. Н., Шрадер Э. А., Кузнецова И. Н. Влияние структурных особенностей медно-цинковых руд Урала на их окисление и изменение технологических свойств // *ФТПРПИ*. — 2008. — № 4.
41. Белогуб Е. В., Щербакова Е. П., Никандрова Н. К. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. — М.: Наука, 2007.
42. Селезнев С. Г., Болтыров В. Б. Экология техногенного объекта “Отвалы Аллареченского месторождения” (Печенгский район Мурманской области) // *Изв. вузов. Горн. журн.* — 2013. — № 7.
43. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. — Апатиты: КНЦ РАН, 2005.
44. Макаров Д. В., Макаров В. Н., Дрогобужская С. В., Алкацева А. А., Фарвазова Е. Р., Тунина М. В. Содержания Ni, Cu, Co, Fe, MgO в поровых растворах хвостов обогащения медно-никелевых руд после их длительного хранения // *Геоэкология*. — 2006. — № 2.
45. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н. Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд // *Докл. РАН*. — 2004. — Т. 399. — № 1.
46. Макаров В. Н., Васильева Т. Н., Макаров Д. В., Алкацева А. А., Фарвазова Е. Р., Нестеров Д. П., Лашук В. В. Потенциальная экологическая опасность выведенных из эксплуатации хранилищ хвостов обогащения медно-никелевых руд // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2005. — Т. 13. — № 1.
47. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н., Павлов В. В., Трофименко Т. А. Влияние условий хранения на изменение свойств медно-никелевых техногенных продуктов // *ФТПРПИ*. — 2002. — № 6.