

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Х.М. БЕРБЕКОВА»

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ
ХРАНЕНИЯ ОТХОДОВ ТЫРНЫАУЗСКОГО
ВОЛЬФРАМО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА
И ПРОБЛЕМЫ ИХ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ**

НАЛЬЧИК
2018

УДК 502.3, 550.4; 550.42, 504.75.05
ББК 26.3
В48

Авторы: **Винокуров С.Ф., Богатиков О.А., Гурбанов А.Г., Карамурзов Б.С.,
Газеев В.М., Лексин А.Б., Шевченко А.В., Долов С.М.,
Дударов З.И., Серегин О.Д., Сычкова В.А.**

В48 Винокуров, С. Ф. Экологические риски хранения отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината и проблемы их комплексной утилизации [Текст] : монография / С. Ф. Винокуров, О. А. Богатиков, А. Г. Гурбанов, Б. С. Карамурзов, В. М. Газеев, А. Б. Лексин, А. В. Шевченко, С. М. Долов, З. И. Дударов, О. Д. Серегин, В. А. Сычкова. – Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2018. – 130 с. – 150 экз. – ISBN 975-5-7558-0585-8

В коллективной монографии изложены материалы теоретических и экспериментальных исследований по комплексной проблеме, связанной с оценкой масштабов негативного воздействия захороненных промышленных отходов обогащательной фабрики Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината – ТВМК (Кабардино-Балкарская Республика, Северный Кавказ) на экосистему (почвы сельхозугодий, природных пастбищ и гидросферу) прилегающих территорий и разработкой методов утилизации промышленных отходов.

Монография представляет интерес для специалистов в области наук о Земле (экологов, геохимиков, гидрогеологов) и чрезвычайных ситуаций.

Исследования проведены в рамках проекта РНФ № 14-17-00474.

УДК 502.3, 550.4; 550.42, 504.75.05
ББК 26.3

ISBN 975-5-7558-0585-8

© Авторы, 2018
© Кабардино-Балкарский
государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
 ГЛАВА 1. Характеристика отходов ТВМК	12
1.1. Условия захоронения и длительного хранения	14
1.1.1. Методы и объемы захоронения	14
1.1.2. Методика опробования и методы аналитических исследований	18
1.2. Гранулометрический и минерально-геохимический состав ...	19
1.2.1. Изначальный состав отходов обогатительной фабрики	20
1.2.2. Преобразование минерально-химического состава в процессе хранения	37
 ГЛАВА 2. Гидрогеохимия поверхностных и грунтовых вод	43
2.1. Гидрогеохимические особенности грунтовых и поверхностных вод хвостохранилищ	44
2.1.1. Методика опробования и аналитических исследований	44
2.2. Гидрогеология и гидрогеохимия поверхностных вод бассейна р. Баксан на территории ТВМК и в соседних районах	45
2.3. Сезонные колебания концентраций макро- и микроэлементов и формы их миграции в поверхностных водотоках в районе деятельности ТВМК	53
2.3.1. Методика отбора проб и методы исследований	53
2.3.2. Содержания макро- и микроэлементов и их сезонные колебания в поверхностных водотоках бассейна р. Баксан	54
2.3.3. Формы водной миграции микроэлементов	58
2.3.4. Меры по улучшению экологической обстановки	60
 ГЛАВА 3. Экологические риски длительного хранения отходов	61
3.1. Опасности механического разрушения дамб хвостохранилищ	62
3.2. Сокращение площадей нерестилищ р. Баксан и загрязнение поверхностных вод соседних районов	65
3.3. Эоловое загрязнение почв и грунтов	72
3.3.1. Методика опробования	74
3.3.2. Аналитические исследования	75
3.3.3. Загрязнение почв и грунтов	76

ГЛАВА 4. Проблемы создания технологии комплексной утилизации отходов	81
4.1. Научно-технические аспекты проблемы	81
4.2. Разработка основ комплексной утилизации лежалых отходов ..	83
4.2.1. Эксперименты по кислотному выщелачиванию отходов хвостохранилища № 2	84
4.2.2. Экспериментальное изучение кислотного выщелачивания отходов хвостохранилища № 3	97
4.2.3. Сорбционные способы раздельного извлечения полезных и токсичных элементов из растворов	105
ГЛАВА 5. Концепция комплексной утилизации лежалых отходов хвостохранилища № 2	107
5.1. Концепция технологии комплексной утилизации	108
5.2. Предварительная технико-экономическая оценка рентабельности проектируемой технологии	112
Заключение	117
Список литературы	119

ВВЕДЕНИЕ

В России и за рубежом сокращаются разведанные запасы и ресурсы различных типов руд (объемы добычи минерального сырья из недр превышают приросты их запасов). Частичное решение этой проблемы заключается в повышении роли вторичных ресурсов – захороненных промышленных отходов, возникших при переработке руд горно-обогатительными (ГОК) и горно-металлургическими (ГМК) комбинатами. Утилизация вторичных отходов имеет два аспекта: 1) использование вторичных ресурсов является в ряде случаев рентабельным; 2) при утилизации отходов решаются экологические и социальные проблемы регионов.

Захороненные промышленные отходы ГОКов могут иметь значительный практический интерес, так как часто они бывают комплексными и содержат повышенные концентрации ряда рудных элементов при их значительных запасах. Важным экономическим фактором здесь является отсутствие дополнительных транспортных расходов и энергетических затрат на их измельчение.

На территории России промышленные отходы передела руд ГОКа и ГМК расположены: на Северном Кавказе (Тырныаузский, Садонский, Фиагдонский, Урупский, Лермонтовское производственное объединение «Алмаз»); на Урале (Магнитогорский, Верхне-Салдинский, Гайский, Уральский асбестовый, Соколовско-Сарбайский, Высокогорский, Юбилейный и др.); в Забайкалье (Забайкальский, Джидинский, Балейский, Жирекенский, Шерловогорский и др.); на Алтае (Усть-Каменогорский, Лениногорский, Иртышский, Белогорский, Зырянковский и др.); в Приморье (Тетюхинский, Приморский, Рославский и др.); на Кольском полуострове и в Карелии (Кольская горно-металлургическая компания, Ковдорский и Костамукшский ГОКи, Апатиты и др.) и в других местах.

Наиболее актуальны эти проблемы для следующих четырех типов месторождений: редкоземельных, урановых, золотых и вольфрам-молибденовых. Если для ряда месторождений общая стратегия утилизации отходов разработана и реализуется на практике (месторождения редкоземельных металлов, попутное извлечение платины, палладия и

золота из отвальных пирротиновых хвостов на Норильском комбинате [118] и др.), то для вольфрам-молибденовых месторождений проблема утилизации отходов нуждается в интенсивных исследованиях.

Исследования возможности отработки и утилизации нетрадиционных типов W-Мо руд проводились для Уральского, Сибирского регионов и Востока России [105, 120], а также нами в процессе комплексного изучения хвостохранилищ Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината (ТВМК) [5, 8, 9]. Хвостохранилища ТВМК являются уникальным техногенным месторождением комплексного сырья. В ходе 50-летней производственной деятельности ТВМК происходило наращивание объемов добычи руды, и в итоге было захоронено 106 млн т отходов в двух хвостохранилищах.

За длительное время хранения отходов ТВМК произошло существенное изменение их минерально-геохимического состава с новообразованием разнообразных форм и микрофизически различных элементов, резко повышающих миграционную способность [8]. В связи с этим лежалые отходы являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды на территории деятельности ТВМК. Учитывая это, исследование промышленных отходов необходимо вести с двух позиций – как техногенных рудных месторождений и мощных источников загрязнения окружающей среды, неразрывно связанных между собой. При этом нужно обязательно учитывать их при разработке методов утилизации промышленных отходов, придавая основное значение экологическому аспекту.

Проблемам использования природных ресурсов, а также образования, хранения и утилизации твердых бытовых и промышленных отходов посвящена обширная литература. Из проработанных публикаций следует, что в соответствии с существующим природоохранным законодательством и подзаконными актами в местах хранения хвостов обогатительных фабрик горно-обогатительных комбинатов (ГОКов), расположенных на территории Южного федерального округа (Республика Северная Осетия-Алания, Кабардино-Балкарская и Карачаево-Черкесская республики), крайне необходимо осуществлять контроль (мониторинг) в области природопользования и экологической безопасности территорий, прилегающих к этим хвостохранилищам, включая подготовку обоснования полной утилизации захороненных в них промышленных отходов.

Установлено, что в настоящее время экологическая обстановка в районах как действующих, так и остановленных ГОКов на Урале, Алтае, Кольском полуострове, в Забайкалье, Приморье, Норильске, Южном федеральном округе и др. нельзя считать удовлетворительной.

Изменения в окружающей среде, происходящие там, носят деструктивный характер и оказывают негативное влияние на здоровье населения и состояние окружающей среды. Экологические проблемы в вышеуказанных регионах по своей остроте, масштабам и характеру проявления приобрели общерегиональный и федеральный масштабы и могут решаться только на основе разработок современных и перспективных методов утилизации захороненных промышленных отходов для конкретных ГОКов. При этом следует учитывать, что переработка (утилизация) промышленных отходов является альтернативным направлением по отношению к дорогостоящим методам захоронения и последующего хранения отходов ГОКов.

Показано, что состояние природно-ресурсного комплекса не соответствует социально-экономическим потребностям регионов. Существующие методы природопользования пока только способствуют быстрому истощению ресурсов (частные компании отрабатывают только «богатые» и не трогают более бедные, но кондиционные руды) и не обеспечивают конституционного права населения РФ на благоприятную среду обитания. Прогнозируемое в перспективе оживление в горно-добывающей и перерабатывающей промышленности будет опасно, так как произойдет увеличение количества и качества негативных воздействий на экосистемы окружающей среды. Одновременно необходимо отметить, что недостаточное финансирование природоохранной деятельности в промышленном и сельскохозяйственном комплексах России может привести к региональным катастрофам. Уже сейчас многие районы в указанных выше регионах представляют собой зоны экологического бедствия, а ряд из них может претендовать на особый статус в системе экологической безопасности России.

Аналогичная ситуация с негативным воздействием захороненных промышленных отходов на экосистемы прилегающих к ним территорий наблюдается и в большинстве районов с развитой горно-добывающей и перерабатывающей промышленностью в ряде стран Африки, Латинской и Южной Америки, Австралии, Юго-Восточной Азии и др.

Результаты проведенных на территориях вокруг ряда ГОКов России локальных экологических исследований выявили настоятельную необходимость проведения комплексных минералого-геохимических исследований как захороненных промышленных отходов ГОКов, так и прилегающих к ним территорий, включая почвы, гидросферу (поверхностные и подземные водотоки) и атмосферу. Данные о минералого-геохимических особенностях захороненных промышленных отходов (ЗПО) и поверхностных водотоков лягут в основу разрабатывае-

мых технологий/методов полной утилизации ЗПО с предварительным извлечением из них экономически важных и экологически опасных элементов и получением экологически чистой твердой фазы, а также для очистки (ниже уровня ПДК) поверхностных водотоков от опасных элементов.

Разработка методов комплексной и полной утилизации захороненных промышленных отходов ряда ГОКов как в России, так и за рубежом началась только в последние годы. Публикаций, посвященных этой проблеме, очень мало, хотя довольно много публикаций по экологическому (техногенному) образованию новых минералов в хвостохранилищах, происходящему за длительное время их хранения. Это объясняется тем, что полученные частными крупными горнодобывающими компаниями результаты разработок конкретных технологий утилизации промышленных отходов ГОКов являются коммерческой тайной этих компаний. Однако имеются следующие публикации, посвященные методам/технологиям извлечения некоторых металлов из захороненных промышленных отходов ряда месторождений. Так, разработкам методов глубокой переработки минерального сырья посвящены работы [105, 120]; прогрессивные технологии обогащения руд комплексных месторождений благородных металлов рассматриваются в работах [97, 115, 116]; технологии извлечения редкоземельных элементов из отвальных хвостов обогатительной фабрики на апатитовом месторождении (компания «Апатиты» на Кольском полуострове), методы извлечения золота из «упорных» руд, пиритных огарков в твердых отходах Новомосковской ТЭС и руд полиметаллического месторождения изложены в патентах [30, 31]; информация о возможной адаптации термогидрометаллургического метода применительно к утилизации материала хвостохранилищ Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината содержится в [61], методы извлечения экономически важных и экологически опасных элементов из отвальных хвостов с помощью флотации рассматриваются в работах [65, 105, 120], очистке поверхностных и грунтовых вод от бора и его соединений посвящены работы [67, 68, 103, 109].

В последние годы российские и зарубежные исследователи уделяют все больше внимание разработке и созданию с последующим внедрением в работу ГОКов безотходных и малоотходных технологий. Создание безотходных производств относится к сложным, затратным и длительным процессам, промежуточным этапом которого является малоотходное производство. Уровень постоянного воздействия захороненных отходов таких ГОКов на окружающую среду не превышает допустимый санитарно-гигиеническими нормами. При этом по техническим, экономическим, организационным или иным причинам часть

пульпы может переходить в отходы и направляться на длительное хранение или захоронение.

По действующему в России законодательству предприятия, нарушающие санитарные и экологические нормы, должны быть реконструированы или закрыты, т.е. все современные ГОКи должны быть малоотходными и безотходными. При организации производственных процессов, обеспечивающих условия малоотходного производства, предприятия вынуждены часть сырья направлять на длительное хранение или захоронение. В связи с этим возникает необходимость количественной оценки этого сырья. В некоторых отраслях промышленности России такие оценки уже приняты. Например, в цветной металлургии применяется коэффициент комплектности, колеблющийся в зависимости от уровня технологических процессов и организации производства. На ряде предприятий он равен 80 % и более. Если значение коэффициента безотходности или коэффициента комплектности превышает 75 %, то производство можно относить к малоотходным, а если значения этих коэффициентов равно или больше 95 %, то производство можно считать безотходным.

В России принцип комплексного экономного использования сырья возведен в ранг государственной задачи и обстоятельно сформулирован в целом ряде постановлений Правительства РФ и в подзаконных актах. Конкретные формы реализации этого принципа зависят от уровня организации безотходного производства.

К следующему важному принципу создания безотходного производства относится цикличность материальных потоков. К циклическим материальным потокам можно отнести водо- и газооборотные циклы. Последовательное применение этого принципа должно привести к формированию сознательного организационного и регулируемого техногенного круговорота вещества. Этот принцип авторы данного проекта РНФ планируют использовать при разработке безотходной утилизации промышленных отходов ГОКов, захороненных в хвостохранилищах.

Такой процесс развивается поэтапно, начиная с регионов и распространяясь на всю техносферу. Важно отметить, что при разработке технологических процессов, обеспечивающих малоотходность или безотходность производства, необходимо выполнить требования по ограничению воздействия производства на окружающую природную и социальную среду с учетом планомерного и целенаправленного роста его объемов и экологического совершенства. Это связано, в первую очередь, с сохранением таких природных и социальных ресурсов, как атмосферный воздух, вода, поверхность земли, рекреационные ресурсы,

здоровье населения. Реализация такого подхода осуществима лишь в сочетании с эффективным мониторингом, развитым экологическим нормированием и многозвенным управлением природопользованием.

Следующим определяющим принципом создания безотходного производства является рациональность организации производства. Определяющими здесь являются следующие требования:

- разумное использование всех компонентов исходного сырья;
- максимальное уменьшение энерго- и трудоемкости производства;
- поиск или разработка новых экологически обоснованных сырьевых и технологических технологий.

Такой подход позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду и нанесенный ей ущерб.

Совокупность цитируемых публикаций, связанных с охраной окружающей среды и рациональным освоением природных ресурсов, позволила сформулировать следующие главные направления создания мало- и безотходных производств:

- комплексное использование сырьевых и энергетических ресурсов;
- усовершенствование и адаптация к конкретным объектам существующих и разработка принципиально новых технологий, производств и соответствующего оборудования;
- внедрение водо- и газоотборных циклов на базе эффективных газо- и водоочистных методов;
- кооперация производств с использованием отходов одних производств в качестве сырья для других и создание безотходных территориально-производственных комплексов.

Рациональная переработка минерального сырья предполагает использование его исходных компонентов, так как по количеству отходов, образующихся в том или ином технологическом процессе, в значительной мере можно судить об эффективности использования первичного сырья. В качестве показателя экологичности применяемого технологического процесса может использоваться такой критерий, как количество отходов.

В российских и зарубежных публикациях рассматривается ряд методов извлечения ценных компонентов из захороненных промышленных отходов ГОКов. Так, для извлечения ценных и/или экологически опасных компонентов из захороненных промышленных отходов используются методы экстрагирования и кристаллизации. Экстрагирование – извлечение из твердого вещества отходов одного или нескольких конкретных компонентов с помощью растворителя. При этом

извлекаемые компоненты переходят из твердой фазы в растворитель (экстрагент). Для последующего выделения ценного компонента из смеси с экстрагентом применяется выпаривание или ректификация. Обычно используются следующие основные типы экстрагентов: смесительно-отстойные, колонные и центробежные.

В заключение данного обзора важно подчеркнуть, что для создания малоотходного производства необходимо рационально использовать сырье и энергию, а вредное влияние на биосферу, гидросферу, литосферу (почвы сельхозугодий и природных пастбищ) и атмосферу должно быть сведено к минимуму. Экономический эффект в этом случае образуется за счет непосредственного возвращения сырья (захороненных и вновь образующихся промышленных отходов) в производство, предотвращения социально-экономического ущерба от загрязнения окружающей среды и снижения затрат на добычу минерального сырья. Помимо ежегодного нарастания объема перерабатываемых промышленных отходов, в том числе токсичных, во всем мире существуют и старые захоронения (свалки), количество которых в промышленно развитых странах исчисляется десятками и сотнями тысяч, а величины объемов отходов (в первую очередь особо опасных) – многими миллиардами тонн или кубометров. Для их переработки потребуется потратить десятки или сотни миллиардов долларов в год на протяжении нескольких десятилетий.

ГЛАВА 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ ТВМК

Тырныауское вольфрамо-молибденовое месторождение начало эксплуатироваться в 1940 г. В 1942 г. перед оккупацией немцами территории Приэльбрусья были взорваны: обогатительная фабрика, устья штолен рудника и некоторые станции канатных дорог. Сразу же после изгнания оккупантов комбинат начал восстанавливаться и в 1945 г. стал выдавать вольфрамовые и молибденовые концентраты. Добыча и переработка руды была в пределах 1 млн т/год и осуществлялась только подземным способом. К 1992 году месторождение отрабатывалось уже открыто-подземным способом, и была достигнута максимальная производительность по добыче и переработке руд – около 8 млн тонн руды в год.

Комбинат обеспечивал 55–60 % от общей потребности СССР в вольфраме и 15 % в молибдене. Однако 1992 год стал переломным в деятельности комбината в связи с резким поднятием цены на энерго-ресурсы. Себестоимость добычи и переработки руд (выпуск концентратов) стали выше отпускных цен на концентраты, и ТВМК стал искать возможности для выживания: был остановлен карьер «Мукуланский», отрабатывавший бедную руду. На подземном руднике «Молибден» началась выборочная отработка более богатых руд. На обогатительной фабрике стали останавливать энергоёмкие агрегаты и переходить на старые методы переработки руд. Все оборудование «Мукуланского» карьера и лишнее оборудование подземного рудника было продано по демпинговым ценам. В 2003 г. по новому ТЭО, разработанному институтом МЕХАНОБР, предусмотрено сокращение объёмов добычи и переработки руд до 1 млн т/г. При этом флотационная фабрика переносилась на корпус самоизмельчения (КСИ). Поэтому новое руководство комбината стало демонтировать флотационную фабрику, расположенную в черте города на левом берегу р. Баксан. В это же время котировки на вольфрам упали до \$6 США за кг WO_3 , и поэтому уже не было смысла добывать вольфрам. По сравнению с дальневосточными месторождениями России и рудниками Китая, среднее содержание вольфрама в рудах ТВМК было в 6–8 раз ниже, и поэтому выход полезного продукта из тонны добытой руды был ниже при практически одинаковых затратах. Экономические показатели добычи и переработки руды привели к тому, что месторождение было исключено из списка действующих месторождений вольфрама России. Финансирование нового проекта реконструкции (2003 г.) не было обеспечено, и частные лица и мелкие «компании» растащили комбинат на металлолом.

В настоящее время запасы месторождения числятся по двум кондициям: **по временным кондициям 1996 года** (25 млн тонн руды, а в ней 111 119 т триоксида вольфрама и 16 025 тонн молибдена) и **по постоянным кондициям 1982 года** (35 2100 000 тонн руды, а в ней 528 832 тонн триоксида вольфрама и 145 855 тонн молибдена). Запасы месторождения по сумме вольфрама и молибдена являются уникальными. Кроме того, на балансе числится небольшое содержание в рудах: золота, серебра, меди и висмута, которые увеличивают общую ценность месторождения.

Состояние отечественной вольфрамовой отрасли, обеспечивающей потребности предприятий оборонно-промышленного комплекса, машиностроения, металлургии, добывающих и других отраслей, требует принятия мер по развитию ее сырьевой базы, в том числе и вовлечению в переработку «вторичных» месторождений – хвостохранилищ. В настоящее время из вольфрамо-добывающих предприятий работают только несколько: «Приморский ГОК» – выдаёт около 3600 т/год концентратов, «Лермонтовская ГРК» – выдает около 100 т/год. Оба этих предприятия, расположенные на Дальнем Востоке, и Ново-Орловский ГОК (выдаёт до 80 т/мес.), находящийся в Читинской области, продают свою продукцию в основном в Японию и Китай, а российские металлурги вынуждены покупать вольфрам по импорту (Китайская продукция более дешёвая).

Основными потребителями вольфрама в мире являются – США, Китай, Япония, Россия, Германия и другие развитые страны. Мировое годовое потребление вольфрама во всех его видах в 2009 году составило более 70 тыс. тонн, из которых около 50 % приходится на Китай, который с 2004 года запретил экспорт своих вольфрамовых концентратов и теперь поставляет на внешний рынок только изделия из вольфрама.

Потребление вольфрама в Европе, США и Японии увеличивается на 2–3 % в год, а в Китае на 7–9 % в год. Основные мировые запасы вольфрама сосредоточены на территориях Китая (64 %), России (14 %), Канады (11 %) и США (4 %).

В настоящее время на мировом рынке вольфрамовой продукции сложились следующие цены на: вольфрамовый концентрат – 38 \$ США за кг WO_3 ; вольфрамовый ангидрид – 50–52 \$ США за кг WO_3 ; молибденовый концентрат – 37–40 \$ США за кг Mo. При этом тенденции к снижению цен на мировом рынке на вольфрам и молибден нет, и она не предвидится.

1.1. Условия захоронения и длительного хранения

Захороненные промышленные отходы Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината (ТВМК) являются комплексным техногенным месторождением металлического и неметаллического сырья. ТВМК работал несколько десятков лет и хвосты обогатительной фабрики по протяженной (до 15 км) системе трубопровода (с нагнетательными агрегатами и насосной станцией, перекачивавшей материал хвостов на высоту около 160 метров, поступали сначала в старое хвостохранилище № 2, а после его заполнения и рекультивации – в новое суперхранилище № 3.

1.1.1. Методы и объемы захоронения

Добыча руды на ТВМК осуществлялась подземным и карьерным способами, а ее обогащение проводилось с помощью флотационных и химических процессов. Отходы от начальной пульпы, поступавшей на обогатительную фабрику, составляли 99.5 %, а на извлеченную рудную часть приходилось всего 0.5 %. Во время работы ТВМК происходило закономерное наращивание объемов добычи руды при снижении кондиционных содержаний вольфрама и молибдена в рудах. В период с 1975 по 1985 гг. добыча руды достигала 6.8 млн тонн в год, а кондиционные содержания (в мас.%) главных промышленных металлов снизились до минимальных уровней: W – до 0.152 и Mo – до 0.031. Извлекаемость W и Mo составляла 60–70 %, Cu-Bi концентрата – до ~30 %.

В результате деятельности ТВМК были сформированы и частично рекультивированы два хранилища промышленных отходов (рис. 1.1). В них содержится более 106 млн м³ отходов промышленного передела руд и имеются значительные запасы редких и других металлов, являющихся не только экономически полезными, но и экологически опасными.

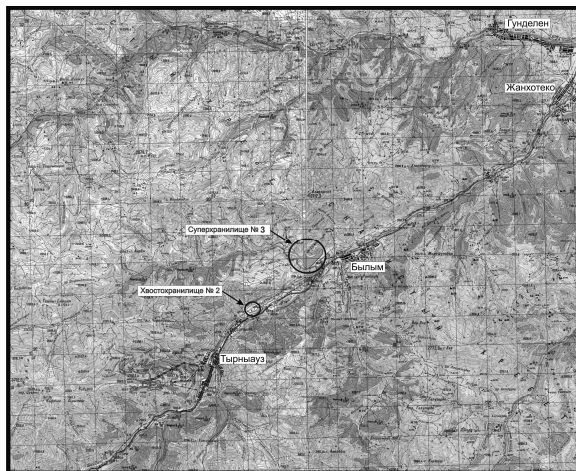


Рис. 1.1. Местоположение хранилища 2 и суперхранилища 3 Тындаузского ВМК на топографической карте

Старое хвостохранилище № 2 расположено в левом борту долины р. Баксан на высокой надпойменной террасе. Чаша этого хвостохранилища с севера, востока и юга была сформирована насыпной дамбой высотой до 32 метров, состоящей из песчано-галечных речных аллювиальных отложений р. Баксан. Западная часть чаши ограничена пролювиальными склоновыми отложениями и коренными выходами метаморфических сланцев. По данным геологической службы и обогащательной фабрики ТВМК, в хвостохранилище находится 26 млн м³ промышленных отходов. После проектного заполнения чаши хвостохранилища его поверхность была рекультивирована (сейчас мощность слоя рекультивации местами достигает 20 см).

На поверхности большей части хвостохранилища имеются угнетенный травяной покров с проплешинами, а также серия мелких (до 1 м) шурфов и расчисток, пройденных различными артелями для опробования содержания интересующих их металлов, но не засыпанных после отбора нужных проб. На отдельных участках в основном вдоль бывшего пульпопровода появились заросли облепихи. Кроме того, в восточной части хвостохранилища имеются несколько глубоких природных промоин, наклоненных в сторону р. Баксан и вскрывших захороненные отходы на глубину от 3-х до 5-ти метров.

В северо-восточной части хвостохранилища был самовольно организован частный карьер, вскрывший захороненные лежалые пески с прослоями глин на ширину 25–30 м и на высоту до 18–20 м для добы-

чи «инертного» строительного материала. Из-за нарушения (участками) слоя рекультивации на старом хвостохранилище № 2 довольно сильно проявляется ветровая эрозия с разносом захороненных промышленных отходов на значительные расстояния вверх и вниз по долине р. Баксан. В «старом» хвостохранилище № 2, по данным геолого-разведочной экспедиции ТВМК, сейчас имеется 26 млн м³ отходов обогатительной фабрики. Находящийся в нем материал изучался ООО «Эльбрус-Строй» и ЗАО «Артель старателей – Чайбуха» с целью извлечения из него ряда металлов. Были получены следующие результаты (табл. 1.1). По данным ТВМК, содержание и запасы этих металлов в «старом» хвостохранилище № 2 несколько иные (табл. 1.2).

Таблица 1.1

Наименование металла	Среднее содержание в г/м ³	Объем хвостов в млн м ³	Запасы в тоннах
Вольфрам	660	26	17622
Молибден	180	26	4806
Висмут	33	26	881
Золото	0.1	26	2.67

Таблица 1.2

Наименование металла	Среднее содержание в г/м ³	Объем хвостов в млн м ³	Запасы в тоннах
Вольфрам	460	26	12282
Молибден	250	26	6675
Висмут	35	26	910
Золото	0.25	26	6.68

Учитывая многолетний опыт анализов разных типов руд, пульпы и «хвостов» обогащения, производившихся в спектральной лаборатории ТВМК, содержание золота 0.25 г/м³ является более достоверным, а его содержание 0.1 г/м³ было занижено, скорее всего, в связи с недостаточной представительностью проб, отобранных акционерными обществами (табл. 1.1 и 1.2).

Следует учитывать, что содержание вышеуказанных металлов в отходах хвостохранилища № 2 определялось представителями ТВМК и акционерными обществами только по данным количественного и полуколичественного спектрального анализа. Поэтому приведенные в табл. 1.1 и 1.2 результаты должны рассматриваться как приблизительные.

Суперохранилище № 3 расположено в нижней части долины р. Гижигит, перед ее впадением в р. Баксан. Чаша хранилища на востоке отгорожена мощной насыпной (песчано-гравийно-галечные аллювиальные отложения р. Баксан) дамбой высотой до 160 м и толщиной порядка 200–220 м. Хвосты обогащения поступали по 15-километровому трубопроводу к хвостохранилищу, а затем насосная станция перекачивала их на уровень чаши хранилища и равномерно распределяла его по площади чаши по системе трубопроводов.

После частичного заполнения промышленными отходами чаши хвостохранилища было образовано защитное озеро для предупреждения ветровой эрозии на поверхности хвостохранилища, а излишки воды, превышающие технологический уровень на конкретный момент времени, по шахтной системе и деривационному тоннелю сбрасываются до сих пор в р. Баксан. Берега этого озера представляют собой «мертвую» зону шириной до первых десятков метров, лишенную всякой растительности. После полной остановки деятельности ТВМК в 2003 году началась частичная рекультивация поверхности хвостохранилища. В результате зеркало воды оказалось разделенным на два разных по размерам озера – «малое», ставшее непроточным, и «большое», частично проточное за счет слива в р. Баксан через деривационный тоннель излишков воды, превышающих установленный технологический уровень зеркала воды.

Суперохранилище № 3 является крупным инженерным сооружением с высотой защитной (насыпной) плотины около 160 м. По данным ТВМК, в 2000 г. емкость суперохранилища № 3 составляла около 120 млн м³. На долю промышленных отходов от переработки руд приходилось ~ 80 млн м³, а 40 млн м³ – на долю водных растворов. Расчетные данные ТВМК свидетельствуют, что в суперохранилище № 1 могло поступить около 200–250 млн тонн (66.7–83.3 млн м³) техногенной «руды» при среднем содержании (в мас. %) в ней W ~ 0.2; Mo ~ 0.05. Суммарные запасы металлов (в тыс. тонн) в двух хвостохранилищах, по данным ТВМК, составляют: W ~ 230, Mo ~ 50, Cu ~ 15, Bi ~ 4, а Au и Ag – первые тонны. Запасы неметаллического минерального сырья исчисляются десятками млн. тонн, но они могут быть использованы как сырье для производства строительных материалов только после извлечения из них тяжелых и токсичных металлов.

1.1.2. Методика опробования и методы аналитических исследований

Методика опробования (выбор профилей и полигонов). В ходе исследований были проанализированы особенности рельефа в районах хвостохранилищ и прилегающих к ним природных пастбищ и сельхозугодий пос. Былым и геологическое строение района. С учетом полученной информации было проведено компьютерное моделирование и намечена сеть профилей меридионального и широтного простирания, равномерно покрывающая поверхность хвостохранилищ промышленных отходов обогатительной фабрики ТВМК.

Был рассчитан оптимальный шаг отбора проб, составивший 25 м с расстоянием между профилями 50–75 м.

Для всех проб, а также для начала и окончания каждого профиля опробования с помощью GPS-приемника фиксировались географические координаты и высотные отметки, которые были занесены в базу данных геоинформационной системы. Проводилась фотодокументация наиболее представительных разрезов.

При отборе проб использовались, в первую очередь, естественные промоины и «проплешины» в слое рекультивации, карьер для добычи «инертного» материала, расположенный в северной части хвостохранилища № 2 и шурфы, пройденные как в ходе полевых работ нами, так и частными компаниями и артелью. Из рекультивированного хранилища № 2 промышленных отходов пробы отбирались по профилям, расположенным поперек хранилища с глубины 25–30 см (т.е. ниже слоя рекультивации) и до глубины 1.5 м (взято 10 опорных проб).

Подготовка проб для анализов. Каждая проба и дубликат к ней весом не менее 100 грамм упаковывались в двойной полиэтиленовый пакет для длительного хранения, чтобы избежать разложения возможных вторичных (гипергенных) водосодержащих минералов.

Отобранные пробы высушивались, из них делалась отквартовка весом по 20 грамм, что было достаточно для всех видов аналитических исследований. После этого все отквартованные части проб дробились и истирались до размера 100 меш. Остатки всех проб сохранялись в герметичных полиэтиленовых пакетиках (дубликаты) для возможных повторных или последующих аналитических исследований.

Аналитические исследования выполнялись в следующих лабораториях ИГЕМ РАН: Анализа минерального вещества, Кристаллохимии минералов и в Группе ядерно-физических исследований.

Анализ химического состава проб выполнен методом рентгенофлюоресцентной спектromетрии (РФА) на спектрометре последовательного действия PW-2400 производства компании Philips Analytical B.V.

(Нидерланды, 1997). При калибровке спектрометра использованы отраслевые и государственные стандартные образцы химического состава горных пород и минерального сырья (14 ОСО, 56 ГСО). Качество результатов анализов соответствует требованиям III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-99. Подготовка препаратов для анализа пороодообразующих элементов выполнена путем плавления 0.3 грамма порошка пробы с 3 граммами тетрабората лития в индукционной печи с последующим отливом однородного стеклообразного диска. Подготовка препаратов для анализа микроэлементов выполнена путем прессования 1 грамма порошка пробы с полистиролом под давлением 5 т/см². Потери при прокаливании (LOI) определялись гравиметрическим способом. Время выдержки при температуре 950 °С составляло 30 мин.

Проводился выборочный инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) ряда проб из материала хвостохранилищ. Содержание элементов определялось со следующим порогом чувствительности (в г/т): K, Ca, Fe, Sr, Rb, Zr, Ba, Sn – 10-100; Cr, Zn, Br, Ga, Ge, Cd, Mo, Ag, Ce, Nd, Gd, W, Re – 1.0-10; Na, As, Cs, Sb, Sm, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U – 1-5; Co, Sc, Mn, La, Eu, Ir, Au – 0.1-0.5. ИНАА проводился из навески пробы в 0.4 грамма, которая облучалась нейтронным потоком 2.1013 нейтрон/см²/с в течение 10 часов. При расшифровке использовались ВМ, ВР и другие стандарты.

Определение минерального состава отвальных «хвостов» проводилось количественно-минералогическим анализом с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA 450 (ИГЕМ РАН).

При статистической обработке аналитических данных [64] использовались следующие условные критерии разделения материала хвостохранилищ по гранулометрическому составу отходов (для глинистой и песчаной фракций): 1 (Г) – «глины», 2 (ПГ) – «пески глинистые», 3 (ПМ) – «пески» мелкозернистые, 4 (ПС) – «пески» среднезернистые, 5 (ПК) – «пески» крупнозернистые, 6 (ПР) – «пески» разнoзернистые пестроцветные, 7 (П) – почвы.

1.2. Гранулометрический и минерально-геохимический состав

По гранулометрическому составу в захороненных промышленных отходах выделяются следующие фракции: лежалые грубозернистые, крупнозернистые, среднезернистые, мелкозернистые пески, пески глинистые и глины.

1.2.1. Изначальный состав отходов обогащательной фабрики

На основании количественно-минералогического анализа захороненных промышленных отходов установлен минеральный состав отвальных «хвостов» в суперхранилище № 3 (проба Т-13 подготовлена технологической службой ТВМК, вес пробы 3 кг, средний удельный вес минеральных отходов $\sim 3.1 \text{ г/см}^3$). Их минеральный состав (в мас. %): кварц (49.2), кальцит (16.7), пироксен-геденбергит (13.3), гранат-андрадит (8.9), полевые шпаты (3.4), флюорит (3.0), волластонит (1.5), везувиан (1.5), биотит (1.2), амфибол (1.0), хлорит (0.25). Установлены единичные зерна молибдошеелита, шеелита, молибденита, повеллита, халькопирита, борнита, ковеллина, пирита, пирротина, арсенопирита, сфалерита, магнетита, циркона, рутила, дистена, апатита.

Материал этой пробы взят из трубопровода, по которому отвальные хвосты с обогащательной фабрики ТВМК поступали в чашу суперхранилища, залитую водой (для предотвращения ветровой эрозии), где позже, при попадании в водоем, происходила его дифференциация по удельному весу и крупности с образованием слоистой толщи.

Минеральный состав пульпы установлен по результатам количественно-минералогического анализа (проба Т-3 подготовлена технологической службой ТВМК, вес пробы 3 кг). Ее минеральный состав (в мас. %): кварц (39.6), кальцит (22.0), пироксен (10.6), полевой шпат (10.5), гранат (7.3), флюорит (3.8), амфибол (1.7), биотит (1.4), волластонит (1.3), везувиан (1.2), молибдошеелит и шеелит (0.3), молибденит (0.1). Установлены отдельные зерна сульфидов: халькопирит, пирит, арсенопирит, борнит, ковеллин, пирротин, сфалерит. Имеются единичные зерна апатита (встречается чаще, чем в отвальных «хвостах»), хлорита, скаполита, мусковита, эпидота, магнетита, циркона.

Установлено, что наиболее распространенными минералами пульпы и отвальных хвостов являются кварц, кальцит, пироксен, гранат, полевой шпат и флюорит. В подчиненных количествах присутствуют волластонит, везувиан, биотит, амфибол, дистен, хлорит, а также молибденит, шеелит, молибдошеелит, халькопирит, борнит, ковеллин, пирит, арсенопирит, сфалерит, магнетит, циркон и апатит. При этом возможно широкое развитие низкотемпературных минералов: шеелита поздней генерации, повеллита, тунгстита, молибдотунгстита и других вторичных минералов.

Сводные данные о содержании ряда элементов в материале пульпы и хвостов, полученные по результатам количественного спектрального анализа технологических проб, приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Содержание ряда элементов в материале пульпы и хвостов

Элементы	Пульпа, проба Т-3, среднее содержание в г/т	Хвосты, проба Т-13, среднее содержание в г/т	Отношения средних Т-3 / Т-13
Главные			
W	650	350	1.9
Mo	500	200	2.5
Cu	80	50	1.6
Bi	20	20	1
P	400	800	0.5
Прочие			
Pb	25	25	1
Zn	100	100	1
Ti	3000	3500	0.9
Co	20	20	1
Ni	40	40	1
Cr	50	80	0.6
Be	9	9	1
Ba	300	300	1
La	25	50	0.5

В результате ранее проведенных геохимических исследований [8] верхних 3-х метров промышленных отходов, вскрытых природными промоинами с шурфами на пляжной части хвостохранилища № 3 и до 1.5–4-х метров, вскрытых природными промоинами с шурфами и одним карьером на 20 метров, на хвостохранилище № 2 были получены приведенные ниже данные.

Таблица 1.4

Средние содержания химических элементов (г/т)
в твердых отходах хвостохранилищ ТВМК

Элемент	ТВМК в целом (количество проб 156)				Суперхранилище 3 (количество проб 92)				Хвостохранилище 2 (количество проб 36)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
Cr	65	44	112	11	66	46	112	11	64	48	92	10
V	55	35	81	9	55	35	81	10	55	36	70	8
Co	11	5	20	3	11	6	20	3	10	6	16	2
Ni	28	21	42	3	28	21	42	4	27	22	32	3
Cu	37	14	203	23	40	14	203	28	29	14	58	11
Zn	241	167	397	42	230	169	306	32	273	167	361	46
Rb	51	7	149	21	52	17	149	23	55	31	103	18
Sr	191	102	283	35	180	102	263	30	230	189	283	24
Zr	86	56	116	10	87	63	107	9	84	64	116	13
Ba	153	40	346	53	159	54	324	53	164	101	346	52
Pb	22	7	88	13	19	7	69	11	31	11	88	16
As	73	23	264	41	58	23	179	29	111	54	264	42
Mo	111	53	411	65	109	53	411	72	115	65	221	43
W	375	102	1945	292	314	102	1349	231	511	185	1249	278

Результаты статистической обработки, полученные методами РФА и ИНАА в ИГЕМ РАН, геохимические данные по захороненным промышленным отходам ТВМК приведены в табл. 1.4–1.7 (средние содержания, минимум-максимум, стандартное отклонение) и на рис. 1.2–1.4 (частоты встречаемости различных содержаний W и Mo; коэффициенты корреляции вольфрама, молибдена, оксидов и ряда рудных элементов).

Таблица 1.5

Средние содержания оксидов (%) и элементов (г/т) различных гранулометрических разностей хвостохранилищ ТВМК в целом

Оксид, элемент	Серые пески (количество проб 65)				Ожелезненные пески (количество проб 6)				Глины (количество проб 54)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
MgO	1.46	1.03	2.00	0.23	1.56	1.38	1.65	0.10	1.63	1.08	2.26	0.27
Al₂O₃	9.66	7.72	15.96	1.28	8.79	7.95	9.30	0.51	10.57	7.30	16.04	1.78
SiO₂	58.21	50.00	66.21	3.46	56.20	51.54	62.23	4.60	55.48	47.07	68.84	4.91
K₂O	0.98	0.51	2.70	0.31	0.61	0.40	0.83	0.18	1.27	0.65	2.76	0.43
CaO	16.18	10.47	21.77	2.38	16.88	14.08	19.45	2.07	17.07	10.62	25.00	3.27
S	1.61	0.01	102.00	12.65	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.20	0.03
Cr	63	48	81	7	76	60	112	19	67	46	100	12
V	52	36	79	8	53	35	60	9	59	45	81	9
Co	10.5	6	20	3	12	10	15	2	11	6	16	3
Ni	27	23	36	2	29	26	34	3	29	21	42	4
Cu	31	14	64	—	42	20	60	15	43	14	203	34
Zn	237	169	360	41	254	218	292	30	248	167	361	43
Rb	47	22	145	17	29	17	42	10	63	31	149	24
Sr	188.5	127	259	28	130	102	162	27	210	137	283	36
Zr	86	63	103	8	81	73	93	7	87	64	116	12
Ba	148	54	324	43	106	82	142	23	180	87	346	58
Pb	19	7	50	9	13	10	20	4	27	8	88	17
As	65	24	179	32	49	23	87	26	86	30	264	49
Mo	95	54	295	39	100	67	171	37	129	53	411	84
W	290	115	897	143	400	183	957	280	465	102	1349	334

Таблица 1.6

Средние содержания оксидов (%) и элементов (г/т)
в песках хвостохранилищ ТВМК

Оксид, элемент	Суперхранилище 3 (количество проб 49)				Хвостохранилище 2 (количество проб 16)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
MgO	1.45	1.03	2.00	0.23	1.47	1.21	1.88	0.21
Al₂O₃	9.77	7.96	15.96	1.24	9.30	7.72	12.72	1.38
SiO₂	59.05	50.69	66.21	3.23	55.65	50.00	60.58	2.93
K₂O	0.99	0.51	2.7	0.33	0.96	0.70	1.72	0.25
CaO	15.59	10.47	20.208	2.04	17.98	13.45	21.77	2.52
S	2.12	0.01	102.00	14.57	0.08	0.05	0.12	0.02
Cr	64	49	81	7	59	48	71	7
V	52	38	79	8	52	36	68	8
Co	11	6	20	3	9	6	14	2
Ni	27	23	36	3	26	23	29	2
Cu	32	16	64	11	27	14	46	10
Zn	223	169	297	27	281	207	360	44
Rb	47	22	145	18	47	31	92	15
Sr	179	127	258	23	217	198	259	20
Zr	86	63	103	8	84	72	101	10
Ba	148	54	324	45	150	107	229	38
Pb	16	7	38	7	27	11	50	10
As	55	24	179	26	97	54	144	24
Mo	93	54	295	39	100	65	189	38
W	268	115	897	133	355	185	704	156

Таблица 1.7

Средние содержания оксидов (%) и элементов (г/т)
в глинах хвостохранилищ ТВМК

Оксид, элемент	Суперхранилище 3 (количество проб 34)				Хвостохранилище 2 (количество проб 20)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
MgO	1.64	1.08	2.26	0.29	1.63	1.21	2.20	0.23
Al ₂ O ₃	10.59	8.35	16.04	1.89	10.54	7.30	13.48	1.63
SiO ₂	57.02	48.76	68.84	4.98	52.85	47.07	59.00	3.56
K ₂ O	1.30	0.65	2.76	0.48	1.21	0.80	1.96	0.31
CaO	15.86	10.62	19.62	2.38	19.13	11.93	25.00	3.59
S	0.034	0.01	0.10	0.02	0.08	0.04	0.20	0.04
Cr	67	46	100	13	69	52	92	11
V	60	45	81	11	57	46	70	7
Co	12	7	16	2	10	6	16	3
Ni	30	21	42	5	27	22	32	3
Cu	51	14	203	41	30	17	58	11
Zn	237	170	306	37	267	167	361	47
Rb	64	31	149	27	62	38	103	18
Sr	192	137	263	30	240	189	283	22
Zr	89	73	107	9	84	64	116	15
Ba	183	87	320	59	175	101	346	59
Pb	24	8	69	14	34	17	88	19
As	64	30	162	32	123	55	264	50
Mo	129	53	411	101	128	71	221	43
W	365	102	1349	319	634	277	1249	294

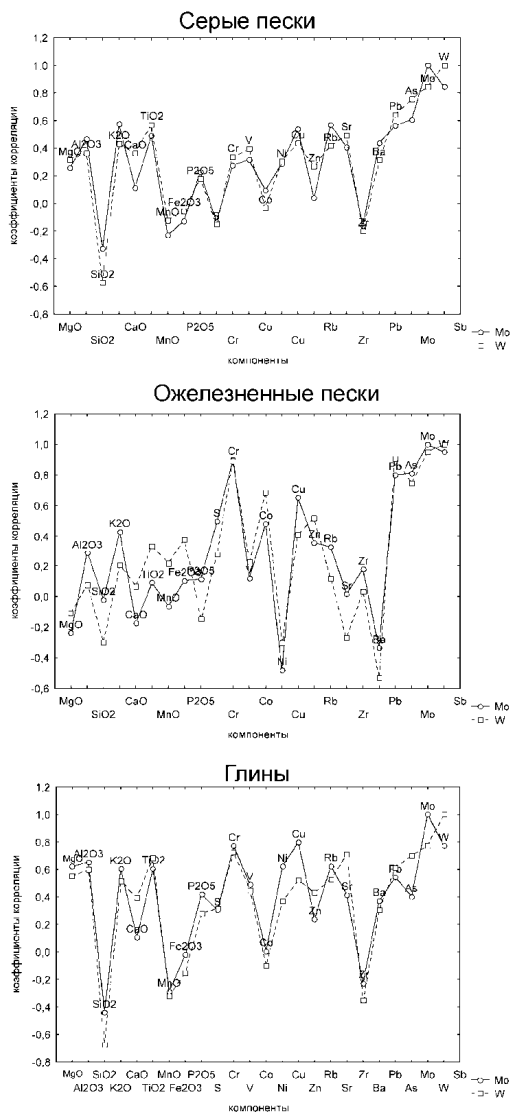


Рис. 1.2. Коэффициенты корреляции вольфрама, молибдена, оксидов и рудных элементов в серых песках, ожелезненных песках и глинах хвостохранилищ ТВМК в целом

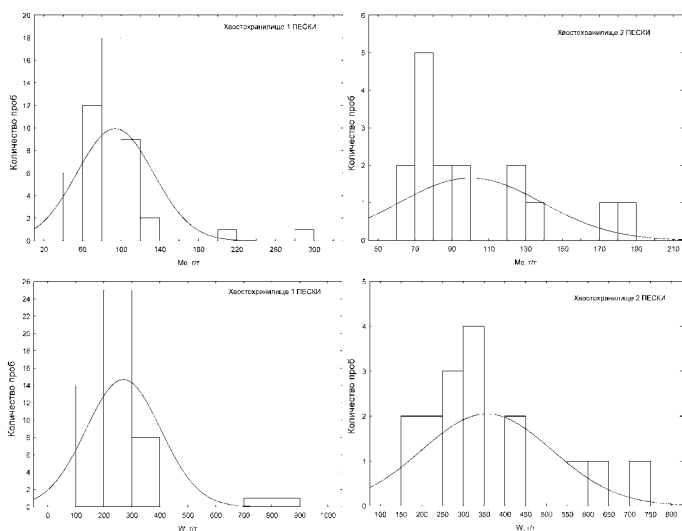


Рис. 1.3. Частоты встречаемости различных содержаний Мо и W (г/т) в песках суперхранилища № 3 и хвостохранилища № 2

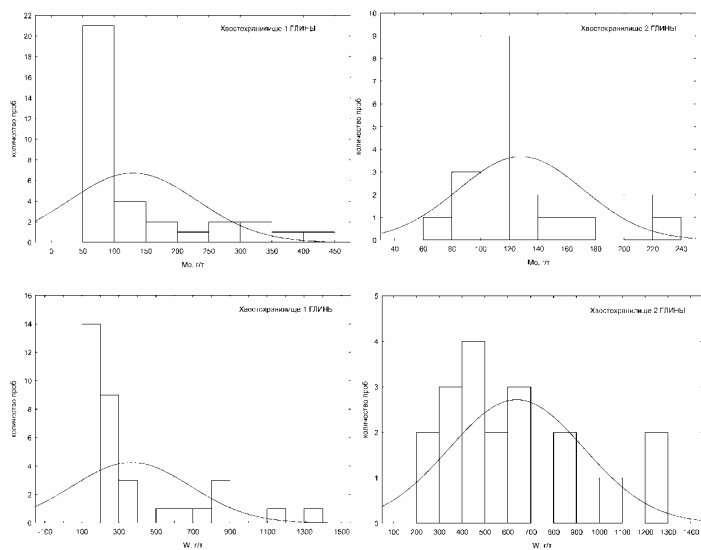


Рис. 1.4. Частоты встречаемости различных содержаний Мо и W (г/т) в глинах суперхранилища № 3 и хвостохранилища № 2

Расчеты были выполнены по следующим выборкам: 1) хвостохранилища ТВМК в целом; 2) хвостохранилище № 2; 3) суперхранилище № 3; 4) «пески» (псаммитовая размерность фракции); 5) «оже-лезненные пески» (песчаная размерность фракции); 6) «глины» (пелитовая размерность фракции). Далее в тексте эти термины будут использоваться без кавычек. Из приведенных данных по твердым фракциям промышленных отходов ТВМК в целом (табл. 1.4) следует, что содержания Mo, Pb, Zn выше, а W и As значительно выше в старом хвостохранилище № 2, чем в суперхранилище № 3. Это может быть объяснено изменениями в технологии извлечения рудных компонентов на обогатительной фабрике ТВМК до и после 1975 г. С другой стороны, хвостохранилище № 2 опробовано на большую глубину (до 20 м) в естественных промоинах и карьере, чем суперхранилище №1 (до 4-х метров – из них 1.5 метра в пройденных нами шурфах и до 2.5 метров в естественных промоинах). В случае давно рекультивированного хвостохранилища № 2 в нем могли произойти процессы перераспределения рудного вещества с его концентрированием за счет большего удельного веса на более глубоких горизонтах.

Полученные данные по содержанию оксидов и элементов в различных гранулометрических разностях хвостохранилищ ТВМК (табл. 1.5) указывают на то, что ожелезненные пески, по сравнению с серыми не ожелезненными песками, характеризуются повышенным содержанием Mo, W, Cu и Zn.

Глины, по сравнению с песками, характеризуются значительно повышенным содержанием Mo, W, Cu, As и Zn. Это может быть объяснено переизмельчением руд (глинистая фракция) в технологическом процессе обогащения, что приводило к резкому снижению флотационных свойств шеелита, молибдошеелита, молибденита и других рудных минералов.

Изучено содержание оксидов и элементов в песках и глинах отдельно по хвостохранилищам ТВМК (табл. 1.6–1.7).

Как в песках, так и глинах в старом хвостохранилище № 2 установлено повышенное, по сравнению с суперхранилищем № 3, содержание всех рудных элементов за исключением меди. Только для глин отмечено аналогичное с суперхранилищем № 1 содержание молибдена.

Как уже отмечалось выше, это может быть объяснено внедрением усовершенствованной технологии по извлечению полезных компонентов для остаточных хвостов в случае суперхранилища № 3 либо перераспределением рудного вещества с его концентрированием на более глубоких горизонтах в случае хвостохранилища № 2.

На рис. 1.2 показаны коэффициенты корреляции вольфрама, молибдена, оксидов и некоторых рудных элементов в серых песках, ожелезненных (бурых) песках и глинах хвостохранилищ ТВМК в целом.

Сравнение графиков (рис. 1.2) позволило сделать следующие выводы:

1. В целом, судя по схемам корреляции химических элементов для лежащих глин и песков, наблюдается устойчивая положительная корреляция W, Mo, Pb, Zn, As, Cr и Cu, что, по-видимому, отражает особенности состава концентрата получаемого на обогатительной фабрике ТВМК.

2. Во всех трех выборках W и Mo имеют отрицательную корреляцию с SiO_2 и MnO , что для SiO_2 может быть объяснено совершенством технологии извлечения рудных минералов из рудоносных кварц-биотитовых и роговообманковых роговиков.

3. Как для лежащих глин, так и для песков установлена положительная корреляция W и Mo с S, CaO и Sr. Это может быть объяснено тем, что в отвальных хвостах вольфрам и молибден присутствуют совместно в минеральных формах молибденита, молибдошеелита и шеелита.

4. Для всех трех выборок установлена положительная корреляция W и Mo с Al_2O_3 , K_2O и Ba. Это может быть объяснено тем, что в результате вторичных процессов молибденит и шеелит сорбируются на глинистом материале пелитовой размерности, обогащенном слюдами.

На рис. 1.3–1.4 приведены гистограммы частот встречаемости различных содержаний W и Mo во всех гранулометрических разностях промышленных отходов, находящихся в хвостохранилищах.

На графиках (рис. 1.3) видно, что концентрации Mo в песках суперхранилища № 3 имеют распределение, близкое к нормальному. Две «ураганные» пробы могут быть объяснены попаданием в выборку песков прослая (возможно, глинистого), обогащенного рудными минеральными формами или же сбоем в технологическом процессе передела, в результате которого снизилось извлечение молибденита. Это обычно происходило, когда вместе с рудой на обогатительную фабрику попадали оталькованные серпентиниты. Наиболее характерное содержание Mo – 90 г/т.

Концентрации Mo в лежащих песках хвостохранилища № 2 имеют распределение, близкое к нормальному. Наличие еще двух, помимо основного, максимумов частот встречаемости может быть объяснено тем, что в случае хвостохранилища № 2 произошли процессы перераспределения молибдена с локальным его накоплением в тонких прослоях, вероятно, в пестроцветных глинистых песках. При среднем содержании Mo 100 г/т наиболее часто встречается его содержание – 75 г/т, близкое к содержанию Mo в песках суперхранилища № 3.

Концентрации W в песках суперхранилища № 3 имеют распределение, близкое к нормальному (рис. 1.3). Две «ураганные» пробы могут быть объяснены попаданием в выборку песков прослая (возможно, глинистого материала), обогащенного рудными минеральными формами. Наиболее характерно содержание W – 250 г/т при среднем содержании 268 г/т.

Концентрации W в песках хвостохранилища № 2 имеют распределение, близкое к нормальному. Как и для Mo, наличие еще двух, помимо основного, максимумов частот встречаемости может быть объяснено тем, что в хвостохранилище № 2 произошли процессы перераспределения вольфрама, с локальным его накоплением в тонких прослоях, вероятно, в пестроцветных глинистых песках. Наиболее часто встречается содержание W – 325 г/т, значительно превосходящее содержание W в песках суперохранилища № 3 (268 г/т).

Логнормальное распределение характерно для элементов-примесей в глинистом материале суперохранилища № 3 с максимумами для низких содержаний (рис. 1.4). В суперохранилище пробы отбирались с поверхности и до глубины 1.0-2.5-4.0 м, при этом они были сильно обводнены. Повидимому, перераспределения молибдена между поверхностью и более глубокими горизонтами суперохранилища еще не произошло. По сравнению с хвостохранилищем № 2 опробовались не собственно глины, а глинистые пески с весьма неравномерным распределением W и Mo.

Содержание Mo в глинах хвостохранилища № 2 имеют распределение, близкое к нормальному (рис. 1.4). Как и для W, наличие еще одного, помимо основного, максимума частот встречаемости может быть объяснено тем, что в хвостохранилище № 2 произошли процессы перераспределения вольфрама и молибдена, обусловленные их гравитационным перераспределением и химическими реакциями, протекавшими за время хранения. Это привело к локальному накоплению металлов в тонких прослоях, в первую очередь, в пестроцветных глинистых песках и глинах. Наиболее часто встречается содержание Mo – 115 г/т, значительно превосходящее содержание Mo в глинах суперохранилища № 3.

Установлено логнормальное распределение W, характерное и для Mo в глинистом материале суперохранилища №3 (рис. 1.4).

Концентрации W имеют распределение, близкое к нормальному, в глинистом материале хвостохранилища № 2 (рис. 1.4). Для Mo наличие дополнительных, помимо основного, максимумов частот встречаемости может быть объяснено тем, что в хвостохранилище № 2 произошли процессы перераспределения вольфрама и молибдена с локальным его накоплением в тонких прослоях, вероятно, в пестроцветных глинистых песках. Наиболее часто встречается содержание W 450 г/т, значительно превосходящее содержание W в глинах суперохранилища № 3.

Результаты исследований 2014–2016 гг.

В период с 2014 по 2016 год в процессе выполнения НИР по проекту Российского научного фонда (соглашение № 14-17-00474 от 01.07.2014 г.) по Тырныаузским хвостохранилищам были получены принципиально новые данные, касающиеся проблем: минералогическо-геохимических особенностей захороненных промышленных отходов

ТВМК (табл. 1.8 и 1.9); оценки их негативного воздействия на экосистему региона; очистки вод поверхностных водотоков и проведения лабораторных испытаний, направленных на последующую разработку способов полной утилизации промышленных отходов ТВМК и очистки вод главной водной артерии района – р. Баксан.

Таблица 1.8

Содержание (в мас. %) рудных элементов в пробах
из скважин № 3 и 4 хвостохранилища № 2

№ п/п	№ скваж и пробы	W	Mo	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Sr	Sn
1	C3-1	0.044	0.0070	0.0046	0.0020	0.032	0.0063	0.0008	0.028	0.0058
2	C3-2	0.079	0.016	0.0074	0.0034	0.032	0.0086	0.0011	0.036	0.0065
3	C3-3	0.058	0.014	0.0078	0.0025	0.032	0.0079	0.0011	0.030	0.0059
4	C3-4	0.103	0.022	0.0119	0.0038	0.037	0.0110	0.0013	0.035	0.0063
5	C3-5	0.074	0.017	0.0072	0.0030	0.024	0.0058	0.0007	0.032	0.0053
6	C3-6	0.020	0.006	0.0039	0.0014	0.020	0.0030	0.0008	0.027	0.0040
7	C3-7	0.056	0.017	0.0069	0.0020	0.024	0.0084	0.0007	0.031	0.0045
8	C3-8	0.052	0.016	0.0080	0.0022	0.024	0.0089	0.0004	0.032	0.0044
9	C3-9	0.038	0.012	0.0072	0.0018	0.025	0.0076	0.0010	0.031	0.0052
10	C3-10	0.050	0.012	0.0067	0.0025	0.028	0.0096	0.0010	0.027	0.0062
11	C3-11	0.145	0.032	0.0118	0.0066	0.033	0.0143	0.0007	0.034	0.0052
12	C3-12	0.097	0.032	0.0116	0.0048	0.027	0.0127	0.0004	0.034	0.0053
13	C3-13	0.080	0.026	0.0105	0.0039	0.030	0.0104	0.0009	0.034	0.0055
14	C3-14	0.069	0.017	0.0076	0.0029	0.026	0.0088	0.0008	0.032	0.0054
15	C4-1	0.020	0.0036	0.0030	0.0015	0.034	0.0027	0.0010	0.024	0.0073
16	C4-2	0.024	0.0057	0.0046	0.0012	0.029	0.0029	0.0012	0.027	0.0081
17	C4-3	0.024	0.0059	0.0036	0.0015	0.030	0.0025	0.0015	0.025	0.0086
18	C4-4	0.020	0.0054	0.0040	0.0016	0.025	0.0054	0.0012	0.026	0.0073
19	C4-5	0.019	0.0046	0.0021	0.0009	0.025	0.0026	0.0007	0.025	0.0065
20	C4-6	0.025	0.0067	0.0041	0.0009	0.023	0.0033	0.0006	0.027	0.0051
21	C4-7	0.030	0.0077	0.0068	0.0017	0.026	0.0069	0.0009	0.030	0.0057
22	C4-8	0.039	0.011	0.0073	0.0021	0.025	0.0062	0.0017	0.029	0.0054
23	C4-9	0.034	0.0094	0.0053	0.0020	0.025	0.0064	0.0011	0.028	0.0059
24	C4-10	0.041	0.0097	0.0123	0.0022	0.027	0.0080	0.0010	0.029	0.0060
25	C4-11	0.036	0.0092	0.0047	0.0023	0.030	0.0065	0.0012	0.028	0.0059
26	C4-12	0.046	0.012	0.0067	0.0029	0.028	0.0057	0.0011	0.029	0.0071
27	C4-13	0.056	0.018	0.0095	0.0030	0.033	0.0103	0.0010	0.029	0.0060
28	C4-14	0.030	0.0096	0.0062	0.0021	0.022	0.0048	0.0009	0.028	0.0046
29	C4-15	0.033	0.010	0.0054	0.0016	0.024	0.0041	0.0012	0.028	0.0057
30	C4-16	0.043	0.011	0.0075	0.0017	0.023	0.0048	0.0014	0.028	0.0056
31	C4-17	0.095	0.017	0.0183	0.0031	0.043	0.0085	0.0015	0.030	0.0075
32	Легкая фр. скв. 3, 4	0.038	0.010	0.0060	0.0032	0.029	0.0055	0.0014	0.029	0.0066

Таблица 1.9

Содержание (в мас. %) рудных элементов
в пробах из скважин № 1 и 2 хвостохранилища № 3

№ п/п	№ скв., пробы	W (%)	Mo (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	As (%)	Sb (%)	Sr (%)	Sn (%)
1	C1-1	0.072	0.015	0.0055	0.0064	0.042	0.011	< 0.0005	0.031	0.0076
2	C1-2	0.063	0.013	0.0041	0.0035	0.030	0.0090	< 0.0005	0.030	0.0080
3	C1-3	0.053	0.012	0.0068	0.0028	0.036	0.010	< 0.0005	0.032	0.0076
4	C1-4	0.040	0.013	0.0063	0.0019	0.028	0.0073	< 0.0005	0.033	0.0060
5	C1-5	0.046	0.010	0.0061	0.0024	0.023	0.0087	< 0.0005	0.030	0.0061
6	C1-6	0.022	0.010	0.0047	0.0018	0.030	0.0068	< 0.0005	0.030	0.0078
7	C1-7	0.026	0.011	0.0061	0.0022	0.023	0.010	< 0.0005	0.028	0.0058
8	C1-8	0.033	0.012	0.0062	0.0016	0.028	0.011	< 0.0005	0.027	0.0068
9	C1-9	0.045	0.023	0.0093	0.0030	0.029	0.011	< 0.0005	0.032	0.0058
10	C1-10	0.027	0.010	0.0068	0.0017	0.026	0.0073	< 0.0005	0.031	0.0070
11	C1-11	0.029	0.010	0.0066	0.0016	0.026	0.0077	< 0.0005	0.030	0.0070
12	C1-12	0.061	0.022	0.0066	0.0029	0.025	0.012	< 0.0005	0.034	0.0074
13	C1-13	0.020	0.010	0.0043	0.0017	0.028	0.0070	< 0.0005	0.033	0.0064
14	C1-14	0.030	0.012	0.0043	0.0019	0.024	0.0071	< 0.0005	0.035	0.0057
15	C2-1	0.091	0.016	0.0070	0.0068	0.046	0.012	< 0.0005	0.030	0.0085
16	C2-2	0.055	0.015	0.0050	0.0025	0.035	0.011	< 0.0005	0.032	0.0084
17	C2-3	0.037	0.011	0.0089	0.0026	0.030	0.009	< 0.0005	0.033	0.0073
18	C2-4	0.036	0.010	0.0062	0.0018	0.024	0.0090	< 0.0005	0.031	0.0084
19	C2-5	0.058	0.016	0.0081	0.0027	0.025	0.0092	< 0.0005	0.030	0.0073
20	C2-6	0.041	0.017	0.0081	0.0033	0.032	0.012	< 0.0005	0.031	0.0060
21	C2-7	0.038	0.013	0.0059	0.0014	0.027	0.011	< 0.0005	0.030	0.0062
22	C2-8	0.039	0.013	0.0068	0.0024	0.032	0.013	< 0.0005	0.028	0.0073
23	C2-9	0.036	0.018	0.0107	0.0021	0.031	0.010	< 0.0005	0.031	0.0074
24	C2-10	0.033	0.012	0.0067	0.0020	0.026	0.0083	< 0.0005	0.031	0.0082
25	C2-11	0.037	0.012	0.0074	0.0026	0.025	0.013	< 0.0005	0.031	0.0062
26	C2-12	0.039	0.016	0.0120	0.0030	0.033	0.0083	< 0.0005	0.031	0.0066
27	C2-13	0.048	0.016	0.0060	0.0025	0.025	0.0080	< 0.0005	0.033	0.0069
28	C2-14	0.032	0.011	0.0039	0.0022	0.025	0.0077	< 0.0005	0.031	0.0068
29	C2-18	0.053	0.024	0.0073	0.0026	0.026	0.0066	< 0.0005	0.024	0.0065
30	C2-19	0.025	0.012	0.0045	0.0016	0.024	0.0039	< 0.0005	0.022	0.0082
31	C2-20	0.043	0.021	0.0081	0.0022	0.026	0.0053	< 0.0005	0.026	0.0084

В 2014 г. впервые осуществлено шнековое бурение 2-х скважин на хвостохранилище № 3 глубиной по 20 м и 2-х скважин – глубиной 20 и 30 м на всю мощность хвостохранилища № 2. Скважины задокументированы с составлением литологического разреза. Опробование керна проводилось методом пунктирной борозды каждые 1.5 м, непосредственно из бурового шнека, что обусловлено его длиной. Из 4-х скважин для геохимического изучения отобраны 62 пробы весом по 50 г каждая из керна скважин (методом квартования на делителе Джонсона) пробы весом по 5 кг (для хранения), а для последующих тех-

нологических испытаний из остатков составлены две сводные пробы весом по 200 кг каждая.

При обработке результатов геохимических исследований 31 проба из керна скважин № 3 и 4 (табл. 1.8) и 31 проба из керна скважин № 1 и 2 (табл. 1.9), полученных рентгено-спектрально-флюоресцентным методом, была впервые выявлена четкая тенденция к увеличению концентраций W и Mo от поверхности к основанию хвостохранилища № 2 и менее четкая – для хвостохранилища № 3 и подтвержден сделанный нами [8, 59] вывод о том, что глинистая фракция захороненных отходов, по сравнению с песчаной, характеризуется более высокими содержаниями Mo, W, Cu, As и Zn, что может быть объяснено переизмельчением руд при дроблении и снижением флотационных свойств [65] рудных минералов.

При сравнении средних содержаний (в г/т) основных рудных элементов в хвостохранилищах №3 и 2, полученных ранее [8], со средними содержаниями этих же элементов, рассчитанными по данным анализа проб, отобранных из керна пробуренных в 2014 г. на хвостохранилищах 4-х скважин, установлено, что по следующим данным:

В старом хвостохранилище № 2 установлены следующие содержания: W=520 (511 – здесь и далее в скобках данные [8] по верхним 5 метрам, Mo=129 (115), Zn=280 (273), Cu=72 (29), Pb=25 (31), As=69 (111), Sr=303 (230). По новым данным, в этом хвостохранилище содержания W, Mo, Zn незначительно выше, Cu, Sr – значительно выше полученных ранее данных, а Pb, As – несколько ниже полученных ранее данных.

Таблица 1.10

Содержание основных элементов в промышленных отходах хвостохранилищ № 3 и 2 по данным РФА и РСА

Хвостохранилище		Содержание элементов, г/т												
		W	Mo	Zn	Cu	Pb	Sn	As	Sb	Bi	Sr	Rb	Tl	U
№ 3	Минимальное	200	100	230	39	14	57	39	5	11	220	69	<5	6
	Максимальное	910	240	460	120	68	185	180	5	35	350	170	<5	10
	Среднее из 31 пробы	420	145	290	65	26	89	96	5	16	315	118	<5	8
№ 2	Минимальное	200	36	200	21	9	40	25	4	–	240	–	–	–
	Максимальное	1450	320	430	183	66	86	143	17	–	340	–	–	–
	Среднее из 31 пробы	520	129	280	72	25	68	69	10	–	303	–	–	–

Сравнение новых данных о содержании основных рудных металлов с данными о содержании этих же металлов в промышленных отходах хранилища № 2, полученными технологической службой ТВМК и использованными для подсчета запасов, показало W=520 (460 – здесь и далее в скобках данные ТВМК), Mo=129 (87), Zn=280 (132), Cu=72 (55), Pb=25 (23), что содержание всех основных металлов, кроме свинца, значительно выше аналогичных данных ТВМК. Из этого следует, что запасы основных металлов (W, Mo, Cu, Zn) должны быть выше подсчитанных в ТВМК.

В новом суперхвостохранилище № 3 установлены следующие содержания: W=520 (314 – здесь и далее в скобках данные [8] по верхним 5 метрам), Mo=129 (109), Zn=280 (230), Cu=72 (40), Pb=25 (19), As=69 (58), Sr=303 (180). Из приведенных данных видно, что в этом хвостохранилище содержания W, Mo, Zn, Cu, Sr – значительно выше, а Pb, As незначительно выше полученных ранее данных.

Сравнение новых данных о содержании основных рудных металлов с данными о содержании этих же металлов в промышленных отходах хвостохранилища № 3, полученными технологической службой ТВМК и использованными для подсчета запасов, показало W=520 (350 – здесь и далее в скобках данные ТВМК), Mo=129 (115), Zn=280 (100), Cu=72 (50), Pb=25 (25), что содержание всех основных металлов, кроме свинца, значительно выше аналогичных данных ТВМК. Из этого следует, что запасы основных металлов (W, Mo, Cu, Zn) должны быть выше подсчитанных в ТВМК.

Важно отметить, что концентрации Pb, Cu, Sn, Sr имеют низкие значения (близкие к кларковым в гранитах), и поэтому их извлечение лишено практического смысла, а повышенные содержания W, Mo, Zn могут представлять практический интерес при наличии эффективной методики их извлечения.

Из двух сводных проб, с каждого хвостохранилища, выделены (методами разделения на концентрационно-сотрясательном столе и в бромформе) легкие и тяжелые фракции. Последние методом электромагнитной сепарации разделены на электромагнитные и немагнитные составляющие. Эти фракции были необходимы для проведения в 2015–16 гг. (по плану НИР) лабораторных испытаний по утилизации промышленных отходов с предварительным извлечением из них полезных компонентов. При пилотном исследовании микрокомпонентного состава 6 проб тяжелой фракции из сводных проб (по 1 кг неразделенному и 1 кг разделенному на электромагнитную и немагнитную составляющие) установлено, что:

1. Судя по полученной от ООО «Геоинжиниринг» информации, выделенные тяжелые фракции хвостов являются слишком большими (~ 30 % от общего объема пробы) по объемам для их планируемой и, возможно, рентабельной технологической переработки. Электромагнитная фракция в пробе № 1 составляет 73 %, а в пробе № 2 (хвостохранилище № 3) – 47 % от общего объема тяжелой фракции. Исходя из минералогического состава хвостов доказано, что их разделения на реальные тяжелые (обычно не более ~ 3–5 % от общего объема пробы) и легкие фракции не произошло. По данным микрозондовых и электронно-микроскопических исследований установлено, что это было обусловлено тем, что рудные минералы находятся в тончайших сростках с нерудными минералами, и поэтому между минералами нет различий по плотности, необходимых для эффективного процесса флотации, а «свободные» основные рудные минералы (без сростков с нерудными минералами) были извлечены из пульпы в процессе флотации [65].

2. Полученные данные (табл. 1.11) показали низкие субкларковые слабо дифференцированные содержания Au и Ag во всех проанализированных фракциях, а поэтому их извлечение будет нерентабельным.

3. Из рудных элементов практическое значение для извлечения из хвостов могут представлять W, Mo и, возможно, Zn, имеющие значительно повышенное содержание в пробах тяжелых фракций (табл. 1.11). Подобные величины концентраций этих элементов характерны, в целом, для хвостов обогатительной фабрики ТВМК, в которых, по различным оценкам [67], содержится от 0.028 до 0.036 % W и от 0.015 до 0.020 % Mo. Отметим, что содержание W и Mo слабо изменяются (в пределах точности анализа) в электромагнитной и немагнитной фракциях пробы № 1, но заметно увеличиваются в немагнитной фракции пробы № 2 (табл. 1.11).

4. As, Sb, Cu, Pb, Sn, Sr и другие, имеющие в различной степени повышенные концентрации в тяжелой фракции хвостов, вряд ли могут представлять промышленный интерес и должны оцениваться с экологической точки зрения, т.е. путем сопоставления их содержаний с величинами ПДК. Отметим, что для большинства из этих элементов наблюдается слабая дифференциация между электромагнитной и немагнитной фракциями. Исключение составляют только Sb, Zn, Fe и S, которые преимущественно накапливаются в электромагнитной фракции обеих проб (табл. 1.12).

Таблица 1.11

Содержание (в г/т) Au и Ag в пробах по данным ICP MS (ICPMS)

Пробы		№ 1 тяжелая фракция неразделенная	№ 1а электромагнитная фракция	№ 1б немагнитная фракция	№ 2 тяжелая фракция неразделенная	№ 2а электромагнитная фракция	№ 2 б немагнитная фракция
Содержание г/т	Ag Au	0.097 0.025	0.110 0.026	0.079 0.024	0.120 0.027	0.140 0.026	0.120 0.031

Учитывая вышеизложенное, для извлечения W, Mo, Zn при утилизации материала хвостохранилищ ТВМК на первом этапе исследований предложены лабораторные испытания: термогидрометаллургические технологии, ранее использовавшиеся для переработки упорных золотых, колчеданных и полиметаллических руд [30] или метод кислотного выщелачивания.

Таблица 1.12

Содержание (в масс. %) элементов в пробах по данным РС-ФА

Пробы		№ 1 тяжелая фракция неразделенная	№ 1а электромагнитная фракция	№ 1б немагнитная фракция	№ 2 тяжелая фракция неразделенная	№ 2а электромагнитная фракция	№ 2 б немагнитная фракция
Содержание г/т	W	0.038	0.036	0.031	0.032	0.033	0.042
	Mo	0.013	0.013	0.012	0.012	0.0086	0.0151
	As	0.0072	0.0043	0.0036	0.0080	0.0096	0.0097
	Sb	0.0007	0.0011	0.0005	0.0007	0.0015	0.0003
	Cu	0.0060	0.0051	0.0082	0.011	0.011	0.0087
	Pb	–	0.0049	0.0060	0.0072	0.0055	0.0073
	Zn	0.025	0.031	0.021	0.029	0.046	0.023
	Sn	0.0098	–	–	0.0093	0.012	–
	Sr	0.022	0.020	0.022	0.029	0.027	0.033
	P	0.048	0.042	0.050	0.032	0.032	0.029
	V	0.013	0.0085	0.0082	0.010	0.012	0.0084
	Cr	0.015	0.0096	0.010	0.0060	0.0097	0.0051
	S	0.058	0.048	0.032	0.069	0.083	0.043
	Fe	5.13	5.69	3.59	4.71	6.35	3.01

1.2.2. Преобразование минерально-химического состава в процессе хранения захороненных промышленных отходов ТВМК

За длительное время хранения промышленных отходов в них должны были произойти существенные преобразования под воздействием внешних и внутренних факторов [8]. В результате образуются значительные количества новообразованных соединений, являющихся более токсичными и подвижными, чем исходные соединения [100, 102, 104]. Достоверность этого предположения подтверждается наличием карбонатных минеральных форм, образовавшихся на стенках естественной промоины в захороненных промышленных отходах хвостохранилища № 2 (рис. 1.5).

Для выявления новообразованных минеральных форм вольфрама из проб отвальных хвостов с вторичной минерализацией, обогащенных вольфрамом, были подготовлены суспензионные препараты. Электронной микроскопией были выявлены монокристаллы и поликристаллические минеральные образования различной формы, в том числе и глобулы размером от долей до первых микрон (мкм).

Энергодисперсионным рентгеновским анализом были установлены дифракционные картины, а на спектрометре ЭС-2410 (Сектор геохимии рудообразующих процессов ИГЕМ РАН) было выполнено сравнительное изучение рентгеновских фотоэлектронных спектров для основных 4f-электронов W в пробах и эталонном образце. В результате были диагностированы тонкодисперсные низкотемпературные минеральные формы шеелита, тунгстита, молибдотунгстита, вольфрамата кальция (рис. 1.5–1.10).

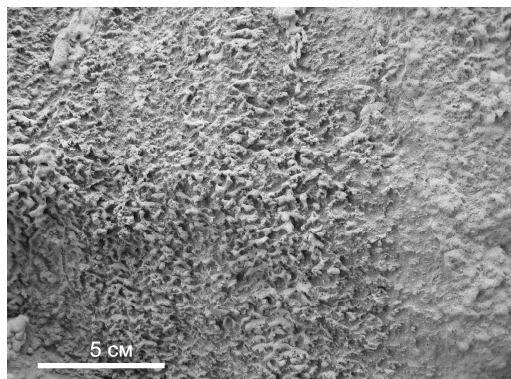


Рис. 1.5. Новообразованные карбонатные минеральные формы на стенках промоины в хвостохранилище 2

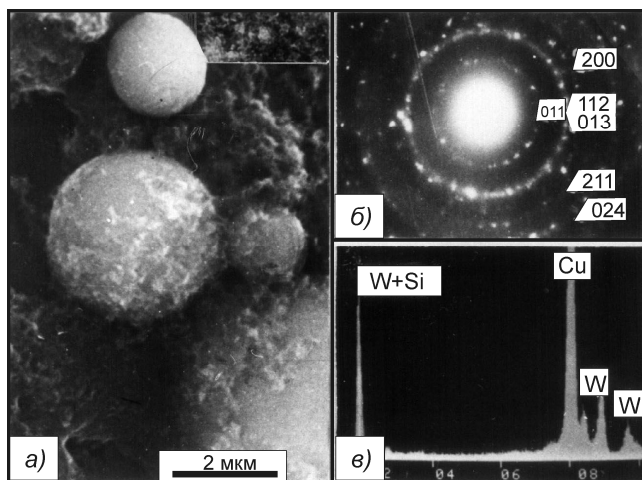


Рис. 1.6. Глобули вольфрамата кальция (а), краевые части которых сложены поликристаллическим шеелитом, среди ступсков W-Si кислоты (электронно-микроскопический снимок). Микродифракционная картина шеелита (б) и энергодисперсионный спектр W-Si кислоты (в)

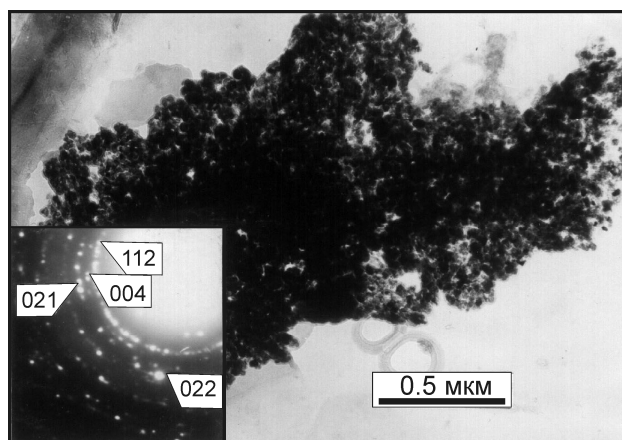


Рис. 1.7. Микрокристаллический шеелит (электронно-микроскопический снимок) и его микродифракционная картина (на врезке)

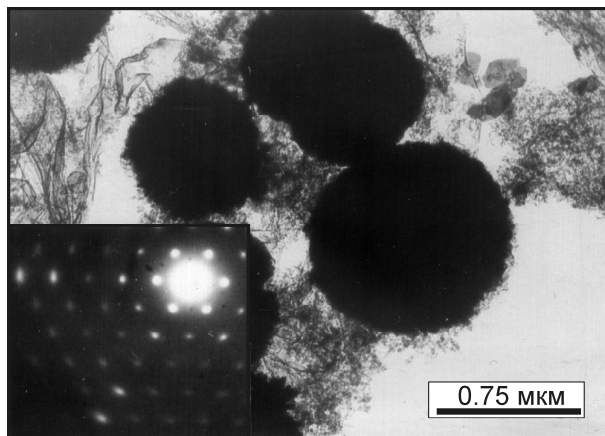


Рис. 1.8. Глобулы тунгстита среди сгустков вольфрамовой кислоты (электронно-микроскопический снимок) и его микродифракционная картина (на врезке)

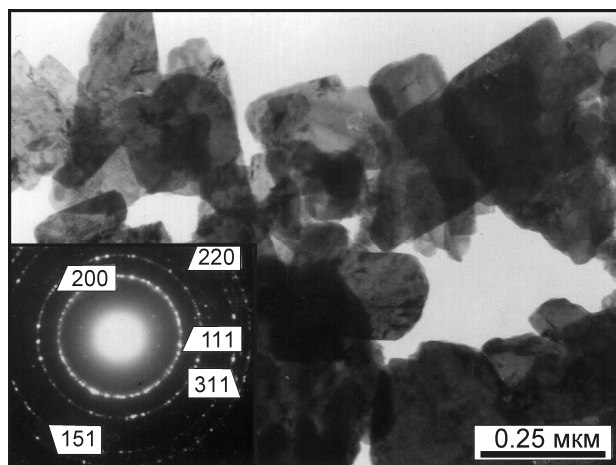


Рис. 1.9. Прямоугольно-пластинчатые кристаллы тунгстита (электронно-микроскопический снимок) и их микродифракционная картина (на врезке)

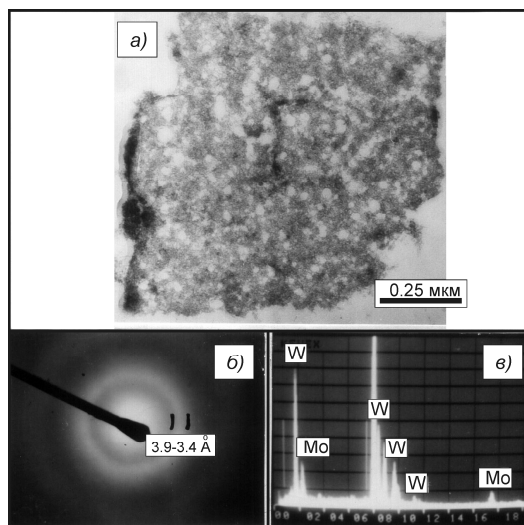


Рис. 1.10. Скопление слабо окристаллизованных частиц молибдотунгстита (электронно-микроскопический снимок – а), их микродифракционная картина (б) и энергодисперсионный спектр (в)

На основании анализа результатов, полученных на этом этапе исследования [5, 8], были сделаны следующие выводы:

1. Хвостохранилища ТВМК являются уникальными по запасам техногенных месторождений полезных ископаемых, имеющих для России стратегическое значение (вольфрам, молибден).

2. Наиболее распространенными минералами пульпы и отвальных хвостов в хранилищах Тырныаузского ГОКа являются: кварц, кальцит, пироксен, гранат, полевой шпат, флюорит. В незначительных количествах в порядке убывания присутствуют: волластонит, везувиан, биотит, амфибол, дистен, хлорит, молибденит, шеелит, молибдошеелит, халькопирит, борнит, ковеллин, пирит, арсенопирит, сфалерит, магнетит, циркон, апатит.

3. В целом по хвостохранилищам ТВМК средние содержания рудных элементов составляют (в г/т): Mo – 111, W – 375, Pb – 22, Zn – 241, Cu – 37, Ni – 28, Co – 11. Содержание как полезных (W, Mo, Zn, Pb – представляют экономическую ценность при их извлечении), так и экологически вредных (W, Mo, As, Zn, Pb, S и др.) элементов значительно превышает ПДК [88].

4. Содержание Mo, Pb, Zn выше, а W и As значительно выше в старом хвостохранилище № 2, чем в суперхранилище № 3. Это может

быть объяснено внедрением усовершенствованной технологии извлечения полезных компонентов, что отразилось на их содержании в остаточных хвостах суперхранилища № 3; либо перераспределением рудного вещества, обусловленным гравитационными процессами и химическими реакциями, протекавшими за время хранения, с их концентрированием на более глубоких горизонтах рекультивированного хвостохранилища № 2.

5. Глинистая фракция характеризуется, по сравнению с песчаной, значительно повышенными концентрациями Mo, W, Cu, As и Zn, что может быть объяснено переизмельчением руд при дроблении в технологическом процессе обогащения. Это приводило к резкому снижению флотационных свойств шеелита, молибдошеелита, молибденита и других рудных минералов, и они сбрасывались в отвальные «хвосты».

6. Судя по схемам корреляции ряда элементов в глинистой и песчаной фракциях промышленных отходов, наблюдается устойчивая положительная корреляция W, Mo, Pb, Zn, As, Cr и Cu, что, по-видимому, отражает состав концентрата, получаемого на обогатительной фабрике ТВМК. Как для «глин», так и для «песков» установлена положительная корреляция W и Mo с S, CaO и Sr, что может быть объяснено наличием минеральных форм молибденита, молибдошеелита и шеелита в отвальных хвостах.

7. Установленная устойчивая положительная корреляция W и Mo с Al_2O_3 , K_2O и Ba может свидетельствовать о том, что в результате вторичных процессов молибденит и шеелит сорбируются на материале пелитовой размерности, обогащенном слюдами из рудных биотитовых и биотит-амфиболовых роговиков.

8. За длительное время хранения в промышленных отходах произошли существенные изменения и преобразования под воздействием внешних и внутренних физико-химических факторов. Диагностированы новообразованные тонкодисперсные низкотемпературные минеральные формы вольфрама и молибдена: шеелит, тунгстит, молибдо-тунгстит, вольфрамат кальция.

9. Тырныаузское суперхранилище № 3 является комплексным техногенным месторождением металлического и неметаллического сырья [8]. Его емкость составляет около 120 млн m^3 . На долю промышленных отходов от переработки руд приходится ~ 80 млн m^3 , а 40 млн m^3 – на долю водных растворов. Приблизительно оцененные запасы (в тыс. т) металлов в отвальных хвостах составляют: W ~ 200, Mo ~ 60, Cu ~ 15, Bi ~ 4, а Au от 1 до 5 т, Ag от 4 до 20 т (соотношение Au/Ag в рудах равно 4.0). Запасы минерального сырья для производства после

извлечения тяжелых и канцерогенных рудных элементов исчисляются миллионами тонн. Важным фактором рентабельности в случае его переработки, является то, что материал в хранилищах уже раздроблен и не требуется значительных дополнительных энергетических затрат на его измельчение.

10. Установленные резко повышенные концентрации элементов-токсикантов в захороненном материале хвостохранилищ ТВМК, многократно превышающие ПДК, вместе с полученными нами данными о многочисленных нарушениях (естественные «проплешины», промоины, шурфы и карьер) целостности защитного слоя рекультивации, свидетельствуют о их вероятной негативной нагрузке на экологическую обстановку прилегающих к хвостохранилищам территорий и возможности загрязнения элементами-токсикантами природных пастбищ и сельскохозяйственных расположенного рядом крупного поселка Былым.

ГЛАВА 2. ГИДРОГЕОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ГРУНТОВЫХ ВОД

До 2009 года специальных исследований по оценке воздействия хвостохранилищ и карьеров ТВМК на экологическую обстановку прилегающих территорий (включая водотоки) в Кабардино-Балкарской Республике не проводилось. Имеются лишь отрывочные сведения о том, что отходы Мизурской обогатительной фабрики Садонского свинцово-цинкового комбината (PCO-A) загрязняли воды реки Ардон свинцом, цинком и мышьяком [5, 59, 67].

Изучение проблемы загрязнения окружающей среды в Кабардино-Балкарской Республике захороненными промышленными отходами обогатительной фабрики и карьерами ТВМК началось лишь в последнее время [8, 60, 68]. В результате проведенных исследований получены данные о содержаниях тяжелых металлов, элементов-токсикантов и распределении их в почвенно-растительном слое, в поверхностных водотоках территории, прилегающей к хвостохранилищам ТВМК и находящихся на значительном удалении от них, вниз и вверх по долине р. Баксан. При проведении опробования поверхностных водотоков и последующих геохимических исследованиях учитывалось, что какая-то часть тяжелых металлов из нижних горизонтов хвостохранилищ, включая и их подвижные формы, новообразованные в процессе длительного хранения, могут путем инфильтрации проникать в подземную гидросферу. При этом могут образовываться обширные и контрастные гидрохимические ореолы разнообразных токсичных веществ в водоносных горизонтах, в том числе и используемых для питьевого водоснабжения.

Наши визуальные наблюдения за состоянием насыпной плотины суперхранилища № 3 и данные по неотектонике этого района свидетельствуют о появлении новых микронарушений (разломов) в насыпной плотине, что представляет серьезную экологическую опасность. В случае проявления мелкофокусных землетрясений с глубиной эпицентров до 10 км и с $M=6-7$ или при сходе крупного селевого потока по долине р. Гижигит может быть нарушена ее целостность, и гигантский техногенный сель пойдет вниз по долине р. Баксан. В свою очередь, это приведет к поступлению огромных количеств токсичных веществ в воду р. Баксан и, возможно, в водоносные четвертичные аллювиальные отложения мощностью до 150–200 м и их накоплению в водоносных горизонтах в глубоком предгорном прогибе (район города Баксан). А это уже будет региональной экологической катастрофой с соответствующими последствиями.

Нами также установлено, что временными поверхностными водотоками, появляющимися после сильных ливней и интенсивного таяния снежного покрова, и дренажными водами из «защитных» озер (их пляжных частей от ветровой эрозии) суперхранилища № 3, загрязняются [8, 59] воды р. Баксан, используемые населением как для питья, так и для полива сельхозугодий.

2.1. Гидрогеохимические особенности грунтовых и поверхностных вод хвостохранилищ

В процессе исследований были целенаправленно взяты пробы воды из разных частей большого (частично проточного) и малого (непроточного) «защитных» озер, из впадающей в большое озеро р. Гижигит, из деривационного тоннеля и ручейков, вытекающих из основания насыпной дамбы и впадающих в р. Баксан.

2.1.1. Методика опробования и аналитических исследований

При разработке методики опробования учитывалось, что степень загрязнения воды в р. Баксан может зависеть от следующих факторов:

- от силы и скорости ветров, дующих утром и днем – вверх по долине, а вечером и ночью – вниз по долине, то есть от дальности переноса тонкодисперсного материала с поверхности хвостохранилищ (эоловая эрозия), который может поступать как в р. Баксан, так и в питающие ее водотоки;

- от масштабов переноса материала с поверхности хвостохранилищ, с отвалов «пустой» породы на карьерах ТВМК постоянными водотоками (ручьи Большой и Малый Мукулан, а также вытекающие из основания насыпной дамбы и из деривационного тоннеля, дренирующего большое «защитное» озеро суперхранилища № 3) и временными водотоками (таяние снежного покрова после сильных и продолжительных дождей);

- от объема шахтных вод, вытекающих из подземных горных выработок ТВМК и впадающих в р. Баксан.

Пробы воды отбирались в чистые (не использовавшиеся повторно для исключения возможного загрязнения этих проб) 330 мл пластиковые бутылки. Пробы обязательно подкислялись 1 мл 10 % азотной кислоты и герметически закрывались.

Анализы проб воды из «защитных» озер (их пляжных частей от ветровой эрозии) суперхранилища № 3 и из всех водотоков, впадающих в р. Баксан, выполнялись в лаборатории анализа вещества ИГЕМ РАН на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Series XHICP-MS

Thermo Scientific (Германия). Измерения проводились в режиме «Peak Jumping». Чувствительность прибора: ${}^7\text{Li}$ – 17400 имп/с/(ppb, мкг/л); ${}^{59}\text{Co}$ – 24700 имп/с/(ppb, мкг/л); ${}^{115}\text{In}$ – 62900 имп/с/(ppb, мкг/л); ${}^{238}\text{U}$ – 103000 имп/с/(ppb, мкг/л). Уровень оксидных ионов (CeO/Ce) – 1.7 %. Уровень двухзарядных ионов (Ba^{2+}/Ba) – 1.4 %. Для калибровки прибора использовались многоэлементные стандартные растворы Perkin Elmer Pure Plus № 9300232, № 9300233, № 9300234 и № 9300235.

Использована методика определения Li, Be, Sc, Ti, Mn, Ni, Ga, As, Se, Sr, Mo, Pd, Pt, Au, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, W, Hg, Tl, Pb, Th, Cr, Co, Zn, Rb, Ba, Ta, Bi, Nb, V, Cu, Ag, U в пробах природных вод с применением в качестве внутренних стандартов группы обогащенных изотопов: ${}^{61}\text{Ni}$, ${}^{101}\text{Ru}$, ${}^{115}\text{In}$, ${}^{161}\text{Dy}$. Правильность методики и полученных результатов проверялась анализом стандартного образца питьевой воды CRT-TMDWN 1011714. Измерения проводились по изотопам элементов с пределами обнаружения (ppb, мкг/л), рассчитанными по 3 σ -критерию ($P=0.95$; $n = 3$): ${}^7\text{Li}$ (0.13); ${}^9\text{Be}$ (0.24); ${}^{11}\text{B}$ (1.1); ${}^{45}\text{Sc}$ (0.056); ${}^{47}\text{Ti}$ (0.065); ${}^{51}\text{V}$ (0.29); ${}^{52}\text{Cr}$ (0.28); ${}^{55}\text{Mn}$ (0.3); ${}^{59}\text{Co}$ (0.21); ${}^{60}\text{Ni}$ (0.14); ${}^{65}\text{Cu}$ (0.25); ${}^{66}\text{Zn}$ (0.5); ${}^{69}\text{Ga}$ (0.3); ${}^{72}\text{Ge}$ (0.027); ${}^{75}\text{As}$ (0.3); ${}^{82}\text{Se}$ (0.19); ${}^{85}\text{Rb}$ (0.29); ${}^{88}\text{Sr}$ (0.25); ${}^{89}\text{Y}$ (0.071); ${}^{90}\text{Zr}$ (0.028); ${}^{93}\text{Nb}$ (0.13); ${}^{95}\text{Mo}$ (0.037); ${}^{103}\text{Rh}$ (0.05); ${}^{105}\text{Pd}$ (0.06); ${}^{107}\text{Ag}$ (0.2); ${}^{111}\text{Cd}$ (0.19); ${}^{118}\text{Sn}$ (0.23); ${}^{121}\text{Sb}$ (0.047); ${}^{125}\text{Te}$ (0.06); ${}^{133}\text{Cs}$ (0.22); ${}^{137}\text{Ba}$ (2.2); ${}^{139}\text{La}$ (0.018); ${}^{163}\text{Dy}$ (0.026); ${}^{178}\text{Hf}$ (0.16); ${}^{181}\text{Ta}$ (0.39); ${}^{182}\text{W}$ (0.12); ${}^{185}\text{Re}$ (0.018); ${}^{193}\text{Ir}$ (0.06); ${}^{195}\text{Pt}$ (0.08); ${}^{197}\text{Au}$ (0.04); ${}^{205}\text{Tl}$ (0.24); ${}^{208}\text{Pb}$ (0.54); ${}^{209}\text{Bi}$ (0.25); ${}^{232}\text{Th}$ (0.058); ${}^{238}\text{U}$ (0.34).

2.2. Гидрогеология и гидрогеохимия поверхностных вод бассейна р. Баксан на территории ТВМК и в соседних районах

На раннем этапе исследований (2008-2011 гг.) для оценки степени загрязнения вод «защитных» озер (их пляжных частей от ветровой эрозии) материалом захороненных промышленных отходов из суперхранилища № 3 и р. Баксан водотоками, протекающими через карьеры или вытекающими из подземных горных выработок ТВМК, использовались фоновые (сравнительные) пробы. Места отбора проб воды показаны на рис. 2.1.

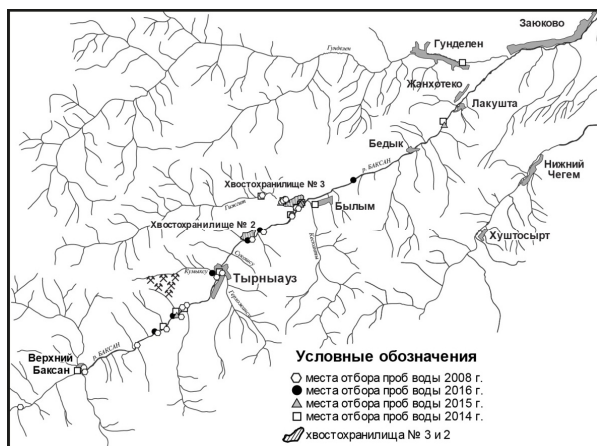


Рис. 2.1. Схема отбора проб 2014–2016 гг.

Для оценки степени загрязнения вод «защитных» озер материалом захороненных промышленных отходов в суперхранилище № 3 в качестве фоновой использовалась проба 41/08, взятая из р. Гижигит (дебит в м³/сутки здесь и далее весной – летом – зимой: ~120096-293760-35424) перед ее впадением в большое (частично проточное за счет слива в р. Баксан по деривационному тоннелю излишков воды, превышающих технологический уровень зеркала воды в озере) «защитное» озеро на поверхности суперхранилища № 3. Река Гижигит до впадения в большое «защитное» озеро протекает по меловым и верхнеюрским известнякам и по песчаникам, алевролитам и аргиллитам средней и нижней юры. С пробой 41/08 («ФП») проводилось сравнение геохимических составов остальных проб воды.

Проба воды 43/08 взята в северо-восточной части большого озера, на значительном удалении от начала системы слива технологических излишков воды по деривационному тоннелю. Вода обогащена (в разы) по сравнению с «ФП»: Mn, Cu и Cd – в 3; Mo и W – в 5. Вторая проба (44/08) отобрана в юго-западной части большого озера на небольшом удалении от места впадения в него р. Гижигит и от начала системы слива технологических излишков воды по деривационному тоннелю. Вода в этой части озера является более проточной, чем в месте отбора пробы 43/08, и поэтому в меньшей мере обогащена рудными элементами по сравнению с нею. В сравнении с «ФП», она обогащена (в разы) теми же рудными элементами, что и проба 43/08: K и W – в 2, Mn и Cu – в 3, Mo – в 5, Cd – в 6. Следовательно, вода этого озера загрязняется промышленными отходами, содержащими рудные

минералы вышеуказанных элементов. Вода, вытекающая по деривационному тоннелю (**дебит~ 120096-293760-35424 м³/сутки**) из этого озера (проба 24/08), обогащена (в разы) по сравнению с «ФП»: Mn – в 1.5, Cu – в 2.5, Mo – в 10, Cd – в 3, W – в 5. Вода в малом озере (проба 42/08), которое с 2005 г. является непроточным, более сильно загрязнилась экологически вредными элементами, содержащимися в захороненных промышленных отходах ТВМК. В ней, по сравнению с «ФП», резко увеличились содержания (в разы): K, Sc – в 6, Mn – в 48, Cu – в 3, Mo – в 1000, Cd – в 9, Sb – в 27, Cs – в 40, W – в 4000, U – в 2 раза.

Вода, вытекающая в виде маленького ручья из нижней части насыпной дамбы (проба 25/08), проходила через 160-метровую толщу промышленных отходов с новообразованными в процессе хранения подвижными минеральными формами и с остатками химических реагентов, использовавшихся в процессе обогащения. Поэтому такая вода стала химически агрессивной, растворяя рудные минералы, резко обогащаясь при этом рядом рудных и экологически опасных элементов. Вода этой пробы обогащена (в разы), по сравнению с «ФП», следующими элементами: Na – в 36, Si – в 7, K, Ni, Cu, Rb – в 3, Sc – в 6, Mn – в 21, Mo – в 48000, Cd – в 43, Sb – в 4, W – в 21500 раз.

Из приведенных данных видно, что вода «защитных» озер, расположенных на поверхности суперхранилища № 3, загрязняется рядом элементов, руды которых перерабатывались на обогатительной фабрике ТВМК. Установлено, что степень загрязнения воды, по сравнению с «ФП», в непроточном озере значительно выше, чем в частично проточном большом озере. Этот процесс загрязнения воды «защитных» озер представляет собою определенную опасность для экологической обстановки в Приэльбрусье, так как вода из большого озера по деривационному тоннелю в течение 20 лет в объеме 55000 м³/сутки [27] (**и 120096-293760-35424 м³/сутки по данным гидрометеослужбы КБР**) постоянно сбрасывается в р. Баксан и загрязняет ее. Водоток, вытекающий из деривационного тоннеля, по объему составляет ~1/6 часть дебита р. Баксан при примерно одинаковых скоростях течения. При оценке загрязняющего воздействия этого водотока на воду р. Баксан следует учитывать, что в его воде определены содержания (в мкг/л) следующих, в том числе и экологически вредных элементов: Li – 3.13, Na – 9.5, Mg – 216.8, K – 8.7, Ca – 66.9, Sc – 0.77, Co – 0.19, Cu – 0.41, Sr – 23.8, Mo – 2.6, Sb – 0.26, W – 1.66, U – 0.39.

Для оценки степени возможного загрязнения воды р. Баксан выпадающими в нее водотоками, протекающими через карьеры, рудопроявлениями и рудными телами молибденового месторождения Гитче-Тырныауз и вытекающими из подземных горных выработок ТВМК,

в качестве фоновой (сравнительной) была использована проба 10/08 («ФПБ») воды из р. Баксан, отобранная в 50 м выше моста через р. Баксан в районе «Нейтринной» обсерватории, т.е. на значительном удалении от всех известных рудопоявлений и Тырнаузского месторождения. С нею проведено сравнение геохимических составов остальных проб воды.

Проба 11/08 взята в устьевой части р. Кыртык (левый приток р. Баксан, в сел. Верхний Баксан) **с дебитом 38880-213408-18144 м³/сутки**. В истоках реки (в 20 км от места отбора пробы 11/08) расположены мелкие рудопоявления вольфрама – Субаши, а в нижнем течении – рудопоявления меди и сурьмы. В водах этой реки установлено повышенное (в разы), по сравнению с «ФПБ», содержание Mg и Sb – в 1.5, Mn и Cu – в 2, Cs – в 3. Следовательно, воды этого довольно крупного притока не могут сильно загрязнять тяжелыми и канцерогенными элементами основную водную артерию района – р. Баксан.

Проба 12/08 взята в устьевой части р. Адыр-су (правый приток р. Баксан напротив сел. Верхний Баксан) **с дебитом 58752-319680-27648 м³/сутки**. В среднем течении реки (в 7 км от места отбора пробы 12/08) известны мелкие рудопоявления молибдена. В водах этой реки, по сравнению с «ФПБ», установлены повышенные (в разы) содержания Mn – в 4 и Mo – в 1.5. Поэтому воды и этой полноводной реки не могут существенно загрязнять молибденом воду р. Баксан.

Проба 13/08 взята в устьевой части р. Сабалык-су (правый приток р. Баксан) **с дебитом 16416-82080-7776 м³/сутки**. В ее нижнем течении имеются рудопоявления молибдена и меди. В водах этой реки, по сравнению с «ФПБ», установлены повышенные (в разы) содержания Mn – в 3, Mo и Cu – в 2.5. Воды этой реки также не могут существенно загрязнять молибденом и медью из-за их низких концентраций (1.2, 0.55 и 1.9 мкг/л соответственно) воду р. Баксан.

Проба 14/08 взята в левом борту долины р. Баксан выше впадения в нее безымянного ручья, стекающего с Мукуланского карьера ТВМК. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания Sc, Mn, Cu – в 1.5. Следовательно, можно сделать вывод о том, что на отрезке течения р. Баксан протяженностью 7 км между пробами 10/08 и 14/08 вода в р. Баксан не загрязняется боковыми притоками, в долинах которых имеются мелкие рудопоявления вольфрама, молибдена, сурьмы и меди.

Проба 15/08 взята в устье ручья Малый Мукулан, стекающего с Мукуланского карьера и впадающего в р. Баксан. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Sc – в 1.5, Mn, Cu, Mo, Sb – в 2, Cs – в 6.

Проба 16/08 взята в устье ручья Большой Мукулан (**дебит 6048-43200-1728 м³/сутки**), стекающего с Мукуланского карьера (по нему часто сходят техногенные селевые потоки) и впадающего в р. Баксан. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Na, Mn – в 2, Mg, Si, K, Ca, Cu, Rb, Sr – в 3, Sc – в 6, Co – в 5, Mo – в 2240, Cd – в 8, Sb – в 12, Cs – в 1200, W и U – в 5. Вода этого ручья может значительно (из-за своего дебита и резко повышенных концентраций ряда элементов) загрязнять воду р. Баксан следующими элементами: Mo, Cs, Sb, Sc, Co, W и Cd.

Проба 17/08 взята из ручья Большой Мукулан (боковой рукав), стекающего с Мукуланского и Высотного карьеров (по нему сходят техногенные селевые потоки) и впадающего в р. Баксан. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Li, Ca и Cd – в 7, Na и K – в 6, Mn – в 2, Mg – в 4, Si – в 5, Cu – в 3, Rb – в 9, Sr и Sb – в 12, Sc и Co – в 10, Mo – в 1610, Cs – в 2700, W – в 5, U – в 23. Вода этого ручья может значительно (из-за своего дебита и резко повышенных концентраций ряда элементов) загрязнять воду р. Баксан следующими элементами: Mo, Cs, Sr, Sb, Cd, Sc, Co, W, Li, Ca, Si, U.

Проба 18/08 взята из р. Баксан в левом борту долины в 30 м выше места впадения в нее ручья Большой Мукулан, стекающего с Высотного и Мукуланского карьеров (по нему сходят техногенные селевые потоки). При сравнении этой пробы с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Sc – в 4, Mn – в 3, Cu – в 2, Mo – в 6; Cs – в 3.5. Следовательно, вода в р. Баксан в этом месте уже загрязнена (Mo, Sc, Mn, Cs, Cu) водами боковых притоков, протекающих через карьеры ТВМК.

Проба 19/08 взята из р. Баксан в левом борту долины напротив обогатительной фабрики ТВМК. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Sc – в 3, Mn – в 3, Cu – в 2, Mo – в 6, Cs – в 2. Можно считать, что вода р. Баксан слегка загрязняется Cu и Mo, которые могли выноситься с территории обогатительной фабрики временными водотоками (дождь, таяние снега).

Проба 20/08 взята из р. Камык-су (левый приток р. Баксан) с **дебитом 17280-129600-5184 м³/сутки**, протекающей через карьер мелкого молибденового месторождения Гитче-Тырныауз, имеющей сурьмяные рудопроявления и принимающей постоянные мелкие водотоки, вытекающие из вспомогательных и разведочных штолен ТВМК. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Li – в 5, Na и Rb – в 2.5, Mg – в 3, Si, Ca, K, Co, Cd и U – в 2, Sb – в 40, Sc – в 4.7, Mo – в 307, Cs – в 30. Вода этого ручья загрязняет воду р. Баксан следующими элементами: Mo, Sb, Li, Cs, Sc, Mg.

Проба 21/08 взята в левом борту долины р. Баксан напротив старого хвостохранилища № 2 промышленных отходов ТВМК. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Sc – в 3, Mo – в 8. Из этих данных можно сделать вывод о том, что вода р. Баксан в районе хвостохранилища № 2 уже загрязняется Mo.

Проба 22/08 взята в правом борту долины р. Баксан в 400 м ниже по ее течению от северного окончания территории хвостохранилища № 2 промышленных отходов ТВМК. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: K и Mn – в 2, Sc – в 3, Cu – в 1.5, Mo – в 7.5 раз. Из этих данных можно сделать вывод о том, что высокая степень загрязнения Mo, Cu и Sc вод Баксана на отрезке вдоль всей территории хвостохранилища № 2 и даже в 400 м ниже его окончания сохраняется.

Проба 23/08 взята в левом борту долины р. Баксан в 80 м выше по течению от места впадения в нее мощного потока из деривационного тоннеля суперхранилища № 3. При ее сравнении с «ФПБ» установлены повышенные (в разы) содержания: Li, Na, Mg, K – в 1.5, Mn, Cu, Cs и Sb – в 2, Sc – в 4, Mo – в 11. Следовательно, вода в р. Баксан перед суперхранилищем №3 уже «обогащена» Cu, Sb, Sc, Mo по сравнению с фоновой пробой.

Проба 24/08 воды, вытекающей из деривационного тоннеля в виде мощного (дебит около 55000 м³/сутки [27] и **дебит 120096-293760-36424 м³/сутки – по данным гидрометеослужбы КБР**) потока, обогащена (в разы), по сравнению с «ФПБ», следующими элементами: Li, Na и Cu – в 3, K, Sb и Co – в 2, Mg – в 5, Sc – в 4, Mo – в 3.5. Эти данные свидетельствуют о том, что вода из деривационного тоннеля постоянно загрязняет воду р. Баксан следующими элементами: Li, Na, Cu, Sb, Mg, Sc, Mo.

Проба воды 26/08 взята в левом борту долины р. Баксан напротив насыпной плотины суперхранилища № 3. По сравнению с «ФПБ», она обогащена (в разы) следующими элементами: Sc – в 4, Mn – в 3; Cu – в 3; Cs – в 2, Mo – в 8. Эти данные говорят о том, что вода в р. Баксан на этом отрезке содержит повышенные концентрации Cu, Sc, Mn, Mo.

Проба воды 27/08 взята в левом борту долины р. Баксан в 4 км ниже по ее течению напротив садовых участков жителей г. Тырнауз. В ней, по сравнению с «ФПБ», установлены повышенные (в разы) содержания: K и Mn – в 1.5, Sb – в 2, Sc – в 3.5, Mo – в 8. Эти данные свидетельствуют о том, что вода в р. Баксан на этом отрезке содержит повышенные содержания Sb, Sc, Mo.

Проба воды 28/08 взята в левом борту долины р. Баксан перед пос. Жанхотеко, в 10 м выше по течению от старого моста через

р. Баксан. В ней, по сравнению с «ФПБ», установлены повышенные (в разы) концентрации: Li, Si и Cs – в 1.5, Mg и Sc – в 5.5, K и Rb – в 2, Ca – в 5, Mn – в 3, Co – в 7, Cu – в 4, Sr – в 30, Mo – в 10. Следовательно, вода в р. Баксан на этом участке суммарно загрязнена Sr, Mo, Mg, Sc, Ca, Co, Cu, Mn.

Проба воды 29/08 взята из мощного водотока (левый приток р. Баксан) с прозрачной и холодной водой. Вытекает он из позднемеловых известняков. В ней, по сравнению с «ФПБ», установлены повышенные (в разы) концентрации: Li – в 2.5, Na, Si, K и Mn – в 2, Mg – в 12, Ca – в 16, Sc – в 9, Co – в 20, Cu – в 5, Mo – в 8. Следовательно, вода р. Баксан может загрязняться из этого водотока Co, Ca, Mg, Sc, Mo, Cu, Li.

Проба воды 56/08 взята на правом берегу р. Баксан, при ее выходе на предгорную равнину (дебит **1702080-7274880-2825280 м³/сутки**) и в 2-х км южнее города Баксан. В ней, по сравнению с «ФПБ», установлены повышенные (в разы) концентрации: Na, Mg, Si и Ca – в 2, K – в 4, Sc – в 6, Mn, Co и Rb – в 2.5, Cu – в 4.5, Sr – в 3, Sb – в 2, Mo – в 14, Cd и U – в 1.5, W – в 41.5. Следовательно, при выходе на предгорную равнину вода р. Баксан загрязнена (по сравнению с «ФПБ»): W, Mo, Sc, Cu, K, Sr, Mn, Co, Rb, Sb.

Приведенные данные подтверждают высказанную выше точку зрения [7, 8, 61] о существовании неких новообразованных подвижных минеральных форм или соединений As, Mo, Cd, Sb, W и др., которые легко растворяются в воде (истинные растворы). Установлено, что боковые притоки и мелкие водотоки, протекающие через разные по составу рудопрооявления, карьеры, отвалы «пустой» породы или вытекающие из подземных горных выработок ТВМК, обогащаются легко растворимыми подвижными рудными элементами из новообразованных минеральных форм или соединений и при впадении в р. Баксан загрязняют ее воды.

Так, в воде ручья Малый Мукулан, протекающего по Мукуланскому карьеру, где добывались W-Mo руды с сопутствующими минералами As, Cd, Sb, Se и U, установлены резко повышенные концентрации W, Mo, As, Sb, Se и U с превышением ПДК по Mo ~ в 7 раз, по Cd ~ в 8 раз. В воде ручья Большой Мукулан, протекающего через Высотный и Мукуланский карьеры, где добывались W-Mo руды с сопутствующими минералами As, Cd, Sb, Se и U, установлены резко повышенные концентрации Sc, W, Mo, As, Sb, Se и U, с превышением ПДК по Mo ~ в 5 раз и по Cd ~ в 7 раз.

Важно отметить, что в воде р. Баксан при ее выходе на предгорную равнину установлены повышенные концентрации Sr, Mg, K, Sc, Mo, а по W превышение ПДК незначительно (в 1.3 раза).

На основании анализа полученных на этом этапе исследования данных выявлены следующие гидрогеохимические особенности поверхностных и грунтовых вод как в районе деятельности ТВМК, так и за его пределами:

1. Вода «защитных» озер (их пляжных частей от ветровой эрозии), расположенных на поверхности суперхранилища № 3, загрязнена рядом элементов, руды которых перерабатывались на обогатительной фабрике ТВМК. Причем степень загрязнения воды в малом непроточном озере значительно выше, чем в проточном.

2. Загрязненные воды «защитных» озер представляют определенную опасность для экологической обстановки в Приэльбрусье, так как вода из большого озера по деривационному тоннелю в объеме 55000 м³/сутки [30] со значительными концентрациями (в мкг/л) следующих, в том числе и экологически опасных, элементов: Li – 3.13, Sc – 0.77, Cu – 0.41, Sr – 23.8, Mo – 2.6, Sb – 0.26, W – 1.66, U – 0.39 в течение 20 лет постоянно сбрасываются в р. Баксан.

3. Боковые притоки и мелкие водотоки, протекающие через разные по составам и размерам рудопоявления, карьеры, отвалы «пустой» породы, вытекающие из подземных разведочных и вспомогательных горных выработок ТВМК, обогащаются новообразованными растворимыми рудными минералами или соединениями и при впадении в р. Баксан загрязняют ее воды, в той или иной мере, экологически опасными элементами. Так, в воде ручья Малый Мукулан, стекающего по Мукуланскому карьеру, где добывались W-Mo руды с сопутствующими минералами, содержащими As, Cd, Sb, Se и U, установлены резко повышенные концентрации W, As, Sb, Se и U, а нормы ПДК по содержанию Mo превышены ~ в 7 раз, по Cd ~ в 8 раз. В воде ручья Большой Мукулан, протекающего через Высотный и Мукуланский карьеры, где добывались W-Mo руды с сопутствующими минералами As, Cd, Sb, Se и U, установлены резко повышенные концентрации Sc, W, As, Sb, Se и U, а нормы ПДК по содержанию Mo превышены ~ в 5 раз и по Cd ~ в 7 раз.

4. В воде р. Баксан, при ее выходе на предгорную равнину, в 2-х км южнее города Баксан, установлены повышенные концентрации Sr, Mg, K, Sc, Mo, W.

5. Установлено загрязнение поверхностных водотоков бассейна р. Баксан элементами-токсикантами, поступающими как из захороненных промышленных отходов хвостохранилищ при эоловой эрозии их поверхности, так и водотоками, протекающими через карьеры и вытекающими из подземных горных выработок ТВМК. Полученные результаты служат основой для разработки мероприятий по снижению

негативной нагрузки на экологическую обстановку в Приэльбрусье и на здоровье населения.

6. Результаты исследований свидетельствуют о существовании неких подвижных минеральных форм или соединений As, Mo, Cd, Sb, W и др., которые легко растворяются в воде.

2.3. Сезонные колебания концентраций макро- и микроэлементов и формы их миграции в поверхностных водотоках в районе деятельности ТВМК

В процессе выполнения НИР по проекту РНФ (соглашение № 14-17-00474) Кабардино-Балкарским государственным университетом летом (в августе) 2014 года были целенаправленно опробованы поверхностные водотоки (главная водная артерия региона – р. Баксан и ее боковые притоки, часть из которых дренирует карьеры ТВМК и подземные эксплуатационные и разведочные штольни, в районе деятельности Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината (ТВМК) и прилегающих территорий (рис. 2.1). Результаты анализа этих проб прецизионными методами позволили выявить аномальные концентрации большого набора экологически опасных и экономически важных элементов, значительно превышающие (в разы) соответствующие значения ПДК для питьевой воды. Наиболее высокие содержания, превышающие в десятки, сотни раз ПДК, зафиксированы: для Mo – до 11 мг/л, W – 4,4 мг/л, As – 1,5 мг/л и Mn – 8,4 мг/л, а также для Ti – до 3,3 мкг/л в водах ручья Большой Мукулан, протекающего через рудные карьеры Высотный и Мукуланский, а также в водах 3 ручьев, вытекающих из основания насыпной дамбы хвостохранилища № 3 с «большим» (частично проточным за счет слива технологических излишков воды по деривационному тоннелю) и «малым» озерами на его поверхности.

2.3.1. Методика отбора проб и методы исследований

Для решения возникших и указанных ранее проблем (задач) была разработана схема опробования (рис. 2.1), включающая отбор проб воды как из р. Баксан, выше и ниже (до ее выхода на предгорную равнину) по течению от Тырныаузского вольфрамо-молибденового месторождения, так и из ее боковых притоков, некоторые из которых (рр. Большой и Малый Мукулан) дренируют Высотный и Мукуланский рудные карьеры, а также из малого непроточного «защитного» озера, расположенного на поверхности хвостохранилища № 3, и из водопроводов в селах Былым и Верхний Баксан. При опробовании учи-

тивались погодные условия – опробование проводилось в период продолжительного отсутствия дождей, так как дождевая вода довольно сильно разбавила бы (в неизвестном масштабе) речную воду и исказила бы истинные концентрации в ней макро- и микроэлементов.

Пробы воды отбирались в чистые (не использовавшиеся повторно, для исключения возможного загрязнения этих проб) 330 мл пластиковые бутылки. Пробы обязательно подкислялись 1 мл 10 % азотной кислоты и герметически закрывались.

Расширенный элементный анализ этих проб воды проводился атомно-эмиссионным (iCAP-6500, *Thermo Scientific*, США) и масс-спектральными методами с индуктивно связанной плазмой ICP-MS (X-7, *Thermo Elemental*, США) в Аналитическом сертификационном испытательном центре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН) с использованием стандартного образца питьевой воды «Trace Metals in Drinking Water» производства High-Purity Standards (США).

2.3.2. Содержание макро- и микроэлементов и их сезонные колебания в поверхностных водотоках бассейна р. Баксан

Для выявления сезонных колебаний концентраций макро- и микро- элементов весной (в мае) 2015 года было проведено повторное опробование этих же водотоков (и в тех же местах, что и в 2014 г. с помощью персональных GPS-приемников) и дополнительно отобраны пробы воды из рек Гижгит, Камыксу и ручья Малый Мукулан, впадающих в р. Баксан, а также из водопроводов в поселках Былым и Верхний Баксан (рис. 2.1). В результате анализа этих проб в том же аналитическом центре и теми же методами, что и в 2014 г., были получены данные для выявления: сезонных изменений концентраций макро- и микроэлементов в конкретных водотоках; и источников их аномальных концентраций (табл. 2.1).

Примечание. В соответствии с общепринятой классификацией вещества разделены на четыре класса опасности:

1 класс – чрезвычайно опасные (экологическая система необратимо нарушена; период восстановления отсутствует);

2 класс – высокоопасные (экологическая система сильно нарушена; период восстановления – не менее 30 лет после полного устранения источника вредного воздействия);

3 класс – умеренно опасные (экологическая система нарушена; период восстановления – не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника);

4 класс – малоопасные (экологическая система нарушена; период самовосстановления – не менее 3 лет).

Анализ концентрации макро- и микроэлементов в поверхностных водотоках бассейна р. Баксан, опробованных летом 2014 года и весной 2015 года, позволил выявить их следующие особенности:

1. Концентрации макро- и микроэлементов в водах р. Баксан – основной водной артерии, дренирующей район бывшей деятельности ТВМК и питающей её поверхностные водотоки, заметно отличаются в летний и весенний периоды года как уменьшением, так и увеличением концентраций различных элементов. Причем в отдельных случаях эти различия достигают более одного порядка.

2. Для вод р. Баксан, при её выходе на предгорную равнину (перед городом Баксан), установлено существенное превышение величин ПДК значительного набора элементов – Al, Fe, Mn, Be, Si, Ti, Tl и Hg в летний период и снижение концентрации Si, Ti, Hg и Tl до уровня ниже ПДК – в весенний период года.

3. Ручей Большой Мукулан, протекающий через Высотный и Мукуланский рудные карьеры ТВМК, имеет наибольший дебит, по сравнению с другими ручьями, протекающими через эти карьеры, и отличается от них самым высоким содержанием большого комплекса макро- и микроэлементов (Al, Si, Fe, Mn, Ti, V, Ni, As, Li, Be, Mo, Cd, Tl) в летний период, которые на 1–2 порядка превышают соответствующие величины ПДК. В весенний период года концентрация этих же элементов в воде снижается до 10 раз при сохранении превышения ПДК для половины из них. Значительно менее загрязнены этими элементами воды р. Камыксу и ручья Малый Мукулан, протекающих через территории: рудника «Молибден» с многочисленными разведочными и вспомогательными штольнями; и 2^х карьеров ТВМК. В их воде весной 2015 г. установлены содержание Al, Fe, Mn, As, Li, Be, Mo, заметно превышающие ПДК.

4. Высокие концентрации аналогичного комплекса элементов с дополнением В, Hg, Sb и W характерны для вод: малого (непроточного) «защитного» (от эоловой эрозии пляжной части хвостохранилища) озера; и трех ручьев, вытекающих из основания насыпной дамбы хвостохранилища № 3. В водах из большого (частично проточного) «защитного» озера хранилища № 3 на глубине 1.2 м только концентрации As и W превышают ПДК, а в водах из деривационного тоннеля, постоянно сбрасываемых из верхнего горизонта (0.2–0.3 м) большого озера в р. Баксан, содержание только Al, Fe и Mn выше ПДК.

5. Из водотоков, имеющих локальный рудный источник, наиболее высокие концентрации комплекса элементов определены в водах ручья Большой Мукулан. Учитывая его дебит (45200 м³/сутки), по нашему мнению, **этот водоток представляет основным поставщиком в реку Баксан комплекса элементов с концентрациями, существенно более ПДК, т.е. он является основным источником загрязнения главной водной артерии района – р. Баксан.**

6. Из поверхностных водотоков, не имеющих локальных рудных источников, весной 2015 года опробованы воды: р. Гижгит и левого притока реки Баксан, вытекающего из верхнеюрских известняков (южнее поселка Жанхотеко), а также из водопроводов в поселках Верхний Баксан и Былым. Небольшой набор элементов (Al, Fe, Mn, Sr) с содержаниями, превышающими ПДК, был установлен в водах р. Гижгит, а аномальные концентрации Sr объясняются тем, что в этом районе в верхнеюрских-меловых известняках находятся мелкие рудопроявления целестина – минерала, содержащего стронций; и Mg для левого притока р. Баксан, в районе пос. Жанхотеко.

В водопроводах поселков Былым и Верхний Баксан выявлены концентрации Li и бора (элементов 2^{го} класса опасности), превышающие величины ПДК.

По нашему мнению, аномальные концентрации макро- и микроэлементов в водотоках, область питания и транзита которых расположена как на территории локальных рудных объектов ТВМК, так вне нее, преимущественно связаны с неравномерным площадным распространением техногенных эоловых тонкодисперсных (наноразмерных) осадков, загрязнивших территорию в период деятельности ТВМК. Техногенные эоловые осадки образовывались в результате многолетних массовых взрывных работ в процессе добычи руды на Высотном и Мукуланском карьерах. Взрывы вызывали подъем на большую высоту (до 1.0 км) огромных пылевидных масс рудоносных пород (скарнов, роговиков), разносившихся господствующими атмосферными ветровыми потоками на значительные (десятки километров) расстояния [32].

Необходимо отметить, что при осаждении эти пылевидные частицы, наиболее подверженные гипергенным изменениям, в разной степени насыщали поверхностные слои почв и грунтов, и поэтому они стали основным источником поступления элементов, превышающих ПДК, в поверхностные и грунтовые воды данного района. Очевидно, что основная доля этих рудных частиц отлагалась непосредственно на площади карьеров и вблизи них, создавая мощные локальные источники загрязнения окружающей среды и поверхностных вод в частности. В связи с этим мы считаем, что в настоящее время хвостохранилища играют второстепенную роль в качестве источников загрязнения поверхностных вод в районе бывшей деятельности ТВМК.

Среди набора экологически опасных элементов (первого – Hg, As, Tl и второго – Li, Sb, B, Na, Si, W, Cd классов опасности) необходимо особо отметить бор, содержание которого превышает значения ПДК (500 мкг/л) в водопроводной воде поселков Былым (564 мкг/л) и особенно Верхний Баксан (2 065 мкг/л). Это важно потому, что остается неясным источник поступления бора в питьевую воду, т.к. прецизионные определения методом ICP MS в поверхностных водах различных водотоков показали отсутствие в них его концентраций, превышающих ПДК. Исключение составляет незначительное превышение содержания (до 597 мкг/л) в 3-х ручьях, вытекающих из основания дамбы хвостохранилища № 3. В связи с тем, что продолжительное употребление питьевой воды с повышенным содержанием бора приводит к нарушению основных систем жизнедеятельности человека и животных, важными задачами представляются: выявление источников его поступления и разработка мер по очистке водопроводной воды от аномальных концентраций бора.

2.3.3. Формы водной миграции микроэлементов

В результате проведенных работ был выявлен обширный набор макро- и микроэлементов, которые имеют высокие и аномальные содержания в поверхностных водотоках, превышающие в десятки и сотни раз значения ПДК для питьевой воды (табл. 2.1). В связи с этим было необходимо выявить формы водной миграции основных микроэлементов с целью определения способов их выделения из вод для улучшения экологической обстановки в районе деятельности ТВМК, а также для определения возможного их попутного промышленного извлечения.

Для выявления форм водной миграции основных микроэлементов, имеющих высокие и аномальные концентрации в поверхностных водотоках в районе деятельности ТВМК, был использован метод после-

довательной ультрафильтрации через набор мембран с уменьшающимся размером пор: 450, 200, 100 и 25 нм. При этом было известно, что фильтраты с размером пор менее 450 нм и более 25 нм соответствуют различным коллоидным формам нахождения элементов в воде. Фильтрат более 450 нм отвечает взвешенной минеральной форме водной миграции, а менее 25 нм – истинно растворенной форме. Анализ выполнен проф. В.И. Мальковским (г. н. с. ИГЕМ РАН) по двум пробам (5/15 и 6/15), отобранным из малого «защитного» озера хвостохранилища № 3 весной 2015 года (табл. 2.2). Эти пробы воды фильтровались через серию мембран (450, 200, 100 и 25 нм) с определением концентраций основных элементов в соответствующих фильтрах и в исходной пробе.

Таблица 2.2

Содержание элементов в исходных пробах воды и в ситовых фракциях с различной формой их миграции по данным ICP MS

Элементы	Содержание элементов мкг/л									
	Проба 5/15					Проба 6/15				
	Исходная	Фильтраты				Исходная	Фильтраты			
		<450 нм	<200 нм	<100 нм	<25 нм		<450 нм	<200 нм	<100 нм	<25 нм
Mo	4821 (3149)	4821	4742	5287	5413	4690 (3308)	4793	4112	4703	4887
W	1887 (978)	1885	1877	2074	2141	1871 (1184)	1864	1614	1852	1888
As	761 (883)	763	758	818	850	749 (892)	754	647	760	767
Li	33 (34)	32	32	35	36	32 (29)	32	28	32	32
Rb	24 (21)	23	23	25	27	24 (22)	23	20	23	23
Cs	6.9 (6.7)	7.0	6.8	8.0	7.5	6.7 (6.4)	6.5	6.1	6.7	12.0
Sb	8.3 (10.2)	8.2	8.1	8.8	9.0	9.4 (9.8)	8.1	7.0	8.0	8.2
Re	0.19 (0.15)	0.19	0.19	0.21	0.22	0.19 (0.16)	0.18	0.17	0.19	0.20
Bi	0.16 (0.20)	0.09	0.07	0.06	0.05	0.36 (0.33)	0.08	0.05	0.05	0.04
Y	0.06 (0.07)	0.02	0.03	0.02	0.02	0.08 (0.05)	0.02	0.02	0.02	0.03

Определение концентраций микроэлементов в отобранных оликовотах выполнялось методом ICP MS на спектрометре серии XII Thermo Scintific в лаборатории анализа минерального сырья ИГЕМ РАН (аналитик Я.В. Бычкова). Для сравнения в скобках приведены содержания этих же элементов, выполненные аналогичным методом в аналитическом центре АСИЦ ИПТМ РАН, которые имеют сопоставимые результаты (табл. 2.2).

Анализ полученных данных показал, что основные микроэлементы даже с очень высокими и аномальными содержаниями до первых мг/л (Mo, W, As) значительно не изменяются во всех выделенных водных фракциях. Это однозначно свидетельствует об их миграции в виде истинных растворов в поверхностных водотоках в районе деятельности ТВМК. Исключение составляют только Bi и Y, имеющие самые низкие концентрации (сотые доли мкг/л), содержание которых резко снижается в пробе фильтрата менее 450 нм (табл. 2.2), что указывает на водную миграцию их значительной части (порядка 70 отн. %) во взвешенной минеральной форме.

2.3.4. Меры по улучшению экологической обстановки

Для реализации данного предложения необходимо предварительное решение следующих практических задач: 1) определение дебита и микроэлементного состава вод основных водотоков-загрязнителей с выявлением их сезонных колебаний; 2) выбор мест для временной изоляции водотоков и создание водозаборов необходимых объемов и расположение в них очистных фильтров в виде ионообменных колонок различных типов; 3) выявление форм миграции основных элементов-загрязнителей; 4) проведение лабораторных экспериментов по извлечению этих элементов из вод различными методами; 5) разработка технологии с комплексом способов последовательного (селективного) извлечения экономически важных и экологически опасных элементов.

К первоочередным задачам необходимо отнести принятие неотложных мер по очистке питьевых вод из водопроводов в поселках Былым и Верхний Баксан, а также проведение аналогичных измерений по определению концентраций бора во всех населенных пунктах данного района, так как источник/источники его поступления в водозаборы и водопроводы населенных пунктов пока не известны. Для очистки питьевых вод от концентраций бора, превышающих ПДК, можно рекомендовать технологию, разработанную для соседнего региона – г. Буденновска (Ставропольский край), питьевые воды которого имеют близкие концентрации бора [70]. Эта технология включает очистку вод от загрязнения бором методами коагуляции и электрокоагуляции [68, 103, 109].

ГЛАВА 3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ОТХОДОВ

Как уже отмечалось, проблемам безопасного использования природных ресурсов, а также образования, хранения и утилизации твердых бытовых и промышленных отходов посвящена обширная литература. Из упомянутых выше публикаций следует, что в соответствии с существующим природоохранным законодательством и подзаконными актами, в местах хранения хвостов обогатительных фабрик горно-обогатительных комбинатов (ГОКов), расположенных на территории Южного федерального округа (республика Северная Осетия-Алания, Кабардино-Балкарская и Карачаево-Черкесская Республики), крайне необходимо осуществлять контроль (мониторинг) в области природопользования и экологической безопасности территорий, прилегающих к этим хвостохранилищам, включая подготовку обоснования полной утилизации захороненных в них промышленных отходов.

Известно, что загрязненная среда обитания оказывает как токсическое (легко определяемое), так и генетическое (выявить сложно, так как его последствия проявляются через длительный промежуток времени) влияние на живые организмы. Среди поллютантов важную роль играют тяжелые металлы (ТМ), что обусловлено их широким применением в промышленности и многочисленными путями поступления в окружающую среду и в организм человека. Особую проблему создает малая подвижность ТМ в биогеоценозах, обусловленная их плохой растворимостью. ТМ, попавшие в окружающую среду, формируют стойкие соединения, которые практически не выводятся из биогеоценозов и постепенно накапливаются в природных объектах и со временем могут достичь опасных концентраций даже при незначительных уровнях их поступления.

В Кабардино-Балкарской Республике основным крупным объектом техногенного загрязнения окружающей среды является Тырныаузский вольфрамо-молибденовый комбинат (ТВМК), который включает отвалы пород в карьерах, штольнях и шахтах, хвостохранилища флотационных отходов и водотоки, текущие через карьеры и дренирующие хвостохранилища, а также защитные их озера. Эти объекты представляют собой локальные источники загрязнения окружающей среды, которые обуславливают различные типы экологических рисков: опасность разрушения хвостохранилищ, последствия загрязнения поверхностных водотоков и почв сельскохозяйственных угодий.

3.1. Опасности механического разрушения дамб хвостохранилищ

За длительное время работы ТВМК происходило закономерное наращивание объемов добычи руды и соответствующее увеличение отходов, которые захоранивались в хвостохранилищах №№ 2 и 3.

Хвостохранилище № 3 является крупным инженерным сооружением с высотой насыпной защитной дамбы (плотины) около 160 м. По данным ТВМК, в 2000 г. емкость суперхранилища № 3 составляла около 120 млн м³, на долю промышленных отходов от переработки руд приходилось ~ 80 млн м³, а 40 млн м³ – на долю водных растворов. Пляжная часть хвостохранилища защищена от ветровой эрозии зеркалом воды («защитным» озером) глубиной до 6 м. После остановки работы ТВМК была проведена частичная рекультивация хвостохранилища № 3, в результате которой «защитное» озеро разделилось на два самостоятельных озера. Большое (2.8 x 0.2–0.4 км), частично проточное озеро за счет слива излишков воды по двум деривационным тоннелям в р. Баксан имеет зеркало воды на 8.3 м ниже гребня насыпной дамбы, малое (0.2 x 0.9 км), непроточное озеро с водой зеленовато-синего цвета имеет зеркало воды, находящееся на 17.2 м ниже гребня насыпной дамбы, что объясняется интенсивным испарением из него воды в летний период.

Хвостохранилище № 2 расположено на левом борту долины р. Баксан, в 1.6 км южнее пос. Былым. Поверхность его была полностью рекультивирована в 1976–1977 гг. В 2000 г. был организован карьер по добыче «инертного» материала, в результате чего был нарушен слой рекультивации, а захороненные отходы были вскрыты на всю их мощность в северной его части.

По данным геологической службы (ТВМК), в двух существующих сейчас хвостохранилищах находится свыше 106 млн м³ промышленных отходов (80 в новом № 3 и 26 млн м³ в старом № 2), накопленных за 50 лет работы ТВМК. При этом промышленные отходы, составляющие 99.5 % от массы технологической пульпы, содержат аномальные концентрации многих полезных и экологически опасных элементов, представляющих собой огромный источник постоянного загрязнения окружающей среды. Нарушение сохранности этих хвостохранилищ путем частичного или полного механического разрушения «запорных» насыпных дамб обуславливает большие экологические риски, которые могут быть вызваны рядом природных явлений: неотектонической активностью, повышенной сейсмичностью и селевой опасностью.

Неотектоническая активность района установлена комплексными геолого-геофизическими, GPS и дистанционными исследованиями [13, 91, 131]. Установлено, что вдоль долины р. Баксан прохо-

дит современный активный Эльбрусский глубинный разлом С-С-В-простираения, по которому правый борт долины р. Баксан поднят на 100–150 м по отношению к левому борту. Региональный разлом оперяется серией субширотных разломов более низких порядков с современными малоамплитудными подвижками. Натурными наблюдениями в период с 2002 по 2015 гг. установлено появление в теле насыпной дамбы суперхранилища 3 микронарушений в виде небольших ложбин, слабо выраженных в рельефе внешнего склона дамбы и прослеживающихся от основания дамбы к ее гребню. По этим ложбинам начала просачиваться вода из «защитных» озер в виде 2-х и затем еще 3-х ручейков с небольшими ($5\text{--}12\text{ м}^3/\text{сутки}$) дебитами. Последние 3 ручья и микронарушения в теле дамбы были выявлены при визуальных наблюдениях за целостностью поверхности насыпной дамбы в течение последних 5 лет.

Следовательно, возник природный дренаж грунтовых вод, возможно, за счет инфильтрации поверхностных вод «защитных» озер через (120 м) толщу промышленных отходов, находящихся в чаше хвостохранилища 3. Следует отметить, что вода в этих ручейках характеризуется резко повышенным содержанием большого набора элементов, которые свойственны поверхностным водам Малого защитного озера хвостохранилища № 3 [32, 60].

Необходимо подчеркнуть, что при более интенсивных тектонических подвижках целостность насыпной дамбы может быть нарушена, что приведет к экологической катастрофе.

Защитная дамба хвостохранилища № 3 также представляет собой серьезную экологическую опасность в связи с расположением в районе повышенной сейсмичности, в котором возможны землетрясения с магнитудой до 7–8 [4, 27, 91, 94]. Ввиду того, что целостность полотна насыпной дамбы хвостохранилища № 3 уже частично нарушена, в случае возникновения мелкофокусного землетрясения с магнитудой 6–7 и глубиной эпицентров до 10 км дамба может быть разрушена с соответствующими катастрофическими последствиями.

Опасность схода селей и весенних паводков. Хвостохранилище 3 с насыпными дамбами находится в селеопасном районе, что является еще одним экологическим риском. Анализ геологического и геоморфологического строения района деятельности ТВМК показал, что возможны два сценария развития катастрофического события.

Первый сценарий может реализоваться после сильных и продолжительных дождей в зоне Скалистого хребта, которые вызовут сход среднего по величине (до 10000 м^3) селевого потока вниз по долине р. Гижигит и попадание его валунно-грязевой массы в Большое

«защитное» озеро. В результате этого перед впадением реки в «защитное» озеро может образоваться запруда с временным озером, уровень воды в котором будет повышаться. После прорыва запруды огромная масса воды с грязью, валунами, кустарниками и деревьями попадет в Большое «защитное» озеро, резко подняв на несколько метров уровень воды. Плавающими кустарниками и деревьями может быть засорена шахтная система слива излишков воды через деривационные тоннели, что часто бывает в весенний паводок после очень снежной зимы. При засоре деривационной системы с учетом дебита р. Гижигит (55000 м³/сутки), впадающей в озеро, уровень воды в озере через несколько дней достигнет гребня дамбы, а затем вода начнет переливаться через неё. В результате может произойти быстрый размыв насыпной дамбы с соответствующими катастрофическими последствиями.

Второй сценарий возможен при регулярном (каждые 20–25 лет) сходе катастрофических селевых потоков по долине р. Герхожан, впадающей в р. Баксан в центре г. Тырныауз. Обычно такие селевые потоки возникают после сильных и продолжительных (10–15 дней) дождей в истоках этой реки, имеющей большую водосборную площадь. При этом дождевой водой наполняется озеро. После насыщения моренных отложений вода начинает переливаться через природную дамбу, прорывает её, в результате чего вниз по долине сходит селя, имеющий огромную скорость, обусловленную довольно большим наклоном днища долины.

Обычно катастрофические сели сметают все (дороги, дома, мосты и другие коммуникации) на своем пути, и доходя до долины р. Баксан, перегораживают ее. В результате за такой природной «дамбой» образуется озеро. Уровень воды в нем быстро поднимается и затопляет центральную часть города Тырныауз, расположенную в низине. В результате катастрофического схода такого селя в середине прошлого века была затоплена центральная часть города и было смыто первое хвостохранилище № 1 ТВМК, расположенное на третьей надпойменной террасе р. Баксан в районе обогатительной фабрики. С учетом опыта этой катастрофы следующие два хвостохранилища строились только на высоких (15–20 м) речных террасах и в 15 км ниже по течению реки от обогатительной фабрики.

Особо следует отметить катастрофический селя, сошедший летом 2000 г. из долины р. Герхожан и полностью перегородивший р. Баксан ниже моста, соединяющего лево- и правобережные части г. Тырныауз. В течение суток образовалось огромное запрудное озеро, уровень воды в котором достигал 2-го этажа панельных домов. Вся центральная часть города вместе со стадионом и частными гаражами была затоплена. После прорыва запруды вниз по долине р. Баксан пошел вал воды с песком, валунами, обломками строений, деревьями и

кустарниками, который продвигался вниз по долине р. Баксан с огромной скоростью и быстро достиг района расположения хвостохранилищ. Однако разрушения насыпных дамб хвостохранилищ не произошло, так как они были расположены на высоких речных террасах, куда сель не смог проникнуть. Тем не менее была создана катастрофическая ситуация, чуть не приведшая к размыву дамбы, которая заключалась в том, что селом было закупорено устье штольни деривационного тоннеля, расположенное на первой надпойменной террасе. В связи с этим уровень воды в Большом «защитном» озере стал быстро повышаться, и если бы не последовали оперативные действия руководства ТВМК, вскоре вода стала бы переливаться через гребень дамбы и размывала бы ее, что привело бы к неминуемым катастрофическим событиям [91].

Таким образом, все рассмотренные выше сценарии завершатся экологической катастрофой – образованием и сходом техногенного селя, т.к. при любом разрушении насыпной дамбы хвостохранилища 3 масса отходов вместе с водой двух защитных озер начнет двигаться вниз по долине р. Баксан со все возрастающей скоростью. Ввиду разницы в высотных отметках гребня и дна хвостохранилища над уровнем р. Баксан (160 и 25 м соответственно) и наклона речной долины катастрофический техногенный сель, загрязняя тяжелыми металлами и токсичными элементами все на своем пути, может захватить долины рек Малка и Терек до прибрежной части Каспийского моря. При этом заражение гидросферы экологически опасными элементами может происходить в следующей последовательности: воды р. Баксан поступают по республиканскому каналу в р. Малку, являющуюся притоком р. Терек, который впадает в Каспийское море, загрязняя его дельту. Следовательно, эта экологическая катастрофа может иметь федеральное значение. При этом вполне реально поступление токсичных веществ в четвертичные водоносные аллювиальные отложения, вода из которых используется для питьевого водоснабжения и для полива сельхозугодий, садов и огородов в ряде населенных пунктов Терско-Каспийского предгорного прогиба.

3.2. Сокращение площадей нерестилищ р. Баксан и загрязнение поверхностных вод соседних районов

Результаты геохимических исследований проб воды в контрольных створах р. Баксан показали распространение негативного влияния на них «сточных» вод ТВМК (воды из ручьев Большого и Малого Мукулан, воды 3-х ручьев, вытекающих из основания насыпной дамбы хвостохранилища № 3) вплоть до устья р. Баксан и далее по р. Малке

после переброса в нее по межреспубликанскому Баксан-Малкинскому каналу загрязненных баксанских вод [4, 55].

Таблица 3.1

Предельно допустимые концентрации (ПДК) и класс опасности

Элемент	ПДК, мг/л	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Na	200	санитарно-токсикологический	2
K			
Mg	50	органолептический, придает воде привкус	3
Ca			
Al	0.2 (0.5)	органолептический, увеличивает мутность воды	3
Si	10	санитарно-токсикологический	2
Fe	0.3	органолептический, придает воде окраску	3
S			
Li	0.03	санитарно-токсикологический	2
Be	0.0002	санитарно-токсикологический	1
B	0.5	санитарно-токсикологический	2
Ti	0.1	общесанитарный	3
V	0.1	санитарно-токсикологический	3
Mn	0.1	органолептический, придает воде окраску	3
Co	0.1	санитарно-токсикологический	2
Ni	0.02	санитарно-токсикологический	2
Cr	0.05	санитарно-токсикологический	2
Zn	1	общесанитарный	3
As	0.01	санитарно-токсикологический	1
Sr	7	санитарно-токсикологический	2
Rb			
Ba	0.7	санитарно-токсикологический	2
Hg	0.0005	санитарно-токсикологический	1
Pb	0.01	санитарно-токсикологический	2
Mo	0.07	санитарно-токсикологический	3
W	0.05	санитарно-токсикологический	2
Re			
Tl	0.0001	санитарно-токсикологический	1
Cd	0.001	санитарно-токсикологический	2
Sn			
Sb	0.005	санитарно-токсикологический	2
Cs			
Bi	0.1	санитарно-токсикологический	2
Th			
U	0.015	санитарно-токсикологический	1

ПРИКАЗ от 18 января 2010 г. N 20 ОБ УТВЕРЖДЕНИИ НОРМАТИВОВ КАЧЕСТВА ВОДЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ НОРМАТИВОВ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДАХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ [89].

Токсикологический (прямое токсическое действие веществ на водные биологические ресурсы).

Санитарный (нарушение экологических условий: изменение трофности водных объектов рыбохозяйственного значения; гидрохимических показателей: кислород, азот, фосфор, pH; нарушение самоочищения воды водных объектов рыбохозяйственного значения: БПК₅ (биохимическое потребление кислорода за 5 суток); численность сапрофитной микрофлоры).

Санитарно-токсикологический (действие вещества на водные биологические ресурсы и санитарные показатели водных объектов рыбохозяйственного значения).

Органолептический (образование пленок и пены на поверхности воды водных объектов рыбохозяйственного значения, появление посторонних привкусов и запахов в воде водных объектов рыбохозяйственного значения, выпадение осадка, появление опалесценции, мутности и взвешенных веществ, изменение цвета воды водных объектов) [89].

Пункты (рис. 3.1) расположены таким образом, что отображается состояние реки: P00/16 – выше по течению реки ТВМК; P2/16 – после воздействия ручьев Большой и Малый Мукулан и подземных вод, текущих по долинам этих ручьев; P3/16 – после хвостохранилища № 2; P5/16 – после хвостохранилища № 3; P6/16 – через 100 км, у пос. Исламей, когда река выходит на предгорную равнину. Они же отвечают профилю № 2.

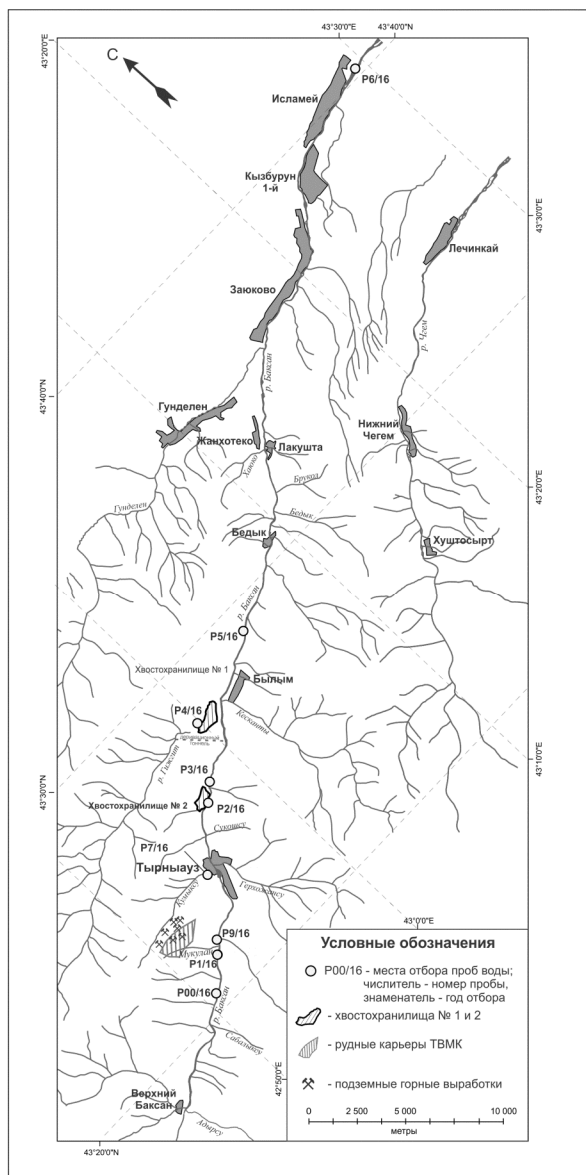


Рис. 3.1. Схема отбора проб 2016 г.

Таблица 3.2

Содержание основных элементов в пробах воды реки Баксан
по профилю № 2 по данным ICP MS, АСИЦ ИПТМ РАН

Элемент	ПДК, мкг/л	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности	ПО, мкг/л	P00/16	P2/16	P3/16	P5/16	P6/16
Li	80	токсикологический	4	0.02	6.1	7.1	6.6	7.4	8.4
Be	0.3	токсикологический	2	0.03	0.12	0.076	0.092	0.13	0.11
B	500	санитарный	4	4	54.8	63.0	64.5	85.1	76.5
Al	40	токсикологический	4	5	1019	911	968	1284	1291
Si	10000	токсикологический	4	8	3270	3213	3238	3767	3900
S			4	28	4228	4484	4455	5369	13524
V	1	токсикологический	3	0.4	2.4	2.6	2.5	3.8	2.9
Mn	10	санитарно- токсикологический	4	0.5	44.5	42.5	45.5	80.1	104
Fe	100	токсикологический	4	7	1545	1376	1417	2252	2416
Co	10	токсикологический	3	0.4	0.74	0.65	0.73	1.4	1.3
Zn	10	токсикологический	3	2	63.9	133	52.1	67.5	50.9
As	50	токсикологический	3	0.3	1.8	1.9	2.4	3.9	3.2
Y				0.01	0.87	0.74	0.81	1.4	1.7
Mo	1	токсикологический	2	0.05	0.49	6.8	5.1	5.5	4.3
Cd	5	токсикологический	2	0.02	0.037	0.049	0.042	0.040	0.049
Sb				0.02	0.088	0.16	0.14	0.23	0.20
Ba	740	токсикологический	4	0.3	20.4	31.8	20.3	37.0	41.2
W	0.8	токсикологический	3	0.01	0.046	0.29	0.27	0.86	0.44
Tl				0.002	0.027	0.032	0.031	0.045	0.045
Bi				0.005	0.049	0.078	0.051	0.061	0.048

По данным таблицы видно, что 6 элементов – Al, Fe, V, Zn, Mn, Mo – имеют превышение ПДК для рыбного хозяйства, причем первые 5 элементов имеют превышение в 2,5 и более раз во всех водотоках, впадающих в р. Баксан. Только один элемент – Mo – имеющий токсикологический показатель вредности (класс опасности № 2) появляется только после впадения Большого и Малого Мукулана.

Таблица 3.3

Содержание основных элементов в пробах воды реки Баксан
по данным ICP MS, АСИЦ ИШТМ РАН

Элемент	ПДК,мк г/л	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности	ПО, мкг/л	P4/16	P1/16	P9/16	P7/16
Li	80	токсикологический	4	0.02	37.2	8.5	56.3	49.3
Be	0.3	токсикологический	2	0.03	0.31	0.027	0.47	< ПО
B	500	санитарный	4	4	339	13.1	47.4	398
Al	40	токсикологический	4	5	2260	313	4390	152
Si	10000	токсикологический	4	8	28132	6863	18050	3832
S			4	28	155663	63764	130400	21545
V	1	токсикологический	3	0.4	6.9	< ПО	12.5	< ПО
Mn	10	санитарно- токсикологический	4	0.5	203	23.3	439	25.3
Fe	100	токсикологический	4	7	2363	210	7055	283
Co	10	токсикологический	3	0.4	0.91	< ПО	7.5	< ПО
Zn	10	токсикологический	3	2	80.3	75.5	151	34.3
As	50	токсикологический	3	0.3	792	73.9	283	49.3
Y				0.01	0.55	0.16	3.32	< ПО
Mo	1	токсикологический	2	0.05	3783	2208	1448	272
Cd	5	токсикологический	2	0.02	0.270	< ПО	0.68	< ПО
Sb				0.02	6.6	2.0	1.59	4.42
Ba	740	токсикологический	4	0.3	11.7	7.4	39.1	16.6
W	0.8	токсикологический	3	0.01	1574	1.9	2.6	0.61
Tl				0.002	0.072	0.027	0.29	0.071
Bi				0.005		0.175	1.65	0.01

P4/16 – Малое защитное озеро; P1/16 – Большой Мукулан;

P9/16 – Малый Мукулан; P7/16 – Кумыксу

Для примера приводятся токсические действия Al, Fe и Mn.

Al. Токсичность алюминия проявляется во влиянии на обмен веществ, в особенности минеральный, на функцию нервной системы, в способности действовать непосредственно на клетки – их размножение и рост; длительное вдыхание пыли алюминия и некоторых его соединений ведет к фиброзированию легочной ткани [28].

Fe. Токсичность соединений железа в воде зависит от pH. В щелочной среде токсичность для рыб резко возрастает, т.к. образуются гидроксиды железа, которые осаждаются на жабрах, закупоривают их и разъедают. Кроме того, железо (II) легко переходит в железо (III), которое связывает растворенный в воде кислород, приводя к массовой гибели рыб и других гидробионтов. Вода, содержащая железо, непригодна для инкубации икры, т.к. его гидроксид осаждается на икре и на жабрах мальков, вызывая их массовую гибель. Очень чувствительны к гидроксиду железа (III) моллюски, прудовики, улитки, водоросли [29].

Mn. Токсическое действие Mn связано с поражением ЦНС, где он вызывает органические изменения экстрапирамидного характера, в тяжелых случаях – паркинсонизм. В основе этого эффекта лежит поражение дофаминэнергетической системы мозга. Угнетение биосинтеза катехоламинов связано с влиянием Mn на окислительные ферменты, локализованные на митохондриях, где накапливается Mn [29].

Хотя ТВМК не действует уже 15 лет (с 10. 2001 г.), изменений качества сточных вод ТВМК пока не наблюдается, и класс качества воды остался шестым (очень грязная вода) [54, 55]. Поэтому экологическое состояние р. Баксан, как рыбохозяйственного водоема первой категории, ухудшилось, и из ее оборота было выведено 90 га ценных нерестовых и нагульных площадей [58]. Из-за ухудшения геохимического состава воды р. Баксан проявляется реальная опасность загрязнения ими других водоемов высшего порядка, что может привести к выведению из рыбохозяйственного оборота значительных нерестовых и нагульных площадей в бассейне р. Терек [57]. В 2001 г. в воде р. Терек было установлено превышение ПДК: Мо в 4–8; W в 4 и Cu в 2 раза [4, 57, 58]. Следовательно, уже начала проявляться региональная экологическая катастрофа, выразившаяся в загрязнении ТМ и элементами-токсикантами части среды (гидросферы) обитания человека, причем экологически опасные элементы (Tl, As, Sb, Cd, B, Li, Pb, Zn, W, Mo и др.) будут постоянно поступать из водотоков, текущих через карьеры ТВМК и отвалы вскрышных пород (их накопилось 252771 тыс. т), и деривационного тоннеля, 3-х ручьев, вытекающих из основания насыпной дамбы суперхранилища № 3.

Для улучшения экологического состояния вод р. Баксан и восстановления ее рыбохозяйственного значения, а соответственно и снижения негативного воздействия на здоровье населения, необходимо снизить уровень концентраций экологически опасных элементов в главных водотоках-загрязнителях р. Баксан. Это можно осуществить методами, рассмотренными в разделе главы 2 [33].

3.3. Эоловое загрязнение почв и грунтов

На территории Северо-Кавказского Федерального округа в Кабардино-Балкарской Республике более 50 лет действовал Тырныаузский вольфрам-молибденовый комбинат (ТВМК). За этот период времени в долинах рек Баксан и Гижгит (левый приток р. Баксан) было захоронено в 2^х хвостохранилищах около 106 млн м³ отходов обогатительной фабрики. Кроме того, на протяжении 15 км от обогатительной фабрики, расположенной в г. Тырныауз, и до суперхранилища № 3 накапливались отходы обогащения, разлившиеся в результате аварий на линии пульпопровода.

Старое хвостохранилище № 2 функционировало в период с 1959 по 1967 год. После заполнения чаши хранилища его поверхность была рекультивирована, но сейчас слой рекультивации нарушен во многих местах естественными промоинами, шурфами и карьером для добычи «инертного» материала обогащения. Все это способствует развитию процессов ветровой эрозии захороненных отходов с разномом мелко- и тонкозернистой фракции на значительные расстояния в зависимости от скорости ветра. На хвостохранилище мероприятия по реабилитации и контролю за сохранностью защитного почвенно-растительного слоя не проводятся с момента его закрытия и рекультивации.

Суперхранилище № 3 является крупным инженерным сооружением с высотой насыпной плотины около 160 м, толщиной около 220 м и с двумя «защитными» (от ветровой эрозии пляжных частей хвостохранилищ) водоемами (проточным и не проточным). Берега хранилища представляют собой «мертвую» зону. Суперхранилище № 3 заложено в 1967 году и было частично рекультивировано, а сейчас усилия направлены на поддержание устойчивого состояния насыпной плотины (дамбы) и его дренажной системы. В восточной части хранилища ширина пляжной части, не покрытой водой, достигает 120–150 м, что способствует развитию процессов ветровой эрозии с соответствующими последствиями.

На склонах вокруг хвостохранилищ находятся природные пастбища, где круглый год пасутся мелкий и крупный рогатый скот и лошади. Напротив суперхранилища расположено крупное селение Былым с многочисленными капустными полями, частными огородами и садами, продукция с которых продается многочисленным туристам, следующим по маршруту в Приэльбрусье.

В настоящее время силами ИГЕМ РАН и КБГУ закончен этап изучения механизмов и масштабов загрязнения окружающей среды захороненными промышленными отходами обогатительной фабрики ТВМК [9; 12; 32; 33; 59].

Рядом с хвостохранилищами проходит автомобильная дорога республиканского значения (г. Баксан – пос. Терскол – поляна Азау в Приэльбрусье) с интенсивным движением автотранспорта. Здесь же расположены природные пастбища для крупного и мелкого рогатого скота, сельскохозяйственные угодья поселка Былым и дачные участки жителей г. Тырныауз. По данным визуальных наблюдений, тонкодисперсный материал с поверхности хвостохранилищ переносится сильными ветрами в виде пылевых облаков вверх и вниз по долине р. Баксан на несколько километров и оседает на сельскохозяйственных угодьях и природных пастбищах (рис. 3.2).

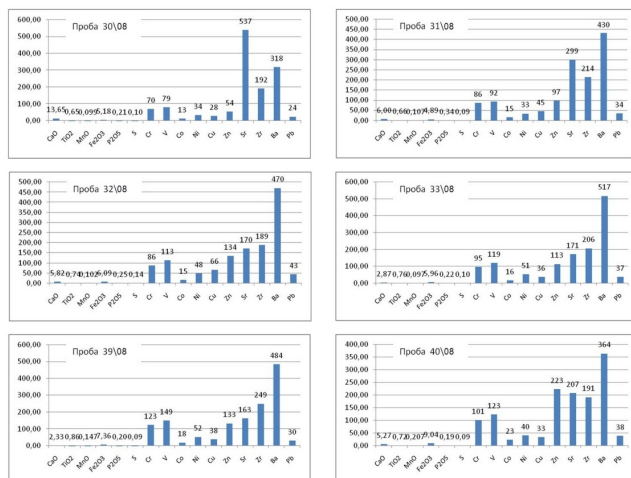


Рис. 3.2. Содержание (г/т) микроэлементов в почвах пастбищ и селхозугодий (капустные поля), определенное методом рентгено-флюоресцентного анализа

Примечание: пробы: 30/08 (ФП) – почва, расположенная в 1 км южнее пос. Жанхотеко и севернее эскарпа Скалистого хребта, левый борт долины р. Баксан; 31/08 – почва с дерниной, отобрана в 1.5 км выше моста через р. Бол. Бедык на сенокосе, правый борт долины р. Баксан; 32/08 – в 3 км выше по долине р. Баксан, в ее левом борту, перед Скалистым хребтом; 33/08 – черная жирная почва, взята на пастбище в 0.4 км севернее окраины пос. Бедык; 39/08 – почва с небольшим количеством дернины взята с пастбища на левом борту долины р. Баксан на четвертой надпойменной террасе, напротив пос. Былым, в 600 м восточнее насыпной дамбы суперхранилища 3 ТВМК; 40/08 – почва с дерниной, с пастбища на левом борту долины р. Баксан на четвертой надпойменной террасе в 180 м С-В насыпной дамбы суперхранилища 3 ТВМК.

3.3.1. Методика опробования

В ходе исследований были проанализированы особенности рельефа местности в районах хвостохранилищ и прилегающих к ним природных пастбищ и сельхозугодий пос. Былым и определены протяженность и ширина надпойменных речных террас, на которых расположены природные пастбища. С учетом полученной информации было проведено компьютерное моделирование и была намечена оптимальная сеть профилей как меридионального, так и широтного простираний, равномерно покрывающая поверхность сельхозугодий и природных пастбищ, прилегающих к хвостохранилищам. Был рассчитан оптимальный шаг отбора проб, составивший 25 м с расстоянием между профилями 50–75 м.

Для всех проб, а также для начала и окончания каждой линии (профилей) опробования с помощью персонального GPS-приемника фиксировались географические координаты и высотные отметки каждой пробы на профилях. Эти данные заносились в базу геоинформационной системы. Из рекультивированного хранилища № 2 промышленных отходов пробы почв с дерниной отбирались по профилям, расположенным поперек хранилища на глубину до 15 см (т.е. выше поверхности захороненных промышленных отходов).

При разработке методики опробования учитывалось, что степень загрязнения природных пастбищ и сельхозугодий может зависеть от следующих факторов:

– от силы и скорости ветров, дующих утром и днем вверх по долине, а вечером и ночью – вниз по долине р. Баксан;

- от размерности материала промышленных отходов, залегающего (или вскрытого шурфами, канавами) непосредственно на поверхности хвостохранилища № 2 и в пляжной части хвостохранилища № 3;
- от мощности массовых взрывов, производившихся на Мукуланском и Высотном карьерах при добыче руды, и от скорости и розы ветров при перемещении воздушных масс на высотах выше 1 км над поверхностью карьеров.

В итоге были взяты пробы из почвенно-растительного слоя (почвы с сельхозугодий, огородов пос. Былым и с природных пастбищ).

Каждая проба весом не менее 100 грамм упаковывалась в двойной полиэтиленовый пакет для длительного хранения, чтобы избежать разложения возможных пылевидных (наноразмерных) частиц олового происхождения или вторичных (гипергенных) водосодержащих минералов.

Пробы, отобранные из почв, сначала высушивались при температуре около 50 °С. После этого делались отквартовки количества материала, необходимого для всех видов аналитических исследований (по 20 грамм из каждой пробы). Далее все отквартованные для анализов части проб дробились и истирались до размера 100 меш. Остатки всех проб после отквартовки из них необходимой для производства анализов части сохранялись в герметичных полиэтиленовых пакетиках (дубликаты) для возможных повторных или последующих аналитических исследований.

3.3.2. Аналитические исследования

Аналитические исследования выполнялись в следующих лабораториях ИГЕМ РАН: Анализа минерального вещества, кристаллохимии минералов, в группе ядерно-физических методов исследований. Анализ химического состава проб выполнен методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии (РФА) на спектрометре последовательного действия PW-2400 производства компании Philips Analytical B.V. (Нидерланды. 1997). При калибровке спектрометра использованы отраслевые и государственные стандартные образцы химического состава горных пород и минерального сырья (14 ОСО. 56 ГСО). Качество результатов соответствует требованиям III категории точности количественного анализа по ГОСТ РФ 41-08-205-99.

Подготовка препаратов для анализа порообразующих элементов выполнена путем плавления 0.3 грамма порошка пробы с 3 граммами тетрабората лития в индукционной печи с последующим отливом гомогенного стеклообразного диска.

Подготовка препаратов для анализа микроэлементов выполнена путем прессования 1 грамма порошка пробы с полистиролом под давлением 5 т/см^2 .

Потери при прокаливании (LOI) определялись гравиметрическим способом. Время выдержки при температуре 950°C – 30 мин.

Проводился выборочный инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) ряда проб из почв сельхозугодий и природных пастбищ. Содержание элементов определялось со следующим порогом чувствительности (г/т): K, Ca, Fe, Sr, Rb, Zr, Ba, Sn – 100–1000; Cr, Zn, Br, Ga, Ge, Cd, Mo, Ag, Ce, Nd, Gd, W, Re – 10–100; Na, As, Cs, Sb, Sm, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U – 1–5; Co, Sc, Mn, La, Eu, Ir, Au – 0.1–0.5. Анализ проводился из навески пробы в 0.4 грамма, которая облучалась нейтронным потоком $2.1013 \text{ нейтрон/см}^2/\text{с}$ в течение 10 часов. При расшифровке использовались BM, BP и другие эталоны.

3.3.3. Загрязнение почв и грунтов

Известно, что объекты промышленной разработки полезных ископаемых являются источниками значительного поступления и негативного влияния минеральных тонкодисперсных (нано размерных) частиц на окружающую среду [100, 120]. Полученные данные о химических составах и геохимических особенностях почв с природных пастбищ и сельхозугодий, прилегающих к хвостохранилищам ТВМК, приведены на рис. 3.2. Изучено распределение в них содержаний как экономически полезных (Zn, Pb, Sb, Mo и др.), так и экологически вредных (S , P_2O_5 , Zn, Pb, As, Sb, Cs, и др.) химических элементов.

При анализе и обработке результатов геохимического исследования отобранных проб почв учитывалось то, что они могли загрязняться рядом тяжелых и канцерогенных элементов, образованных не только за счет разноса постоянными ветрами тонкодисперсных фракций с участков с нарушенным слоем рекультивации на поверхности хвостохранилищ (оловые процессы), но и возникших при массовых взрывах на Высотном и Мукуланском карьерах в период работы ТВМК. После таких взрывов в атмосферу на высоту до 1 км поднимались большие облака тонкой пыли с рудным веществом (W, Mo, Sb и др.), крупноразмерные частицы из которых падали на поверхность карьеров и прилегающих к ним территорий и накапливались там. Тонкодисперсная фракция разносилась на десятки километров ветрами вверх и вниз по долинам р. Баксан и по ее боковым притокам, в зависимости от скорости и направления движения воздушных масс в нижних слоях атмосферы на момент массовых взрывов. В связи с тем, что значительная часть этой рудной пыли

оседала непосредственно на территории карьеров и их ближайшем окружении, здесь произошло сильное загрязнение грунтов на значительной площади. Этим процессом можно объяснить постоянно аномальное содержание ряда элементов в воде ручья Большой Мукулан, воды которого дренируют карьеры Высотный и Мукуланский.

В составе техногенной пыли тонкодисперсные частицы (аэрозоли) занимают относительно небольшую по объему долю, но являются ее наиболее активной и подвижной частью. Зона поражения сельхозугодий и природных пастбищ техногенными аэрозолями может измеряться сотнями километров. Наибольшую экологическую опасность при этом представляют выбросы кварцевой пыли и пыли тяжелых металлов, в частности – переизмельченных сульфидных минералов. По существующим оценкам, общая масса тонкодисперсных аэрозолей в горнодобывающей промышленности (для одного среднего по запасам месторождения) оценивается в 10 т/год, из которых не менее 10–12 % составляют ультра мелкие (нано) частицы [118].

При скорости ветра 5 м/сек начинается интенсивный разнос сухой пыли с поверхности, а при 8 м/с этот процесс резко усиливается [115]. Интенсивность выдувания и разноса пыли зависит от конструкции отвалов «пустой» породы на карьерах и степени их защищенности рельефом местности и растительностью. Для ТВМК, особенно для карьеров Мукуланский и Высотный, интенсивность пылевого потока должна быть весьма значительной в связи с тем, что для таких высот (2400–2900 м), где расположены карьеры, характерны постоянные и довольно сильные (до 4–8 м/сек) ветры и отсутствует растительность. Значительное количество пыли продолжает поступать в биосферу также и из отвалов «пустой» вскрышной породы с карьеров Мукуланский и Высотный в балки с водотоками – Большой и Малый Мукулан.

Техногенная пыль, поступающая в атмосферу, может быть не только пассивной, но и активной, образующей в почвах подвижные минеральные формы. Подавляющее большинство горных предприятий является источниками пассивной пыли, распространение которой происходит за счет переноса воздушными массами. Но при попадании такой пыли на почву, имеющую слабо- и среднекислотную реакцию, может происходить выщелачивание из нее металлов с последующей их миграцией. Для оценки степени загрязнения почв на природных пастбищах и сельхозугодьях, примыкающих к хвостохранилищам ТВМК, была отобрана **сравнительная проба 30/08** (далее проба «СП») из точки, расположенной в 1 км южнее пос. Жанхотеко – за северным окончанием Скалистого хребта.

Для оценки масштабов эолового загрязнения почв проанализированы результаты анализов отобранных проб почв. Эти данные однозначно выявили загрязнение тяжелыми и экологически опасными металлами современных почв как на природных пастбищах, так и на сельскохозяйственных пос. Былым, по мере приближения к хвостохранилищам ТВМК. Так, наиболее сильно загрязнены почвы природных пастбищ, непосредственно примыкающих к этим хвостохранилищам (проба 40/08). Кроме того, судя по элементному составу руд ТВМК, наблюдается и реальный вклад разноса ветрами облаков тонкодисперсной пыли, образовывавшейся при массовых взрывах на Мукуланском и Высотном карьерах ТВМК и при ветровой эрозии из мест с нарушенным слоем рекультивации на поверхности и пляжных частях хвостохранилищ.

Для характеристики степени техногенного загрязнения почв на природных пастбищах и сельскохозяйственных пос. Былым тяжелыми металлами использован коэффициент накопления, равный отношению содержания конкретного элемента в загрязненной почве к его фоновому содержанию (к сравнительной пробе «СП»). При загрязнении несколькими тяжелыми металлами степень загрязнения оценивается по величине суммарного показателя концентрации (Z_c). Далее использовалась предложенная ИМГРЭ шкала загрязнения почвы тяжелыми металлами. Результаты техногенного загрязнения почв по этой методике приведены ниже.

Проба 30/08 является сравнительной («СП»). Для остальных проб величина (Z_c) составляет: **6.9** в пробе 31/08; **12.3** в пробе 32/08; **17.9** в пробе 33/08; **16.8** в пробе 34/08; **23.7** в пробе 35/08; 4.7 в пробе 36/08; **18.2** в пробе 37/08; **29.5** в пробе 38/08; **41.3** в пробе 39/08; **108.9** в пробе 40/08.

При величине $Z_c < 16$ категория почв относится к допустимой и не превышает предельно-допустимых концентраций (ПДК). Это почвы проб 30/08, 31/08, 32/08 и 36/08, которые могут использоваться под производство любых культур.

При величине Z_c от 16.1 до 32.0 категория почв относится к умеренно опасной, с превышением ПДК при лимитирующем общесанитарном и миграционном водном показателе вредности, но ниже ПДК по транслокационному показателю. Это почвы проб 33/08, 34/08, 35/08, 37/08 и 38/08, которые могут использоваться под любые культуры при условии постоянного контроля качества продукции растениеводства.

При величине Z_c от 32.1 до 128.0 категория почв относится к высоко опасной, с превышением ПДК при лимитирующем транслока-

ционном показателе вредности. Это почвы проб 39/08 и 40/08), которые могут использоваться только под технические культуры без получения на них продуктов питания и кормов.

При анализе полученных данных необходимо учитывать, что по воздействию на здоровье человека вещества разделены на четыре класса опасности:

1 класс (Be, As, Hg, Tl, U) – чрезвычайно опасные (экологическая система необратимо нарушена; период восстановления отсутствует);

2 класс (Na, Si, Li, B, Ni, Sr, Pb, W, Cd, Sb) – высокоопасные (экологическая система сильно нарушена; период восстановления не менее 30 лет после полного устранения источника вредного воздействия);

3 класс (Mg, Al, Fe, Mn, Ti, V, Mo) – умеренно опасные (экологическая система нарушена; период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника);

4 класс (S, Rb) – малоопасные (экологическая система нарушена; период самовосстановления не менее 3 лет).

В почвах исследуемого района установлено превышение ПДК для элементов следующих классов опасности: 1^{го} класса – As; 2^{го} класса – Na, Si, Co, Ni, Pb, W, Sb; 3^{го} – V, Zn, Mo, Fe; 4^{го} – S, Rb. Анализ величин ПДК по ряду тяжелых и канцерогенных элементов в почвах с природных пастбищ и сельхозугодий пос. Былым показал достаточно высокую степень их техногенного загрязнения и позволил выявить участки с разной степенью загрязнения экологически опасными элементами, занесенными сюда ветрами (ветровая эрозия) как с поверхности хвостохранилищ, так и с карьеров ТВМК при массовых взрывах. Почвы из слоя рекультивации хвостохранилища № 2 характеризуются устойчивым превышением ПДК для Zn (максимально ~ в 2 раза) для As (максимально ~ в 10 раз), в единичных пробах для Cu (максимально в 1.5 раза), для Pb (максимально в 7.3 раза). Установлено загрязнение тяжелыми и канцерогенными металлами современных почв как на природных пастбищах, так и на сельхозугодьях пос. Былым, непосредственно прилегающих к хвостохранилищам №№ 3 и 2.

На природных пастбищах в районе поселка Былым ситуация в отношении элементов, которые могут быть привнесены из материала хвостохранилищ, является относительно удовлетворительной. В единичных пробах содержание молибдена, вольфрама и олова превышает норму ПДК до десяти раз, а для меди и цинка – в 2 раза. Эти пробы были отобраны в участках резкого перегиба рельефа, где мог накапливаться переносимый ветром материал из хвостохранилищ. В целом же поселок находится на расширении долины р. Баксан, где отсутствуют

перегибы склонов и прочие «ловушки» для переносимого ветром материала из хвостохранилищ.

На основании полученных данных были сделаны следующие выводы:

1) доказано, что происходит постоянное загрязнение тяжелыми и канцерогенными металлами современных почв на естественных пастбищах и на сельхозугодьях пос. Былым, непосредственно прилегающих к хвостохранилищам, за счет разноса ветрами тонкодисперсной пыли с их поверхности;

2) для снижения степени риска людских потерь, минимизации возможного материального ущерба от природных и техногенных катастроф, снижения негативной нагрузки на экологическую обстановку в регионе и на здоровье населения необходима полная утилизация промышленных отходов, накопленных в хвостохранилищах ТВМК, с обязательным предварительным извлечением из них экономически ценных и экологически опасных металлов.

ГЛАВА 4. ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ТВМК

Детальные исследования захороненных отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината (ТВМК), имеющего огромные запасы (108 млн т), позволили установить их минерально-химический состав и оценить степень их влияния на экологическую безопасность окружающей среды [8; 44, 77]. Выявленные минерально-химические свойства захороненных отходов флотационного обогащения W-Mo руд предопределяют как характер воздействия их на окружающую среду, так и геохимические особенности их утилизации (точнее дезактивации). Загрязнение окружающей среды обусловлено высокой концентрацией большого комплекса металлов и металлоидов, значительно превышающей ПДК для питьевой воды, в поверхностных водах «защитного» озера хвостохранилища № 3 и в грунтовых водах, вытекающих из-под его дамбы в виде серии ручьев. В результате комплексного их воздействия, включая периодические сбросы вод «защитного» озера в паводковые периоды, происходит постоянное загрязнение этими микрокомпонентами р. Баксан – основной водной артерии Тырныаузского района и соседних регионов [44, 77].

4.1. Научно-технические аспекты проблемы

Дезактивация захороненных отходов представляет собой сложную научно-техническую проблему, которая предполагает решение двух основных задач. Первая включает значительное снижение в них концентрации основного комплекса элементов с получением экологически безопасного твердого продукта, который может использоваться для строительства и т.д. Вторая предусматривает концентрирование этого комплекса элементов с последующим выделением среди них группы токсичных, экологически опасных (As, Tl и др.), требующих специального захоронения, и группы полезных металлов (W, Mo, Cu, Re и др.), имеющих рыночную стоимость. Раздельное извлечение последних может компенсировать производственные затраты, но выделение и изоляция первых имеет первостепенное значение.

Для решения этой проблемы не могут быть применены современные физические методы сепарации (гравитационные, магнитные и другие), которые периодически предлагались за последние 25 лет с целью получения концентрата W и Mo из этих отходов. Предпринятые различными организациями попытки в этом направлении не имели успеха, т.к. рудные минералы в отходах представлены преимущественно тонкодисперсными фазами, находящимися в тесном сростании с основной

аломосиликатной массой [8]. К тому же эти методы сепарации не способны выделять микроминеральные фазы токсичных, экологически опасных элементов.

Для решения этой проблемы наиболее приемлемы методы кислотного выщелачивания отходов, которые широко применяются для добычи и переработки урановых руд методами кучного и подземного выщелачивания. Эта детально разработанная технология включает сернокислотное выщелачивание урановых руд с последующей сорбцией урана из рабочих растворов [78; 106]. Однако опубликованные сведения по применению подобных методов применительно к скарновым W-Мо рудам и их отходам отсутствуют.

Разработка технологии захороненных отходов ТВМК представляется весьма сложной и трудоемкой задачей, что обусловлено двумя основными факторами.

1. Не имеется теоретических и экспериментальных разработок по поведению геохимически разнородного комплекса элементов при различных типах кислотного выщелачивания отходов. Это обуславливает необходимость обобщения теоретических данных и проведения многочисленных пионерских экспериментов с различными кислотами с добавлением окислительных лигандов при изменении температурных, временных и других режимов обработки для выявления оптимальных условий выщелачивания основного комплекса элементов из отходов.

2. Отсутствие данных по характеру, степени и последовательности сорбции различных металлов и металлоидов из полиэлементного рабочего раствора на различных катионитах и анионитах, что требует обобщения и анализа имеющихся данных и проведения пионерских экспериментов по порядку и степени разделения геохимически разнородных элементов на различных сорбентах, прежде всего для определения последовательности применения и их продуктивности.

Кроме того, в последнее время установлено, что захороненные отходы в хвостохранилищах №№ 2 и 3 имеют существенные отличия по макрокомпонентному составу [33]. Это обусловлено изменениями как минерально-химического состава W-Мо руд, так и метода флотационного их обогащения. При этом отходы хвостохранилища № 2 (26 млн т), захороненные в 50–60 годах прошлого века, имеют относительно низкую карбонатность 6–8 отн. %, т.к. были получены при переработке руд преимущественно из роговиков, характеризующихся относительно малыми содержаниями карбонатов. Наоборот, отходы хвостохранилища № 3 (80 млн т), захороненные в последующие годы, отличаются высоким уровнем карбонатности с содержанием кальцита порядка 15 мас. % [8]. Это обусловлено переработкой руд из скарнов экзоконтактовой зоны, а также включением во флотационный процесс метода

Н.С. Петрова с отделением шеелита путем пропарки руды жидким стеклом в содовой среде при добавлении соды порядка 10 кг/т [40]. Об этом свидетельствуют данные определения лабораторных проб отходов методом рентгено-спектрального анализа (РСА) в лаборатории ВИМС, которые показали увеличение в 2,8 раза величины ППП (потери после прокаливании) – 7,7 мас. % и в 1,4 раза содержания Са – 14,7 мас. % для отходов из хвостохранилища № 3 по сравнению с хвостохранилищем № 2, соответственно 2,7 мас. % и 10,4 мас. %.

4.2. Разработка основ комплексной утилизации лежалых отходов

Как уже отмечалось, физические методы сепарации не пригодны для комплексной утилизации отходов ТВМК, в связи с чем были рассмотрены различные химические способы их переработки [36]. Следует отметить, что химические способы широко применяются для переработки бедных урановых руд методом кучного сернокислотного выщелачивания [78, 106]. Сведения по аналогичному выщелачиванию имеются также для отходов переработки рудных месторождений золота, свинца, меди, никеля, молибдена и ряда других металлов [42, 43, 66, 74, 75, 82, 101, 106, 107, 111, 114, 122]. В частности, подобная технология разработана на предприятиях фирмы «Кляймекс» применительно к тонким шламам, выделенным из хвостов сульфидной флотации, содержащих 0,25–0,35 % Мо в составе ферримолибдена. Процесс выщелачивания проводится в каскаде агитаторов смесью серной и сернистой кислот при 65 °С (подогрев острым паром) со средним расходом 32 кг H₂SO₄ и 10,5 кг SO₂ на 1 т исходного продукта. При этом за 12 часов в раствор извлекается 94 % Мо, а пульпа имеет pH = 1,2. После продувки воздухом нагретая до 60 °С пульпа (Т:Ж = 1:1,5) подвергается сорбции активированным углем, проводимой в чанах с мешалками (за 12 часов поглощается 96 % Мо). Вместе с тем, как уже отмечалось, данные о применении способа кислотного выщелачивания отходов скарных W-Мо руд в опубликованных источниках отсутствуют.

Следует подчеркнуть, что особенности кислотного выщелачивания отходов обусловлены минерально-химическим составом отходов W-Мо руд ТВМК, которые существенно отличаются от других типов:

- малосульфидность с содержанием серы менее 0,1 мас.%;
- высокая карбонатность от 6 до 15 мас. % и более;
- полиметалльность с наличием аномальных концентраций комплекса геохимических разнородных элементов;
- присутствие значительной примеси различных техногенных веществ, используемых при флотации руд: керосин, масла, сода, жидкое стекло и др., которые существенно изменяют геохимические свойства отходов [33].

4.2.1. Эксперименты по кислотному выщелачиванию отходов хвостохранилища № 2

В ИГЕМ РАН было проведено 10 серий лабораторных экспериментов по выщелачиванию отходов хранилища № 2 при разных pH-, Eh-условиях и изменяющихся режимах обработки. Большинство опытов проводилось в благоприятных условиях для процесса кислотного выщелачивания основного комплекса элементов и включало обработку проб отходов весом около 10 г раствором 1N H₂SO₄ или 1N HCl при величине соотношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж=1:5-10). Содержание основного комплекса элементов (W, Mo, Cu, As, Zn и Pb) обычно определялось в исходной пробе и в сухом осадке после выщелачивания методом рентгенофлюорисцентного анализа (РФА) в лаборатории ИГЕМ РАН, а относительный выход элементов в раствор – по разнице их содержаний с учетом веса сухого осадка. Эксперименты по изменению pH пульпы осуществлялись путем добавления в рабочий раствор окислителей (H₂O₂ или HNO₃).

Из химических методов переработки отходов наиболее перспективным представлялся термогидрометаллургический способ [30]. Вместе с тем этот способ включает термическую обработку отходов при температуре 500–600 °С и введение дополнительных реагентов с последующим кислотным выщелачиванием полученного спека, т.е. является достаточно затратным. С учетом этого были испытаны и другие, менее затратные, гидрометаллургические способы переработки отходов. Основной побудительной причиной для этого послужили полученные данные ICP MS о значительной концентрации рудных и других элементов в водах защитных озер хвостохранилища 3 и ручьев, дренирующих их [59].

В связи с этим диапазон экспериментов был расширен и, помимо термогидрометаллургического способа, включал кислотное выщелачивание отходов при температурах 20, 60–80 и 180 °С, с различной длительностью обработки (от 2–4 часов до 14–28 суток) в активационном и статическом режимах. На первом этапе для выщелачивания использовались растворы 1N HCl и 1N H₂SO₄ с соотношением твердой и жидкой фаз 1 к 10, т.е. Т:Ж = 1:10 во всех опытах. По нашему мнению, это наиболее благоприятные условия для опытного выщелачивания, которое в 3–4 раза превышает обычное соотношение этих фаз в промышленных технологиях.

Основная задача экспериментов состояла в выявлении условий для наибольшей степени перехода в раствор основных полезных и вредных компонентов (Mo, W, Cu, As, Zn и Pb). Все опыты проводились в стандартных условиях: 5 или 10 г твердой фазы (отхода) и 50 или 100 мл раствора 1N HCl или 1N H₂SO₄, что позволяло получать сопоставимые результаты.

В первой серии проводилась агитационная обработка пробы при комнатной температуре (порядка 20 °С) в течение 2 часов с постоянным перемешиванием магнитной мешалкой. После фильтрования был получен осадок, вес которого после просушки при температуре 105 °С составлял 4,6 г, т.е. потеря веса составляла 0,4 г или порядка 8 отн. %. Полученные данные РФА осадков показали практическое равенство всех элементов в полученном осадке и исходной пробе (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Содержание макро- и микроэлементов в исходной пробе
и в осадках после кислотного их выщелачивания по данным РФА

Номера проб	Номера опытов	Содержание, г/г / отн. % в осадке								Содержание, % / отн. % в осадке		
		Mo	W	Cu	As	Zn	Pb	Ni	Co	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Cl
5	Исходная	130	320	69	122	300	30	27	12	7.19	0.06	0.02
11	1/1	114 88	273 85	72 >100	121 100	279 93	38 >100	–	–	7.37 >100	–	–
12	1/2	131 >100	320 100	90 >100	129 >100	336 >100	34 >100	–	–	7.95 >100	–	–
13	2/1	128 98	295 92	85 >100	119 98	286 95	32 >100	–	–	7.40 >100	–	–
14	2/2	52 40	236 74	40 58	96 79	220 73	30 100	–	–	5.72 80	–	–
23	2/3	33 25	106 33	37 54	42 34	264 88	14 47	20 74	<10 <80	6.80 100	0.06 100	1.47 >>100
24	2/4	36 28	183 57	33 48	124 >100	205 68	37 >100	19 70	10 80	5.50 76	12.43 >>100	0.08 >>100
17	3/1	47 36	177 55	33 48	88 72	279 90	8 27	26 96	9 75	7.26 >100	0.04 67	0.85 >>100
18	3/2	44 34	196 61	31 43	96 79	247 82	23 77	22 81	12 100	6.46 100	5.98 >>100	0.1 >100
19	3/3	42 32	170 53	33 48	86 70	251 84	10 33	24 89	13 >100	6.48 95	0.07 >100	2.18 >>100
20	3/4	51 39	193 60	33 48	72 59	237 79	16 53	25 93	8 67	6.58 91	5.39 >>100	0.02 100
21	4/1	64 49	226 71	7 10	81 66	267 89	4 13	17 63	10 80	6.5 90	0.04 67	0.40 >100
22	4/2	64 49	201 63	11 16	29 24	226 75	23 93	16 59	6 50	5.61 78	6.42 >>100	0.01 50
26	5/1	40 31	175 55	43 62	73 60	269 90	<10 >100	30 >100	11 92	7.28 >100	<0.1 100	0.81 >>100
27	5/2	29 22	157 49	26 38	57 47	248 83	23 77	25 93	10 80	6.91 96	4.52 >>100	0.01 50

28	5/3	33 25	165 52	55 80	101 83	276 92	<10 <30	28 >100	12 100	7.34 >100	<0.1 100	0.84 >>100
29	5/4	37 28	191 60	37 54	108 89	244 81	56 >100	28 >100	9 75	6.78 94	5.28 >>100	0.04 100
45	6/1	27 21	111 35	31 45	45 37	241 80	<10 <30	17 63	10 80	6.2 86	0.06 100	0.95 >>100
46	6/2	31 24	173 54	27 39	26 21	203 68	30 100	20 74	10 80	5.62 78	10.41 >>100	0.06 >100
47	6/3	28 22	121 38	19 28	20 16	214 71	12 40	20 74	15 100	6.63 92	0.09 >100	1.01 >>100
48	6/4	38 29	158 49	29 48	50 41	191 60	49 >100	19 70	<10 <80	5.32 74	11.47 >>100	0.01 50
50	7/1	44 34	225 70	18 26	39 32	236 79	<10 <30	30 >100	14 >100	7.46 >100	0.05 83	0.27 >>100
51	7/2	37 28	194 61	19 28	40 33	198 66	<10 <30	31 >100	<10 <80	6.47 90	8.19 >>100	0.02 100
56	8/1	45 35	173 54	34 49	95 78	283 94	13 43	24 89	11 92	6.94 97	0.19 >100	0.506 >>100
57	8/2	29 22	180 56	29 42	52 43	213 71	25 83	22 81	12 100	5.73	16.86 >>100	0.003 15
58	8/3	41 32	173 54	24 35	55 45	276 92	6 20	22 81	12 100	7.01	0.17 >100	0.420 >>100
59	8/4	51 39	210 66	38 55	98 80	275 92	11 37	26 96	9 75	7.09	0.13 >100	0.480 >>100
60	8/5	40 31	180 56	37 54	72 59	236 79	22 73	26 96	10 80	6.32	14.22 >>100	0.033 >100
61	9/1	55 42	211 66	42 61	142 >100	284 95	9 30	30 >100	9 75	7.39 >100	0.17 >100	0.349 >>100
62	9/2	48 37	200 63	36 52	75 63	241 80	27 90	29 >100	11 92	6.59	10.27 >>100	0.009 45
63	9/3	43 33	190 59	41 59	112 92	279 93	11 37	27 >100	6 50	7.30 >100	0.23 >100	0.391 >>100
64	10/1	62 48	199 62	41 59	87 71	246 82	30 100	30 >100	7 58	6.76	12.45 >>100	0.007 35
65	10/2	54 42	185 58	37 54	83 68	238 79	23 77	28 >100	7 58	6.57	11.59 >>100	0.008 40
66	10/3	84 65	224 70	41 59	93 76	257 86	27 90	31 >100	6 50	6.82 95	8.51 >>100	0.01 50

Вторая серия включала аналогичное, но статическое (без перемешивания) выщелачивание проб при комнатной температуре в течение 14 и 28 суток. Обработка пробы 1N HCl в течение 14 суток также дала практически аналогичный результат. В то же время при обработке 1N H₂SO₄ в осадке осталось 40 отн. % Mo, около 60 отн. % Cu и порядка 75 отн. % W, Zn и As (табл. 4.1). При этом вес первого осадка соста-

вил 4,68 г, т.е. потеря веса уменьшилась до 6,5 отн. %, а второго осадка – 4,93 г со снижением потери веса до 1,5 отн. %. Выщелачивание пробы в течение 28 суток показало совершенно иной результат. При солянокислой обработке в осадке осталось (отн.%): Мо – 25, W – 33, Cu и Pb порядка 50 и Zn – 88, а при сернокислой обработке: Мо – 28, Cu – 48, W – 57, Zn – 68, As и Pb – 100 (табл. 4.1).

В третьей серии проводилось выщелачивание с повышенной температурой 60–70 °С, при которой обычно осуществляется химическое разложение проб в условиях значительного повышения растворимости большинства элементов. Выщелачивание осуществлялось аналогичными по составу растворами в течение 2-х и 4-х часов. В результате получены осадки весом 4,57 и 5,05 г в случае 2-часовой обработки соответственно 1N HCl и 1N H₂SO₄ (т.е. с потерей веса 8,5 отн. % и прибавлением веса до 1 отн. %) и весом 4,95 г и 5,17 г при 4-часовой обработке (т.е. с потерей 1 отн. % и прибавлением веса 3 отн. %). Полученные данные РФА показали, что при выщелачивании 1N HCl в течение 2-х и 4-х часов в осадке осталось (в отн.%): Pb – 27–37, Мо – 36–32, Cu – 48, W – 55–53, As – 72–70 и Zn – 90–84, а при аналогичном выщелачивании 1N H₂SO₄ – Мо – 36–39, Cu – 43–48, Pb – 77–53, W – 60, As – 79–99 и Zn – 82–79 (табл. 4.1).

Четвертая серия включала автоклавное выщелачивание аналогичными по составу солянокислым и сернокислым раствором при температуре 180 °С в течение 1 часа. При солянокислом выщелачивании пробы весом 2,32 г был получен осадок весом 1,9 г, т.е. потеря 18 отн. % веса, а при сернокислом выщелачивании пробы весом 2,67 г осадок составил 2,45 г, т.е. потеря веса 8 отн. %. По данным РФА, в первом случае в осадке осталось (отн.%): Cu – 10, Pb – 13, Мо – 49, As – 66, W – 71 и Zn – 89, а во втором – Cu – 16, As – 24, Мо – 49, W – 63, Zn – 75 и Pb – 93 (табл. 4.1). В пятой серии было проведено кислотное агитационное выщелачивание в течение 2-х часов при температуре 60–80 °С с добавлением окислителей в раствор с соотношением 100:1. При добавлении окислителей (конц. H₂O₂ и HNO₃) в солянокислый раствор получены осадки соответственно весом 9,29 и 9,42 г, т.е. с потерей веса 6–7 отн. %, а в сернокислом – осадки весом 9,94 и 10,11 г, т.е. практически без потери веса. По данным РФА, при солянокислом выщелачивании в осадке осталось (отн.%): Pb – <30, Мо – 31–25, W – 55–52, As – 60–83, Cu – 62–80 и Zn – 90–82, а при сернокислом выщелачивании: Мо – 22–28, Cu – 38–54, W – 49–60, As – 47–89, Pb – 77–89 и Zn – 83–89 (табл. 4.1).

Шестая серия включала аналогичное кислотное выщелачивание с добавлением окислителей в том же соотношении, но при статическом режиме, в течение 14 суток. В результате были получены осадки при добавлении H_2O_2 в солянокислый раствор весом 8,8 г, а в сернокислый – 9,0 г, т.е. потеря веса составила 12–10 отн. %, а при добавлении HNO_3 в солянокислый раствор – весом 9,9 гр. и в сернокислый раствор – 9,3 г, т.е. потеря веса составила 1 и 7 отн. %. По данным РФА, при солянокислом выщелачивании с добавлением окислителей (H_2O_2 и HNO_3) в осадке оставалось (отн.%): Mo – 31–25, Pb менее 30, W – 55–52, As – 60–83, Cu – 62–80 и Zn – 90–92. При сернокислом выщелачивании с добавлением аналогичных окислителей в осадке оставалось (отн.%): Mo – 22–28, Cu – 38–54, W – 49–60, As – 47–89, Zn – 83–81 и Pb – 77–100 (табл. 4.1).

В седьмой серии был опробован термогидрометаллургический способ переработки отходов. Для этого в пробу весом 10 г добавили 2 г бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) и нагревали 2 часа при температуре 550 °С. После охлаждения вес полученного спека составил 11,55 г, т.е. потеря веса 4 отн. %. Затем кек разделили на две пробы: 7/1 весом 5,54 г и 7/2 – 5,52 г, и выщелачивали активационно пробу 7/1 раствором 1N HCl и 7/2 – 1N H_2SO_4 в течение двух часов при температуре 60–80 °С и. Т: Ж = 1: 10. После фильтрации и просушивания получены осадки пробы 7/1 весом 4,6 г и 7/2 – 4,1 г, т.е. потеря веса составила в них соответственно 17 и 26 отн. %. По данным РФА, при солянокислом выщелачивании кек в осадке осталось (отн.%): Pb менее 30, Cu – 30, As – 32, Mo – 34, W – 70 и Zn – 79, а при сернокислом соответственно: Pb менее 30, Cu и Mo – 28, As – 33, W – 61 и Zn – 66 (табл. 4.1).

Обобщение полученных экспериментальных результатов кислотного выщелачивания отходов флотационного обогащения руд ТВМК позволило сделать ряд предварительных заключений по степени выхода основных микроэлементов в раствор при различных условиях их переработки и с учетом снижения или увеличения веса осадка:

1. Солянокислое выщелачивание проводили в стандартных условиях: раствор 1N HCl при Т:Ж = 1:10.

1.1. Без нагревания раствора (комнатная температура ~20 °С).

1.1.1. Активационная двухчасовая обработка дала переход в раствор менее 15 отн. % W, Mo и Zn (оп. 1/1).

1.1.2. При статическом режиме обработки в течение 14 суток в раствор перешло менее 10 отн. % W и Zn (оп. 2/1).

1.1.3. При стационарном режиме обработки в течение 28 суток в раствор перешло (отн.%): Mo – 75, W и As – 67–66, Pb – 53, Cu – 46 и Zn – 12 (оп. 2/3).

1.2. С нагреванием раствора до 60–80 °C.

1.2.1. Активационная 2-часовая обработка показала переход в раствор (отн.%): Pb – 79, Mo – 67, Cu – 56, W – 49, As – 34 и Zn – 11 (оп. 3/1).

1.2.2. Активационная 4-часовая обработка показала переход в раствор (отн.%): Pb – 67, Mo – 68, Cu – 57, W – 47, As – 30 и Zn – 11 (оп. 3/3).

1.3. При автоклавной обработке в течение 1 часа при температуре 180 °C в раствор перешло (отн.%): Cu – 92, Pb – 89, Mo – 58, As – 44, W – 40 и Zn – 25 (оп. 4/1).

1.4. При активационном 2-часовом выщелачивании спека после термодидрометаллургического способа переработки в раствор перешло (с учетом 18 % уменьшения веса кек) в отн.%: Pb более 80, Cu – 80, As – 74, Mo – 72, W – 41 и Zn – 33 (оп. 7/1)

1.5. С добавлением в раствор окислителей (H₂O₂ и HNO₃).

1.5.1. Активационная 2-часовая обработка с добавлением H₂O₂ и нагреванием до 60–80 °C дала переход в раствор (отн.%): Mo – 71, Pb ~80, W – 49, As – 42, Cu – 44 и Zn – 11 (оп. 5/1).

1.5.2. Активационная 2-часовая обработка с добавлением HNO₃ и нагреванием до 60–80 °C дала переход в раствор (отн.%): Mo – 76, Pb ~80, W – 51, Cu – 25, As – 22 и Zn – 9 (оп. 5/3).

1.5.3. При статическом режиме обработки в течение 14 суток с добавлением H₂O₂ и без нагревания в раствор перешло (отн.%): Mo – 81, Pb ~80, W – 69, As – 67, Cu – 60 и Zn – 29 (оп. 6/1).

1.5.4. При стационарном режиме обработки в течение 14 суток с добавлением HNO₃ и без нагревания в раствор перешло (отн.%): Mo – 78, As – 84, Cu – 72, W – 62, Pb – 60 и Zn – 29 (оп. 6/3).

2. Сернокислородное выщелачивание проводили в стандартных условиях: раствор 1N HNO₃ при T:Ж = 1:10.

2.1. Без нагревания раствора (комнатная температура – 20 °C).

2.1.1. Активационная 2-часовая обработка показала отсутствие в растворе значимых концентраций основных микроэлементов (оп. 1/2).

2.1.2. При статическом режиме обработки в течение 14 суток в раствор перешло (отн.%): Mo – 60, Cu – 42, W и Zn – 26–27 и As – 21 (оп. 2/2).

2.1.3. При стационарном режиме обработки в течение 28 суток в раствор перешло (отн.%): Mo – 72, Cu – 52, W – 43, Zn – 32 (оп. 2/4).

2.2. С нагреванием раствора до 60–80 °С.

2.2.1. Активационная 2-часовая обработка показала переход в раствор (отн.%): Мо – 64, Cu – 57, W – 39, As – 21 и Zn – 18 (оп. 3/2).

2.2.2. Активационная 4-часовая обработка показала переход в раствор (отн.%): Мо – 61, Cu – 52, As – 41, W – 40, Pb – 47 и Zn – 25 (оп. 3/4).

2.3. При автоклавной обработке в течение 1 часа при температуре 180 °С в раствор перешло (отн.%): Cu – 85, As – 78, Мо – 55, W – 42, Zn – 31 и Pb – 14 (оп. 4/2).

2.4. Активационное 2-часовое выщелачивание спека после термогидрометаллургического способа переработки в раствор перешло (с учетом 26 % уменьшения веса кека) в отн.%: Pb более 80, Мо и Cu – 78, As – 75, W – 52 и Zn – 48 (оп. 7/2.)

2.5. С добавлением в раствор окислителей (H₂O₂ и HNO₃).

2.5.1. Активационная 2-часовая обработка с добавлением H₂O₂ и нагреванием до 60–80 °С дала переход в раствор (отн.%): Мо – 78, Cu – 62, As – 53, W – 51, Pb – 23 и Zn – 17 (оп. 5/2).

2.5.2. Активационная 2-часовая обработка с добавлением HNO₃ и нагреванием до 60–80 °С обеспечила переход в раствор (отн.%): Мо – 72, Cu – 46, W – 40, Zn – 19, As – 11 (оп. 5/4).

2.5.3. При статическом режиме обработки в течение 14 суток с добавлением H₂O₂ и без нагревания в раствор перешло (отн.%): Мо – 78, As – 81, Cu – 65, W – 51, Zn – 33 (оп. 6/2).

2.5.4. При статическом режиме обработки в течение 14 суток с добавлением HNO₃ и без нагревания в раствор перешло (отн.%): Мо – 73, As – 62, Cu – 55, W – 54, Zn – 44 (оп. 6/4).

Анализ полученных экспериментальных данных с учетом снижения или увеличения веса полученных осадков показал, что наилучшая степень выщелачивания отходов ТВМК, как и предполагалось, была достигнута путем применения термогидрометаллургического способа их переработки. При первой же экспериментальной его апробации в серноокислый раствор перешло порядка 80 отн. % Мо, Cu, Pb; 75 отн.%As и около 50 отн. % W и Zn (оп. 7/2). Автоклавное кислотное выщелачивание отходов показало значительно меньший выход в раствор Мо и W, но несколько больший для Cu и Pb (рис. 4.1, 4.2).

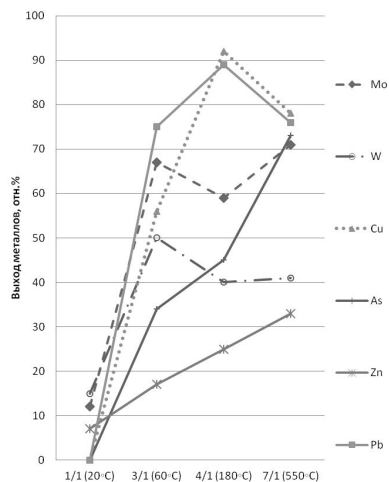


Рис. 4.1. Графики выхода металлов в солянокислый раствор 1N HCl в зависимости от температурных условий при активационной обработке отходов (по экспериментальным данным)

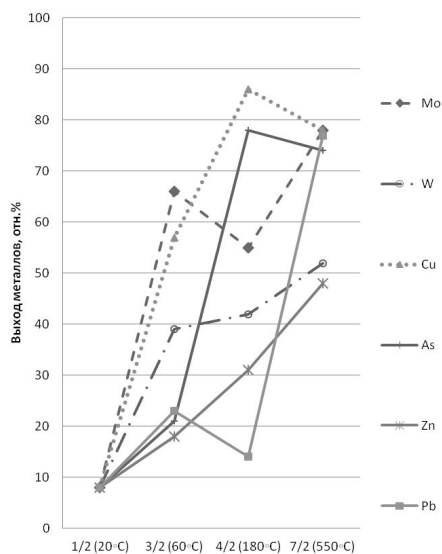


Рис. 4.2. Графики выхода металлов в сернокислый раствор 1N H₂SO₄ в зависимости от температурных условий при активационной обработке отходов (по экспериментальным данным)

Ожидаемым оказалось и увеличение при активационном выщелачивании выхода в раствор основных¹ микроэлементов в результате повышения температуры обработки до 60–80 °С и введения окислителей (рис. 4.3, 4.4). Таким образом, был выявлен способ, позволяющий увеличить до оптимальных величин (отн. %): Мо – 78, Cu – 62, As – 53, W – 51, Pb – 23 выход основных элементов в стандартный сернокислый раствор с добавлением H₂O₂ (оп. 5/2) и Мо – 71, Pb – 84, W – 49, As – 42, Cu – 44 в соответствующий солянокислый раствор (оп. 5/1). Следовательно, получены данные, которые могут служить основанием для создания достаточно экономичной технологии комплексной переработки отходов ТВМК.

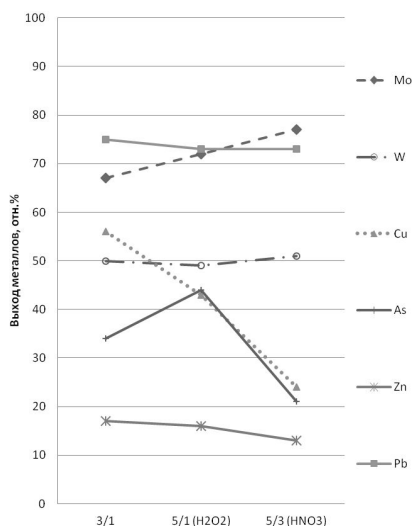


Рис. 4.3. Графики выхода металлов в солянокислый раствор 1N HCl в зависимости от окислительных условий при активационной обработке отходов (по экспериментальным данным)

¹ В качестве основных выделено 6 элементов: Мо, W, Cu, As, Zn и Pb, т.к. концентрация остальных ниже порога определения методом РФА или близка к фоновой и слабо изменяется при кислотном выщелачивании. К последним относятся Ni и Co, приведенные в табл. 4.1, для которых максимальный выход в фильтрат не превышает 30 отн. % во всех проведенных экспериментах.

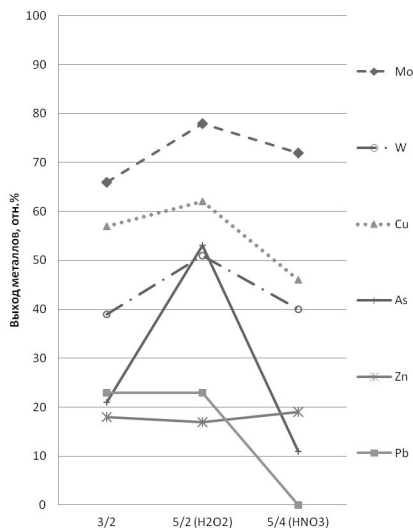


Рис. 4.4. Графики выхода металлов в сернокислый раствор 1N H₂SO₄ в зависимости от окислительных условий при активационной обработке отходов (по экспериментальным данным)

Вместе с тем неожиданными явились данные, полученные по статическому кислотному выщелачиванию отходов в течение 14 и 28 суток. Простое выдерживание проб в стандартном сернокислом растворе в течение 28 суток при комнатной температуре привело к выходу в раствор (отн.%): Mo – 75, W – 67, As – 66 и Cu – 46 (оп. 2/3), а в течение 14 суток при добавлении окислителя (H₂O₂) в сернокислый и сернокислый растворы соответственно (отн.%): Mo – 81–78, As – 67–81, W – 69–51 и Cu – 60–65 (оп. 6/1, 6/2).

Эти серии экспериментов были поставлены в связи с обнаружением высоких аномальных содержаний этих элементов в поверхностных водах защитных озер хвостохранилища № 3 и ручьев, дренирующих рудные карьеры. Основной их задачей являлось определение временного периода появления существенных концентраций основных микроэлементов в кислотных растворах различного типа для выяснения возможности использования этого явления в технологии комплексной переработки отходов. Для этого были проведены 2 серии экспериментов (8 и 9) по определению минимального времени появления оптимальных концентраций основных элементов в кислотных растворах без нагревания.

В результате установлено, что при снижении времени статического выщелачивания от 28 до 1 суток значительно уменьшается со-

держание основных металлов в кислотных фильтратах. Следует констатировать, что значительный выход основных металлов в кислотные фильтраты, полученный при статическом выщелачивании, начинается с 7 суток и достигает максимума при 28 (рис. 4.5, 4.6). Некоторое снижение выхода металлов при 28 суточном выщелачивании, отраженное на представленных графиках, связано с тем, что ранние опыты (2/3 и 2/4) проводились без добавления окислителей в выщелачивающие растворы.

Необходимо отметить наиболее контрастное поведение As, относящегося к первому классу по экологической опасности, выход которого в фильтраты резко повышается с увеличением времени выщелачивания (рис. 4.5, 4.6). Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что статическое кислотное выщелачивание не может быть использовано для технологии переработки хвостов флотационного обогащения ТВМК.

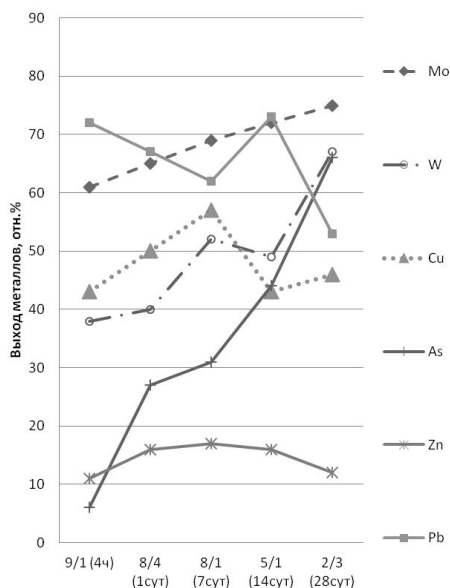


Рис. 4.5. Графики выхода металлов в солянокислый раствор 1N HCl с окислителем (H_2O_2) в зависимости от времени статической обработки отходов (по экспериментальным данным)

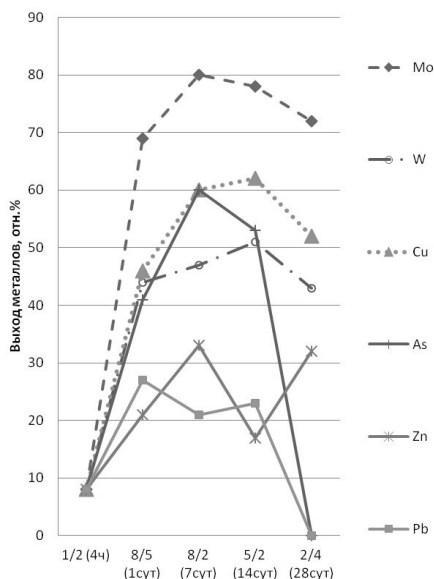


Рис. 4.6. Графики выхода металлов в сернокислый раствор 1N H₂SO₄ с окислителем (H₂O₂) в зависимости от времени статической обработки отходов (по экспериментальным данным)

Вместе с тем выявленный в результате проведенных экспериментов способ активационного кислотного выщелачивания с подогревом раствора и введением окислителя в принципе удовлетворяет требованиям комплексной переработки отходов.

Во-первых, полученный осадок является экологически безопасным, т.к. содержание в нем ряда элементов (Mo, W, As), в десятки раз превышающих ПДК в поверхностных водах защитных озер хвостохранилища № 3 и вытекающих из них ручьев, резко снижается, а оставшаяся их часть находится в форме, не растворимой даже в жестких условиях термогидрометаллургического способа переработки отходов. Во-вторых, высокая степень выщелачивания основных рудных элементов (Mo, W, Cu) позволяет ожидать концентрирование их для промышленного извлечения при многократном использовании кислотного раствора.

Следовательно, выявлен технологически простой и малозатратный способ переработки отходов, который позволяет получать экологически безопасный твердый продукт (осадок), пригодный для использования в строительстве, и рабочий раствор с аномально высоким

содержанием полезных (Mo, W, Cu) и вредных (As и др.) элементов, требующих раздельного извлечения. Уместно при этом заметить, что возможная степень извлечения полезных элементов может быть достаточной для покрытия части затрат на комплексную технологию переработки отходов ТВМК, т.к. предварительная оценка показывает возможное получение порядка первых сотен тонн этих металлов при ежегодной переработке 2,5 млн тонн отходов хвостохранилища № 2.

В следующих сериях продолжены экспериментальные работы, цель которых – адаптация основных параметров данного способа к существующим технологическим нормам, т.е. снижение кислотности растворов, величины Т:Ж и т.д. В 10 серию включены опыты по снижению вдвое концентрации сернокислых растворов и величины соотношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж), а также совместное уменьшение этих параметров. Полученные экспериментальные данные показали, что снижение вдвое концентрации H_2SO_4 до 0,5 N приводит к уменьшению выхода в фильтрат основных элементов (Mo, W, Cu, As) на 25–45 отн. %. Аналогичное снижение величины Т:Ж уменьшает их выход на 18–40 отн. %, а совместное снижение этих параметров – на 34–55 отн. % (табл. 4.1, рис. 4.7). Следовательно, существенное изменение экспериментальных условий кислотности и Т:Ж для сернокислых растворов маловероятно.

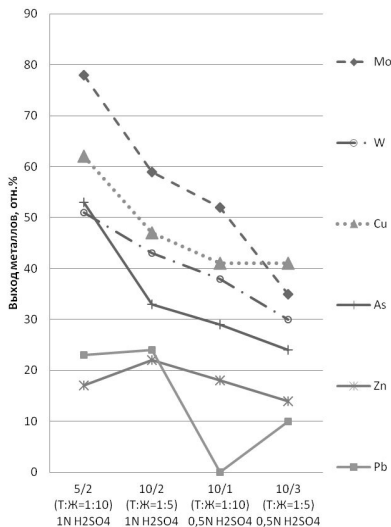


Рис. 4.7. Графики изменения выхода металлов в раствор при изменении вдвое концентрации H_2SO_4 и величины Т:Ж (по экспериментальным данным)

Основные выводы

1. Установлено, что физические (гравитационные и магнитные) методы разделения не могут быть использованы для технологии комплексной переработки отходов. Это обусловлено субмикронными размерами оставшихся в них рудных минералов, которые находятся в тесном сростании с алюмосиликатной матрицей.

2. Проведено экспериментальное изучение соляно- и сернокислотной обработки отходов при разных динамических и температурных режимах, в различных кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условиях, которое позволило выявить оптимальный способ их комплексного выщелачивания.

3. Предложен способ активационного кислотного 2-часового выщелачивания с введением окислителя (H_2O_2) и подогревом раствора до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате которого получают экологически безопасная твердая фаза (осадок) и жидкая фаза (фильтрат). При многократном использовании растворов в фильтрате должны накапливаться полезные (W, Mo, Cu) и вредные (As) элементы, которые необходимо периодически извлекать различными сорбентами, концентрировать и разделять, а затем реализовывать или захоронять.

4.2.2. Эксперименты по кислотному выщелачиванию отходов хвостохранилища № 3

Экспериментальное изучение кислотного выщелачивания отходов хвостохранилища № 3 проводились по двум направлениям: 1) лабораторные опыты по кислотному выщелачиванию отходов из хвостохранилища № 3; 2) укрупненное испытание пробы этих отходов весом 10 кг в аналогичных условиях. Необходимость проведения этих исследований связана с выявлением существенного увеличения степени карбонатности отходов хвостохранилища № 3 по сравнению с хвостохранилищем № 2 при близком уровне концентрации в них рудных и сопутствующих элементов. Следует при этом заметить, что карбонатность лежалых отходов ТВМК специально не изучалась, т.к. существовало представление о незначительном отличии ее величины в различных типах хвостов и хвостохранилищ в целом. Поэтому для лабораторных опытов в 2015 году была выбрана проба отходов из хвостохранилища № 2 (главным образом в связи с более высоким содержанием рудных элементов).

Различие в степени карбонатности было первично зафиксировано ещё в начале 2016 года, прежде всего, по наличию активного выде-

ления CO_2 при проведении лабораторных опытов по кислотному выщелачиванию малых навесок (10 г) из пробы отходов хвостохранилища № 3 весом 60 кг, взятой в конце 2015 года специально для проведения укрупненного испытания. Несколько серий (№№ 11–15) лабораторных опытов по кислотному выщелачиванию этой пробы отходов в определенных ранее оптимальных условиях показали значительно худшие результаты, т.е. понижение почти вдвое выхода в рабочий раствор Mo, W и As. Изменение кислотности и степени окисления выщелачивающего раствора не дали ощутимых результатов.

Проведенное в связи с этим изучение архивных материалов ТВМК позволило выяснить причины существенного увеличения карбонатности лежалых отходов хвостохранилища № 3, которое обусловлено двумя независимыми факторами. Во-первых, в шестидесятые годы прошлого века, т.е. к началу заполнения хвостохранилища № 3, произошло значительное изменение состава добываемых W-Mo руд, которое заключалось в смене типа рудовмещающих пород от малокарбонатных роговиков эндоконтактных скарновых зон, обрабатываемых штольнями, к мраморам экзоконтактных зон, вскрываемых открытыми карьерами. Во-вторых, к этому же времени относится применение метода Н.С. Петрова в процессе флотационного обогащения руд, который включал добавление в руду порядка 10 кг/т соды и пропарку её жидким стеклом (8,2 кг/т) при температуре 80 °С в течение 1 часа. В совокупности это привело к повышению степени карбонатности отходов хвостохранилища № 3 до 15 % и более, о чем свидетельствуют данные рентгено-спектрального анализа (РСА, ВИМС), показывающие повышение в них содержания CaO в 1,5 раза и величины ППП (потери при прокаливании) почти в 3 раза по сравнению с пробами из хвостохранилища № 2. В результате исследований было установлено наличие и причины существенного повышения карбонатности лежалых отходов хвостохранилища № 3, которые не позволяют использовать разработанный метод кислотного выщелачивания для их утилизации.

Серия № 11 включала кислотное выщелачивание пробы из хвостохранилища № 3 растворами HCl и H_2SO_4 при различных отношениях твердой и жидкой фаз (Т:Ж), результаты которых сведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Содержание основных элементов в исходной пробе и в осадках
после сернокислотного выщелачивания
отходов хвостохранилища № 3 по данным РФА ИГЕМ РАН

Номер пробы	Номер опыта	Содержание элемента, мг/кг / концентрация элемента, отн. %					
		Mo	W	Cu	As	Zn	Pb
Исходная проба		159	382	71	171	272	40
71	11/1	94/50	342/77	51/60	112/58	245/78	16/34
73	11/3	148/78	376/84	78/93	189/100	252/79	34/78
74	11/4	73/47	282/76	45/65	114/68	202/77	32/88
75	11/5	88/57	298/80	45/65	126/76	210/80	41/100
76	11/6	101/67	299/80	53/76	221/>100	217/84	38/95
79	13/3	79/58	238/62	29/37	107/57	209/70	32/73
80	13/4	83/57	273/78	41/63	180/>100	217/88	45/>100
82	15/2	76/42	293/74	34/46	92/58	189/68	28/70
83	15/4	110/68	259/66	48/65	164/96	211/76	35/87

Основные выводы

1. Процесс кислотного выщелачивания пробы отходов хвостохранилища № 3 сопровождался интенсивным газовыделением (CO_2), которое обусловлено значительным повышением карбонатности (до 15 отн.%) лежалых отходов хвостохранилища № 3.

2. При соляно- и сернокислом выщелачивании пробы отходов хвостохранилища № 3 в стандартных условиях (пробы № 71 и 74) получен существенно меньший (на 30–50 %) выход основных элементов в фильтраты по сравнению с аналогичным выщелачиванием отходов из хранилища № 2 (табл. 4.1, 4.2).

3. Уменьшение величины Т:Ж резко снижает выход в рабочий раствор основных элементов при солянокислотном выщелачивании (проба № 72) и существенно меньше влияет на сернокислотное выщелачивание (пробы № 75 и 76).

Таблица 4.3

Содержание макро- и микроэлементов в исходной пробе, осадках и растворах, полученных в опытах серии 13 поэтапного сернокислотного выщелачивания из хвостохранилища №3 по данным ICP MS, выполненных в лабораториях ИГЕМ РАН и АСИЦ ИПТМ РАН*

Номера и характеристика пробы, поправочный коэффициент (ПК)	Содержание элементов в осадке мкг/г и в растворе мкг/л											
	Fe		Mn		Mo		W		Cu		Zn	
	ИГЕМ	ИПТМ	ИГЕМ	ИПТМ	ИГЕМ	ИПТМ	ИГЕМ	ИПТМ	ИГЕМ	ИПТМ	ИГЕМ	ИПТМ
№ 69 исходная, ПК 0,74	н.д.	63.200 46.800	4.390 3.250	4.200 3.100	185 137	201 147	491 363	600 433	91 67	359 265	409 297	40 36
№ 80 осадок после декантонизации, ПК 0,83	н.д.	45.207 37.500 80**	3.170 2.530 81	3.000 2.520 81	147 122 89	148 123 84	352 293 80	393 326 74	56 45 69	239 240 92	297 247 83	28 23 79
№ 79 осадок после отмывки, ПК 0,74	н.д.	н.д.	850 630	2570 н.д.	57 42	н.д.	119 88	н.д.	18 13	182 135	н.д.	11 8
13/4, раствор после декантонизации ПК 3,0	н.д.	296000 888000	41.000 123.000	42.100 126.000	1.780 5.340	2.220 6.660	0.407 1.230	0.440 1.320	2.650 7.950	3.030 9.090	5.510 16.530	0.220 0.660
13/2, раствор после выщелачивания ПК 1,25	н.д.	536000 670000	49.600 62.000	48.900 61.100	6.032 7.540	8.190 10.240	1.928 2.410	2.210 2.760	3.430 4.290	4.050 5.060	8.120 10.150	0.730 0.910
13/3, раствор после отмывки ПК 2,0	н.д.	399000 618000	22.400 44.600	21.400 42.800	0.711 1.422	0.610 1.620	0.430 0.860	0.480 0.960	1.500 3.000	1.610 3.220	3.250 6.500	0.320 0.640
№ 69 содержание по данным РФА	43.400		3.300		162		395		74		276	
											40	
											35	

* Аналитический сертификационный испытательный центр Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

** Содержание элемента в осадке, отн. %

В Серии № 13 для достижения оптимального уровня извлечения основных элементов было проведено 3-этапное кислотное выщелачивание пробы отходов хвостохранилища № 3, которое включало:

I этап – декарбонатизация путем добавления 1N раствора H_2SO_4 с Т:Ж=1:2 без нагревания, которая сопровождается интенсивным выделением CO_2 ;

II этап – собственно кислотное выщелачивание основных элементов путем обработки полученной пульпы дополнительным объемом 1N H_2SO_4 с добавлением H_2O_2 в качестве окислителя;

III этап – отмывка кислотного осадка 3-кратным объемом технической воды с получением экологически безопасного продукта, пригодного для практического использования, в частности, для приготовления строительных материалов.

Аналитические данные по этой серии опытов приведены в табл. 4.2 и 4.3.

Основные заключения по результатам опытов серии 13

Необходимо подчеркнуть, что эти опыты сопровождались анализом более широкого набора элементов как в осадках, так и в растворах, проведенным прецизионным методом ICP MS в двух лабораториях (табл. 4.3). Это отличает серию № 13 от предыдущих экспериментов, в которых определялся только основной набор элементов в осадках методом РФА. Следует отметить, что результаты анализов проб лабораториями ИГЕМ РАН и АСИЦ ИПТМ РАН не всегда согласуются между собой. Так, относительно большее соответствие наблюдается для осадков, в которых содержание основных определяемых элементов на 1–15 отн. % ниже в анализах лаборатории ИГЕМ по сравнению с ИПТМ, а для растворов это различие увеличивается до 8–48 отн. % (табл. 4.3). Наибольшие их величины отмечены для Cu – 44 отн. % и Zn – 48 отн. %, а для W и Mo характерны значительно меньшие значения – 13 отн. % и 26 отн. %. Исключение составляют Pb и Mn, для которых имеется наибольшая степень соответствия концентраций, определяемых в этих лабораториях, как в осадках, так и в растворах. При этом относительно меньшее отличие величин концентрации Pb и Mn установлено наоборот в растворах – соответственно от 5 до 14 отн. % и от 1 до 5 отн. %, по сравнению с осадками – от 11 до 19 отн. % и от 4 до 7 отн. % (табл. 4.3).

Следует также отметить, что проведенная расчетная оценка степени выщелачивания элементов по содержаниям в растворах показала совпадение их с аналогичными величинами, вычисленными по разнице концентрации в осадках для большинства элементов. Исключение составляет W, для которого эта величина резко снижается с 25 отн. % до 12 отн. %. Наиболее вероятно, что подобное снижение выхода W в раствор связано с осаждением его на стенках стеклянных колб в период длительного хранения при комнатной температуре до проведения анализа.

Обращает на себя внимание значительное различие в содержаниях основных элементов в осадках, которые определялись методом РФА и ICP MS. Расхождение этих определений изменяется в целом от первых до 300 отн. % и достигает максимальных величин для W и Pb (табл. 4.2 и 4.3).

В результате анализа полученных данных можно сделать ряд частных выводов:

- трехэтапное серноокислотное выщелачивание лежалых отходов хвостохранилища № 3 позволяет перевести в рабочий раствор 20–40 отн. % от суммарного количества основного набора элементов – Mo, W, Cu (табл. 4.2);

- доминирующим элементом в рабочем растворе является Fe с содержанием 670 мг/л, затем следует Mn с более низкой концентрацией около 62 мг/л, а еще на порядок меньшее содержание от 1,5 до 10 мг/л имеют остальные элементы (табл. 4.3);

- учитывая высокую кислотность (pH – 0,64) и низкую минерализацию рабочего раствора (5–6 г/л), возможно неоднократное использование его в качестве оборотного;

- отмывочный раствор с pH = 2,2 также можно использовать в качестве оборотного после дополнительного подкисления.

Серия 15 включала опыты с использованием рабочего раствора серноокислотного **выщелачивания в качестве оборотного. Полученные данные показали, что использование** рабочего раствора в качестве оборотного принципиально возможно, т.к. при этом наблюдается значительный выход порядка 35 отн. % основных элементов – пробы № 82 и 83 (табл. 4.2).

Таблица 4.4

**Результаты укрупненного испытания сернокислого способа
выщелачивания лежалых отходов хвостохранилища № 3**

Номер пробы	Характеристика пробы	Содержание элементов в осадке г/т и в растворе мкг/л										
		W	Mo	Cu	Zn	Pb	As	Sb	Tl	Bi	Cd	Ni
87	Осадок после промывания	289 (284)	70 (97)	28 (34)	303 (192)	37 (30)	44 (163)	1.85	0.5	11	0.32	21 (36)
69	Исходная проба	444 (395)	149 (162)	67 (74)	303 (276)	36 (40)	44 (158)	2.89	0.89	20	1.41	35 (35)
18/1	Рабочий раствор после выщелачивания	844	4716	7923	20465	1218	2371	15.6	20.4	87	153	1465
18/2	Промывочный раствор	7	12	1423	5773	36	4	0.9	2.5	0.4	40	580
Выход элементов в рабочий раствор отн. %		35 (28)	53 (40)	58 (54)	0 (30)	0 (25)	0 (0)	36	44	45	77	40 (0)
Выход элементов по данным оп. 13		(38)	(50)	(63)	(30)	(27)	(43)					-

Примечание. Содержание элементов по данным ICP MS ИПТМ РАН (в скобках приведены данные РФА ИГЕМ РАН)

Проведение укрупненного испытания по сернокислотному выщелачиванию пробы лежалых отходов из хранилища № 3 ТВМК

Испытание проводилось в лаборатории РХТУ им. Д.И. Менделеева на установке, включающей:

1) реактор из полипропилена V-60 л; 2) механическую мешалку из полипропилена; 3) лабораторный термостат марки VEBMLWPRUFGERATEWERK-8; 4) внешние трубчатые теплообменники (резиновые шланги диаметр 1 см, общая длина 6 м); 5) переносной рН-метр HANNAINSTR.

1-я стадия – декарбонатизация путем 2-часовой активационной обработки смеси из 10 кг отходов и 20 л $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ при температуре 50 °С. При перемешивании наблюдалось выделение газов. Конечное значение рН – 1,5.

2-я стадия – выщелачивание, проводимое добавлением в пульпу, полученную после декарбонатизации, 20 л $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ и 0,25 л 37 % H_2O_2 . Время активационной обработки – 3 часа при температуре 60 °С. Конечное значение рН – 1,9.

3-я стадия – отстаивание и декантация после выщелачивания. Время отстаивания – 26 часов, температура – 24 °С.

В результате декантирования получен верхний слив – 22 л и нижний слив – 19 л. Верхний слив оказался мутным и не осветлялся при фильтровании через бумажный фильтр «Синяя лента», что обусловлено наличием геля кремнезема. Из верхнего слива взята проба рабочего раствора, а остаток хранится в 2-х полиэтиленовых канистрах объемом 20 л. Оставлен в реакторе для промывки, значение рН пульпы – 1,9.

4-я стадия – промывка нижнего слива путем добавления 30 л водопроводной воды и часового перемешивания при температуре 20 °С, конечное значение рН – 3,9.

5-я стадия – отстаивание и декантация после промывки осадка. Время отстаивания 20 часов при температуре 24 °С, значение рН пульпы – 3,9.

В результате декантации получен верхний слив – 30 л и нижний слив – 19 л. Раствор непрозрачен. Осадок проходит через бумажный фильтр «синяя лента». Из верхнего слива взята проба промывочного раствора. Нижний слив направлен в сушильный шкаф. Температура сушки – 65 °С, время сушки – 5 часов. Осадок остался влажным и доведен до воздушно сухого состояния при температуре 24 °С за 48 часов. Масса осадка – 9,8 кг. Взята проба осадка после промывки. Осадок хранится в полиэтиленовой герметичной таре.

Главной целью укрупненного испытания служила корректировка результатов многочисленных лабораторных опытов, проведенных с малыми навесками (10 г), при увеличении веса испытуемой пробы отходов до 10 кг, т.е. в 1000 раз. Это важно для получения достоверных исходных данных, необходимых при проектировании пилотной установки с производительностью несколько тонн в сутки для последующего полупромышленного испытания проектируемой технологии. Кроме того, второй, не менее важной задачей, являлось получение необходимого объема рабочего раствора для первоочередных опытов по извлечению основных элементов на различных типах сорбентов.

Рассмотрение полученных аналитических данных, сведенных в табл. 4.4, показало расхождение результатов определения содержания основных элементов методом ICP MS и РФА. При этом различие в содержании для большинства элементов составляет 20–30 % и только для As превышает 300 %, что может быть связано с техническими сложностями определения его методом ICP MS. Анализ полученных данных показал, что выход элементов в рабочий раствор (отн.%) составил для: W – 35 (28), Mo – 53 (40), Cu – 58 (54), Zn – 30 (0), Pb – 25 (0), и As – 0 (0), в скобках определения РФА. Однако эти данные по анализу ряда элементов в осадках находятся в противоречии с определениями их в растворах (табл. 4.4), по крайней мере, для As с нулевым выходом

в раствор, показывающим значительную концентрацию его в растворе (2371 мкг/л).

Следует отметить, что первые лабораторные опыты показали принципиальную возможность использования содового выщелачивания для извлечения основных элементов из отходов хвостохранилища № 3.

4.2.3. Сорбционные способы раздельного извлечения полезных и токсичных элементов из растворов

В то время как наблюдается полное отсутствие публикаций, посвященных кислотному выщелачиванию скарновых W-Мо руд и их отходов, по процессам сорбционного извлечения W и Мо из различных растворов имеется достаточно большой объем литературы [36, 37, 39]. Так, на основе экспериментальных расчетных данных разработан способ интенсификации сорбции W и Мо в 6-валентной форме на анионите АМ-26 путем поддержания постоянной величины pH в процессе сорбции [39]. При этом наиболее благоприятные условия совместной их сорбции соответствовали значениям $\text{pH} = 1\text{--}2$, которые характерны для рабочих растворов сернокислотного выщелачивания отходов ТВМК. В результате изучения зависимостей кинетических и равновесных параметров сорбции анионов W (VI) и Мо (VI) из водных растворов от исходной концентрации, величины pH и предварительной обработки сорбента установлены возможности их извлечения из водных растворов на анионите марки АМ-26 [36, 37, 39].

Академиком Б.Н. Ласкориным с сотрудниками ВНИИХТ была разработана и реализована технология кислотного выщелачивания молибдена из алюмосиликатных руд ТВМК с содержанием 0,05–0,48 % Мо с последующим сорбционным его извлечением. В качестве сорбентов были использованы винилпиридиновые аниониты (ВП и ВП-1), обладающие сорбционной емкостью Мо до 500 кг/т сорбента при $\text{pH} = 1,2\text{--}1,5$. Сорбционное извлечение молибдена производилось из плотных пульп в 6–8 последовательно работающих аппаратах с пневматическим перемешиванием и аэролифтной подачей смолы и пульпы. Десорбция молибдена со смолы осуществлялась аммиачно-сульфатными (5 % $\text{NH}_4\text{OH} + 10\text{ } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) растворами. Элюаты с концентрацией 40–50 г/л Мо направлялись непосредственно на получение парамолибдата аммония (ПМА), а более бедные элюаты концентрировались методом сорбции на активированном угле с десорбцией растворами аммиака.

Следовательно, можно констатировать наличие данных по основным параметрам сорбционного извлечения Мо и W из различных растворов, в частности, кислотного выщелачивания из бедных руд и их отходов, полученных как в лабораторных, так и в производственных

условиях. Вместе с тем, как уже подчеркивалось, отсутствуют сведения по особенностям (степени и последовательности) извлечения комплекса металлов и металлоидов из полиэлементных растворов кислотного выщелачивания отходов ТВМК на различных сорбентах. Это имеет принципиально важное значение для разработки технологии комплексной утилизации отходов, т.к. определяет особенности этого этапа их переработки. Однако проводимые лабораторные исследования могут выявить лишь степень соответствия растворов сорбции основных элементов полученным ранее на различных анионитах при оптимальных значениях pH растворов. Основные аспекты этого вопроса могут быть решены только на последующих этапах работы, при изучении данных пилотной установки и составлении НИОКР.

ГЛАВА 5. КОНЦЕПЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ЛЕЖАЛЫХ ОТХОДОВ ХВОСТОХРАНИЛИЩА № 2 ТВМК

Предлагаемая концепция утилизации лежалых отходов создана на основе материалов из двух основных источников:

во-первых, данные изучения минерально-геохимического состава отходов и экспериментального исследования по кислотному выщелачиванию и сорбционному извлечению различных элементов из рабочих растворов, позволяющие рассматривать хвостохранилище № 2 (26 млн тонн отходов) в качестве техногенного месторождения бедных, забалансовых руд со средним содержанием вольфрама 0,049 % и молибдена 0,013 %, т.е. с запасами порядка 14 тыс. тонн W и 4 тыс. тонн Mo, которые технически подготовлены для непосредственной технологической переработки;

во-вторых, аналитический обзор различных материалов по технологии основных процессов переработки подобных бедных руд и отходов их флотационного обогащения как промышленных, так и экспериментальных. Для этого были использованы следующие материалы и информация:

а) материалы Б.Н. Ласкорина с сотрудниками ВНИИХТ по разработке и реализации извлечения молибдена из руд с содержанием 0,05–0,4 % Mo по схеме, которая включает:

- выщелачивание серной кислотой при температуре 80 °C и Т:Ж = 1:1;
- сорбционное извлечение молибдена на анионит ВП-1 при pH = 1,2–1,5 из плотных пульп в 6–8 последовательных аппаратах с пневматическим перемешиванием;
- десорбция молибдена со смолы аммиачно-сульфатным раствором с получением парамолибдата аммония (ПМА);

б) материалы фирмы «Кляймекс» по технологии извлечения молибдена из хвостов флотации (0,2–0,35 % Mo), которая предусматривает:

- выщелачивание молибдена серной кислотой и окисление сернистым газом (SO_2) при температуре 60 °C и Т:Ж = 1:1,5;
- сорбцию на активированный уголь с извлечением 88 % Mo;
- десорбцию молибдена аммиаком с воздухом;
- очистку молибдена от фосфора и мышьяка магнием;

в) материалы завода «Металлург» (г. Скопино), работавшего по технологии ВНИИХТ и выпускавшего следующую продукцию – парамолибдат аммония (ПМА 88 % MoO_3), паравольфрамат аммония и оксид (WO_3), карбонат меди, перренат аммония (Re) и удобрения; технологическая схема включает кислотное выщелачивание бедных W-Mo

концентратов, сорбцию металлов из пульпы, десорбцию их аммиачным раствором и очистку раствора от мышьяка, серы, фосфора и других примесей;

г) кандидатские диссертации Гачиева З.А. и Гетоевой Е.Ю. (СКГТУ) по интенсификации процессов сорбционного извлечения ионов молибдена и вольфрама на смолы АМ-26 и АПМ из водных растворов сложного состава, в том числе из сточных вод;

д) патентные материалы Александрова П.В. и ряда других авторов по аналогичным способам кислотного выщелачивания и сорбционного извлечения молибдена и вольфрама из различных руд и концентратов.

5.1. Концепция технологии комплексной утилизации

В результате совместного анализа этих материалов была разработана технология комплексной утилизации лежалых отходов хвостохранилища № 2 с производительностью 2,5 млн т/год, которая состоит из трех основных блоков: 1) гидродобычи; 2) гидрометаллургического завода (ГМЗ); 3) промышленной площадки получения готовой продукции (рис. 5.1). В первом блоке производится гидродобыча отходов из хвостохранилища 2 при помощи земснаряда и доставка их по пульпопроводам на ГМЗ для кислотного выщелачивания комплекса основных элементов и сорбционного их извлечения из рабочих растворов и/или пульп. Принципиальная структура и технологическая схема ГМЗ включает следующие основные операции (рис. 5.1, 5.2):

1) сгущение пульпы до соотношения Т:Ж = 1:1;

2) декарбонатизация путем добавления в пульпу серной кислоты и доведения pH до 1,8–2,5;

3) выщелачивание пульпы с помощью серной кислоты с добавлением кислорода при температуре 65 °С в течение 2-х часов для выделения W, Mo и др. элементов в рабочий раствор;

4) охлажденная до 40 °С пульпа с pH = 1,2–1,5 и Т:Ж = 1:1,5 направляется на сорбцию Mo и Cu. Для получения насыщенного сорбента требуется время сорбции 6 часов и количество стадий – 8. Насыщенный сорбент отправляется в цех для десорбции и получения готовой продукции;

5) после корректировки величины pH из оставшейся пульпы производится сорбция W. Для получения насыщенного сорбента также необходима обработка в течение 6 часов при 8 стадиях;

6) для извлечения Mo применяется анионит винилпиридиновой смолы ВП-1п или сорбент фирмы Пьюролайт при pH = 1,2–1,5, а для W – старые аниониты ВП-14к и АМ-26 или сорбенты Пьюролайт-170

(172) при $pH = 2,5$. Для перевода в сульфатную форму сорбенты предварительно обрабатываются 5 % раствором серной кислоты. Необходимое время контакта сорбента с рабочим раствором для достижения емкости 30–40 кг/т сухого веса сорбента составляет 12 часов;

7) хвостовая пульпа после сорбции нейтрализуется путем известкования и поступает в новое хвостохранилище (рис. 5.1).

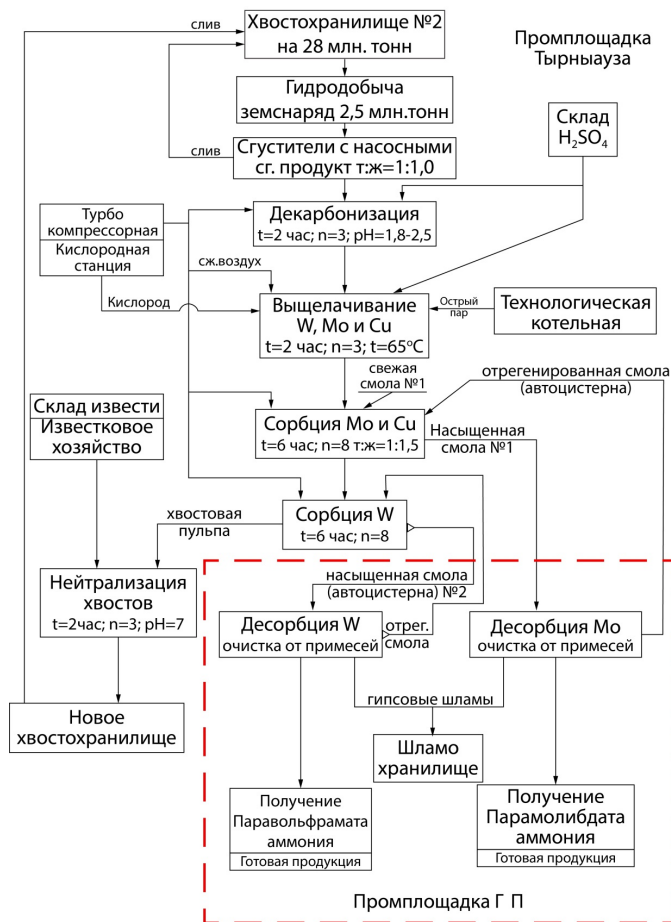


Рис. 5.1. Технологическая блок-схема

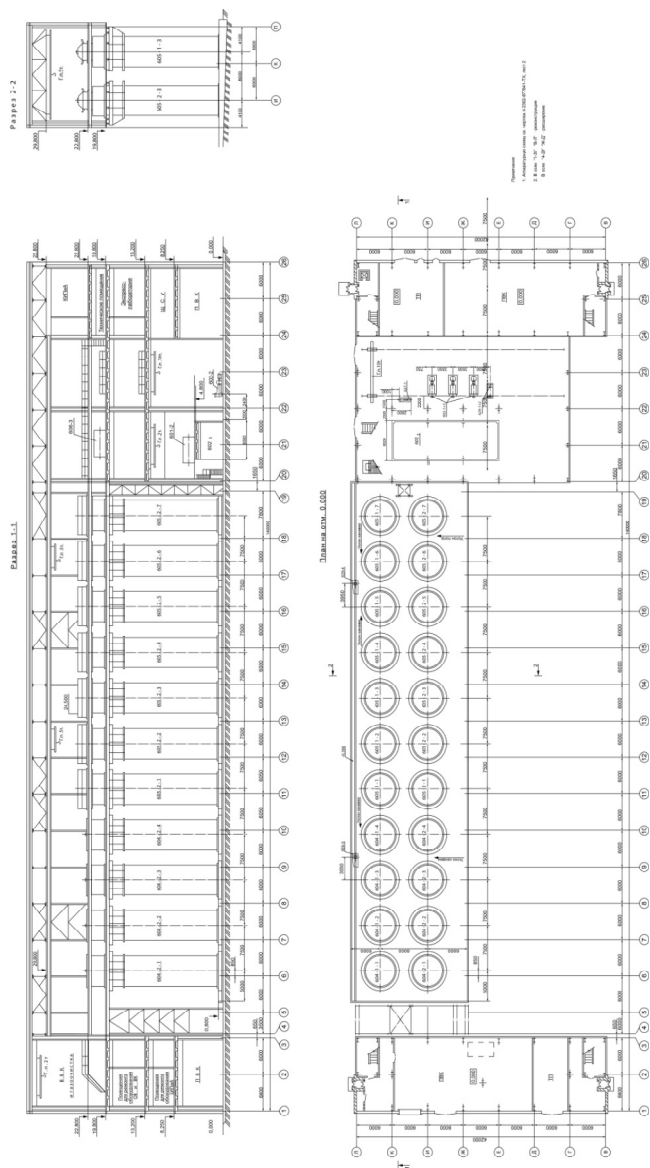


Рис. 5.2. Принципиальная структура предполагаемого гидрометаллургического завода (ГМЗ)

Насыщенные сорбенты, учитывая экологическую вредность их переработки и малый объем, предполагается вывозить из Тырныаузского района и обрабатывать их с получением готовой продукции на отдельной промплощадке, например, на территории г. Нальчика. В качестве основной коммерчески реализуемой продукции предполагается выпускать парамолибдат аммония, паравольфраматы, карбонат меди и т.д. Сорбенты после десорбции предполагается возвращать обратно на ГМЗ.

Десорбция молибдена производится после водной промывки насыщенной смолы от песков, шламов и маточника, после чего анионит поступает на десорбцию в колонну с пневмогидравлической разгрузкой. Скорость пропускания регенерирующего 7 % раствора аммиака и анионита поддерживается таким образом, чтобы обеспечить продолжительность их контакта в аппарате в течение 4–6 часов и получить остаточную емкость сорбента 2–5 кг/т. Полученный товарный регенерат с содержанием молибдена не менее 60 г/л поступает на очистку от мышьяка. Осаждение примесей производится нитратом магния без нагревания. После выделения примесей раствор фильтруют и направляют на осаждение полимолибдатов. Осадок отправляют на утилизацию с получением медного продукта и аммиачных удобрений.

Осаждение полимолибдатов проводят нейтрализацией раствора серной кислоты до pH 2,5 без нагревания. Выпавшие кристаллы полимолибдата после отделения от маточного раствора поступают на перекристаллизацию. Парамолибдат аммония (ПМА) получают путем растворения полимолибдатов аммония в слабо аммиачном растворе при температуре 70 °С с последующим охлаждением до 20–25 °С. Выпавшие кристаллы ПМА промывают в небольшом количестве воды (0,4 м³/т парамолибдата) и подсушивают на воздухе. Полученный парамолибдат аммония по химическому составу полностью соответствует ГОСТу. Десорбция вольфрама осуществляется по цепочке, аналогичной молибденовой, с получением паравольфрамата аммония.

Технологическим аналогом предлагаемого производства является завод «Металлург» в г. Скопино Рязанской области, который выпускает перечисленную выше готовую продукцию. Для предлагаемой технологии комплексной утилизации отходов хвостохранилища 2 ТВМК принимается сквозное извлечение металлов в готовую продукцию от исходного сырья: Мо в парамолибдат аммония и Cu в карбонат меди – 70 %, W в паравольфраматы – 50 %. Мышьяк и другие экологически опасные элементы, выделенные в результаты десорбции насыщенных по Мо и W сорбентов, подлежат отдельному захоронению.

5.2. Предварительная технико-экономическая оценка рентабельности проектируемой технологии

Для весьма предварительной оценки возможной рентабельности оптимального варианта комплексной утилизации 26 млн тонн отходов хвостохранилища № 2 ТВМК были проведены укрупненные расчеты основных производственных затрат по аналогии с известными промышленными предприятиями с возможным учетом местных условий, вероятного объема полученной полезной продукции и ее рыночной стоимости. Следовательно, эти расчеты включают, с одной стороны, сметную стоимость строительства (инвестиции), калькуляцию расходов (себестоимость) на утилизацию 2,5 млн тонн отходов в год и основных сопутствующих затрат, а с другой стороны, возможные объемы получаемых продуктов (паравольфрама, парамолбдата и карбоната меди) и их рыночную стоимость. Баланс этих показателей отражает ожидаемую экономическую рентабельность проектируемого комбината.

В сметной стоимости расчеты производились:

по технологическому, энерго-теплотехническому и добычному оборудованию – прямым счетом (на 10.04.16);

по СМР – прямым счетом (Главный корпус), а в основном – по аналогии (Урановые заводы, завод Металлург Рязанской обл.);

при нахождении цеха ГП на промплощадке ГМЗ (Тырныауз) сметная стоимость строительства уменьшится на 15.0 %;

затраты на охрану окружающей среды включены в каждую главу сметы;

затраты на экологию всего района и очистку рек и ручьев от цветных металлов и других элементов не включены;

расходы на проектно-исследовательские работы;

подтверждение содержания металлов в исходном сырье взятием геологических проб; взятие крупнотоннажных проб для параллельных исследований с получением ГП (порошка) – 6.0 млн руб.;

Разработка технологического регламента для ТЭО инвестиций – 9.0 млн руб.;

ТЭО-инвестиций в полном объеме, включая экологию всего объекта – 40.0 млн руб.;

рабочий проект и конструкторская документация – 65.0 млн руб.

Таблица 5.1

**Инвестиции в строительство предприятия по утилизации
лежалых хвостов мощностью 2.5 млн т/год**

№	Наименование	Стоимость в млн руб. (при 65 руб./\$)
1	Подготовка пром.площадки под строительство ГМЗ Реконструкция и строительство внутренних автодорог	СМР – 90.0
2	Реконструкция и подключение к ВЭЛ. Строительство ЛЭП, подстанций, подключение к газопроводу	СМР – 60.0 Оборудование – 45.0
3	Добыча хвостов и перекачка их на ГМЗ. Земснаряды, бульдозеры, сгустителя, насосные станции, пульпопроводы с эстакадами	СМР – 210.0 Оборудование с трубопроводом – 230.0
4	Главный корпус (цех выщелачивания и сорбции) Пачуки выщелачивания, сорбции, барабан, грохота насосы, емкости, сорбент, вспомогательные службы	СМР – 390.0 Оборудование – 560.0 Сорбент – 100.0
5	Турбокомпрессорная. Кислородная станция с вспомогательным оборудованием	СМР – 110.0 Оборудование – 190.0
6	Блочная паровая котельная на 14.0 МВт	СМР – 45.0 Оборудование – 85.0
7	Известковое хозяйство. Склад кислоты, реагентов, материалов	СМР – 65.0 Оборудование – 40.0
8	Гаражное хозяйство, склады ГСМ, автоцистерны, самосвалы, транспортные машины и т.п.	СМР – 60.0 Оборудование – 110.0
9	РММ, АБК, МТБ, поездепо и т.п.	СМР – 75.0 Оборудование – 40.0
10	Новое хвостохранилище, хвостовой пульпопровод (на первые 5 лет)	СМР – 80.0 Оборудование – 40.0
11	Прирельсовая база	СМР – 80.0 Оборудование – 30.0
12	Промплощадка ЦРХА готовой продукции с шламоохранилищем, с вспомогательными службами (местонахождение не выбрано)	СМР – 320.0 Оборудование – 250.0
13	Непредвиденные расходы 6.0 %	СМР – 95.0 Оборудование – 103.0
	Итого:	СМР – 1680.0 Оборудование – 1823.0
	ВСЕГО:	35 030 млн руб или ~ 54.0 млн \$

5.2.1. Расходы реагентов и материалов (65.0 руб./\$)

Таблица 5.2

Калькуляция расходов (себестоимость) утилизация
2.5 млн т/год лежащих хвостов хвостохранилища № 2

№ пп.	Наименование	Ед. изм.	Расход на 1 т	Кол-во тыс.т.	Цена тыс. руб/т.	Стоимость (млн руб)
1	Серная кислота 92 %, моногидрат	тонн	0.06	150.0	1.8	270.0
2	Сорбенты № 1, № 2	грамм	20.0	(50.0 т.)	650.0	32.5
3	Раствор аммиака 25.0 %	тонн	–	5.0	10.3	51.5
4	Комовая известь 80.0 %	тонн	–	30.0	2.5	75.0
5	Нитрат магния	тонн	–	(90.0 т.)	100.0	9.0
6	Другие материалы и реагенты					Σ 50.0
7	ИТОГО					488.0 ~7.5 млн \$

5.2.2. Технологическое тепло

№ пп.	Наименование	Ед. изм.	Расход на 1 т	Кол-во Гкал	Цена тыс.руб/Гкал.	Стоимость (млн руб)
1	Условное топливо для паровой котельни (14.0 МВт)	Гкал	0.052	130.0	1640.0	214.0 (3.3 млн \$)

5.2.3. Электроэнергия

№ пп.	Наименование	МВт (установ)	МВт (рабоч)	млн квт.час	квт/час	
1	Добыча, насосные станции при сгустителях и промежуточных	5.2	2.2	–		
2	Главный корпус с вспомогательными службами	2.4	1.1	–		
3	Турбокомпрессорная с кислородной станцией	3.0	1.8	–		
4	Котельная, известковое хозяйство, гаражное хозяйство, АБК, РМН, прирельсовая база и т.д.	2.8	1.1	–		
5	Цех ГП	3.4	1.6	–		
	Итого:	16.8	7.8	64.0	2.4 3	156.0 (24 млн\$)

5.2.4. Топливо

№ пп.	Наименование	Ед. изм.	Кол-во тыс. т.	Цена тыс.руб/т.	Стоимость (млн руб)
1	Топливо для добычи, автоперевозок реагентов, ГП-сорбентов, материалов и т.п.	Условное топливо	1500.0 тыс. литр.	–	52.0 (0.8 млн \$)

5.2.5. Содержание персонала (с фондом оплаты и пенсионным фондом):

№ пп.	Наименование	Кол-во	Стоимость (млн руб)
1	Списочный состав ГМЗ	310 чел	134.0
2	Списочный состав Г.П.	150 чел.	65.0
	Итого:	460 чел	199.0 (3.1 млн \$)

Общехозяйственные, административные расходы, охрана – 130.0 млн руб. (2.0 млн \$)

Неучтенные расходы 5.0 % 62.0 млн руб. (0.95 млн \$)

Итого: 1302.0 млн руб.
(20.0 млн \$)

* Данный расчет себестоимости принят по ценам на I квартал 2016 года, с учетом НДС и при курсе 65.0 руб/\$.

** Электроэнергия и Гкал взяты по ценам на II квартал 2016 года по Тырныаузскому району.

*** Расчет себестоимости принят при условии расположения цеха ГП от ГМЗ не дальше 200 км.

При условии нахождения цеха ГП на территории промплощадки ГМЗ себестоимость уменьшится на 15–20 %.

Для расчета экономической эффективности предлагаемой технологии комплексной утилизации отходов взяты следующие основные технико-экономические показатели:

1) запасы хвостохранилищ № 2 – 26 млн тонн;

2) содержание основных металлов по данным опробования хвостохранилища № 2:

2.1) вольфрам – 490 г/т;

2.2) молибден – 130 г/т;

2.3) медь – 70 г/т.;

3) мощность предприятия:

3.1) I-очередь (базовый вариант) – 2.5 млн т/год;

4) извлечение металлов в готовую продукцию (ГП) сквозное минимальное:

4.1) молибден в парамолибдат аммония ~ 70.0 %;

4.2) вольфрама в паравольфраматы аммония и вольфрамат аммония ~ 50.0 %;

4.3) меди в основной карбонат меди ~ 70.0 %;

5) количество выпускаемой продукции:

5.1) парамолибдат аммония ~ 420.0 т/год (предварительно);

- 5.2) вольфрамат аммония – 88 % или другие паравольфраматы. ~ 780.0 т/год;
- 5.3) основной карбонат меди ~ 240.0 т/год;
- 6) *списочная численность персонала без охраны и администрации* – 460 чел;
- 7) *технологическое тепло* – 14.0 МВт (рабочее);
- 8) *электроэнергия*:
установочная мощность – 16.8 МВт;
рабочая мощность – 7.8 МВт;
- 9) *режим работы ГМЗ*:
340 дней;
3 смены;
8 часов в смену;
- 10) *калькуляция расходов (себестоимость)* – 1302.0 млн руб. (20.0 млн \$) (520.0 руб/т. – 8 долл. США/т.хв.);
- 11) *сметная стоимость строительства* – 3503.0 млн руб. (–54.0 млн \$).

Для оценки возможной экономической рентабельности предлагаемой технологии комплексной утилизации отходов взяты следующие цены на готовую продукцию (стоимость на рынке, май 2016):

- парамолибдат аммония – 1300 руб/кг.
- вольфрамат аммония – 1948 руб/кг (195 ¥/кг) – основной карбонат меди – 395 руб/кг (6 \$/кг). Следует подчеркнуть, что промышленному внедрению этой технологии (как и любой другой) обязательно предшествует целый ряд работ – составление НИОКР, создание пилотной установки, промышленное испытание и т.д., но необходимость их проведения в данном случае достаточно очевидна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения тематических исследований были получены основные результаты по проблеме длительного хранения и комплексной утилизации отходов ТВМК, а также предложены первоочередные меры по реабилитации окружающей среды путем дезактивации поверхностных и грунтовых вод этого района.

1. Путем детального опробования 4^х скважин, пробуренных на хвостохранилищах №№ 2 и 3, и анализа отобранных проб современными методами РСА и РФА получены данные по вариациям и средним значениям содержания основных элементов в лежалых отходах. Сравнительный их анализ выявил существенные вариации концентраций элементов в частных пробах и сопоставимые в целом значения средних содержаний в хвостохранилищах №№ 2 и 3 при относительно более высоких значениях их в первом, что очевидно связано с совершенствованием технологии флотационного обогащения. Сравнение этих значений средних содержаний основных элементов с более ранними определениями, полученными сопоставимыми методами (РФА, РСА), показало их сходство. Это послужило основанием для использования их в качестве наиболее достоверных исходных данных при различных геохимических и технологических расчетах.

2. В процессе экспериментальных работ выявлено существенное различие лежалых отходов, захороненных в хвостохранилищах №№ 2 и 3, по степени карбонатности, которая повышена почти в 2 раза и достигает 15 % и более в последнем. Это связано как со значительным ростом содержания кальцита в составе скарнов W-Мо руд, добываемых после 60-х годов прошлого столетия, так и с внедрением нового метода флотационного обогащения с существенным добавлением соды в технологический процесс. Это существенно повлияло на рентабельность способа кислотного выщелачивания, разработанного применительно к отходам хвостохранилища № 2, которое не пригодно для карбонатных отходов хвостохранилища № 3.

3. Впервые проведены гидрогеохимические исследования, позволившие определить основные источники загрязнения большим комплексом геохимически различных элементов (Al, Fe, Mn, Mo, W, As, Sb, Tl и др.) поверхностных вод бассейна р. Баксан, которая является основной водной артерией района ТВМК. При этом большинство из них относится к первому и второму классам экологически опасных элементов и имеет аномальные содержания, значительно превышающие предельно допустимые концентрации (ПДК) для питьевой воды.

4. Экспериментально разработанный способ может служить основой для создания комплексной технологии относительно простой и экологической переработки отходов ТВМК с получением экологиче-

ски безопасного твердого продукта (осадка), пригодного для использования в качестве строительного материала, и рабочего раствора с существенно повышенным содержанием полезных и вредных элементов, достаточным для их сорбционного извлечения и последующей раздельной реализации. Сопоставление данных укрупненного эксперимента и лабораторной серии 13, проведенных в идентичных условиях, несмотря на некоторую условность, показало единую тенденцию явного снижения степени извлечения основных элементов в рабочий раствор. В свою очередь, это свидетельствует о нерентабельности метода сернокислотного выщелачивания для утилизации лежалых отходов хвостохранилища № 3 и вызывает необходимость апробации иных способов, в частности, содового выщелачивания, применяемого при высокой карбонатности природных объектов.

5. Проведенные предварительные расчеты показывают, что рыночная стоимость произведенной годовой продукции может составить для вольфрама 23 млн \$, для молибдена – 8 млн \$, для меди – 2 млн \$, т.е. суммарно порядка 33 млн \$, что в 1,5 раза превышает годовую себестоимость производственных расходов (20 млн. \$). Следовательно, предварительная технико-экономическая оценка свидетельствует о возможной рентабельности предлагаемого варианта комплексной утилизации отходов, позволяющего компенсировать инвестиционные затраты в течение первых 5–6 лет производства. Таким образом, разработан экономически рентабельный вариант комплексной утилизации отходов хвостохранилища № 2 ТВМК с производством экологически безопасного продукта (осадка), пригодного для использования в строительстве, и рабочего раствора, из которого получают полезные продукты (паравольфрамат, парамolibдат и карбонат меди) для рыночной реализации и токсичные элементы (As и др.) для специального захоронения.

6. Среди этих мер первоочередной представляется временная изоляция вод (с извлечением из них комплекса элементов, имеющих концентрацию выше ПДК для питьевой воды), прежде всего ручья Большой Мукулан, а также 3-х ручьев, вытекающих из основания дамбы хвостохранилища № 3, которые являются основными поставщиками элементов-токсикантов в р. Баксан. Эта мера позволит значительно снизить поступление этих элементов в основную водную артерию региона и улучшит экологическую обстановку как на территории деятельности ТВМК, так и в прилегающих районах. Кроме того, в процессе извлечения комплекса экономически значимых элементов вполне реально попутное получение чистых оксидов ряда ценных металлов (Mo, W, Cu и т.д.), что существенно повысит экономическую привлекательность этого мероприятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдюшин С.И., Бедрицкий А.И., Израиль Ю.А., Цатуров Ю.С. Система мониторинга загрязнения окружающей среды в России. Основные характеристики загрязнения природной среды Северного Кавказа // Безопасность и экология горных территорий: тезис. докл. участн. II-й Международ. конф. Владикавказ: РИА ГКИ РСО-А, Мин-природы РСО-А, 1995.
2. Алборов И.И. Эколого-экономическая эффективность природо-сберегающих технологий добычи руд в условиях РСО-Алания: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 1998.
3. Алексеенко А.А. Экологическая геохимия. Краснодар: КГТУ. 1997.
4. Атлас природно-техногенных опасностей Кабардино-Балкарской Республики / под ред. И.И. Мазура. М.: Елима, 2005. С. 126–127.
5. Богатиков О.А., Бортников Н.С., Карамурзов Б.С., Докучаев А.Я., Гурбанов А.Г. Техногенные месторождения полезных ископаемых: основные аспекты на современном этапе (на примере Тырныаузского месторождения) // ДАН. 2014. Т. 456, №2. С. 213–218.
6. Бортников Н.С., Богатиков О.А., Карамурзов Б.С., Гурбанов А.Г. и др. Результаты исследования воздействия захороненных промышленных отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината на воду р. Баксан и ее притоков // Вестник Владикавказского научного центра. 2013. Т. 13, № 3. С. 22–30.
7. Бортников Н.С., Богатиков О.А., Карамурзов Б.С., Гурбанов А.Г., Газеев В.М., Докучаев А.Я., Лексин А.Б., Шаззо Ю.К., Цуканова Л.Е., Шевченко А.В. Оценка воздействия захороненных промышленных отходов Тырныаузского комбината на почвенно-растительный слой Приэльбрусья // Вестник Владикавказского научного центра. 2013. Т. 13, № 2. С. 35–45.
8. Бортников Н.С., Гурбанов А.Г., Богатиков О.А. и др. Захороненные промышленные отходы Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината: состав, геохимические особенности и их утилизация как решение экологических и социальных проблем на территории Кабардино-Балкарской Республики // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2013. № 3. С. 323–341.
9. Бортников Н.С., Гурбанов А.Г., Богатиков О.А., Карамурзов Б.С., Докучаев А.Я., Лексин А.Б., Газеев В.М., Шевченко А.В. Оценка воздействия захороненных промышленных отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината на экологическую обстановку (почвенно-растительный слой) прилегающих территорий Приэльбрусья (Кабардино-Балкарская Республика, Россия) // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2013. № 5. С. 405–416.

10. Бортников Н.С., Шаззо Ю.К., Гурбанов А.Г. и др. Оценка роли воздействия отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината на окружающую среду // Аналитическая химия – новые методы и возможности. М.: МИСиС, 2010. С. 50–51.

11. Бортников Н.С., Шаззо Ю.К., Гурбанов А.Г. и др. Аналитика России (к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева) // Элементный анализ состава отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината инструментальными методами. Краснодар, 2008. С. 448.

12. Бортников Н.С., Богатилов О.А., Гурбанов А.Г., Шаззо Ю.К., Газеев В.М., Докучаев А.Я., Лексин А.Б., Шевченко А.В., Цуканова Л.Е. Утилизация хранилищ промышленных отходов обогащательной фабрики Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината – одно из необходимых мероприятий для решения экологических проблем в Приэльбрусье (Кабардино-Балкарская Республика) // Вестник Владикавказского научного центра РАН. 2014. Т. 14, № 1. С. 35–43.

13. Брин В.Б. Медико-биологическая оценка воздействия окружающей среды на здоровье населения Северной Осетии // Отчет о НИР. Владикавказ, 1993.

14. Бурков В.Н. Эффективность экономических механизмов управления риском // Безопасность и экология горных территорий: тезис. докл. участн. II-й Международ. конф. Владикавказ: РИА ГКИ РСО-А, Минприроды РСО-А, 1995.

15. Вагин В.С. Классификация экологических правонарушений. Владикавказ: Минэкологии РСО-А, 1999.

16. Вагин В.С. РПДООС – Программа оздоровления экологической обстановки в РСО-А // Вестник МАНЭБ. 2000. № 5.

17. Вагин В.С., Гегуев С.М., Голик В.И. Концепция защиты почв от высокоминерализованных стоков // Вестник МАНЭБ. 2003.

18. Вагин В.С., Гегуев С.М., Голик В.И. Природоохранные аспекты управления состоянием хранилищ хвостов переработки // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы Международн. конферен. М.: РУДН. 2003.

19. Вагин В.С., Мирзаева Л.К. Совершенствование эколого-экономических механизмов управления охраной окружающей природной среды (на примере РСО-А) // Эколого-географический вестник юга России. № 1. Ростов-на-Дону, 2000.

20. Вагин В.С., Олисаев В.А., Дзуцев В.Г. Свинцовое загрязнение и здоровье населения РСО-А // Научн. чтения «Белые ночи»: тезис. докладов. СПб., 1997.

21. Вагин В.С., Сидиков А.Г., Голик В.И. Экологические аспекты повторной разработки техногенных месторождений // Вестник МАНЭБ. 2003.

22. Вагин В.С., Цгоев Т.Ф. Автоматизированный вольтамперометрический контроль сточных вод и пылегазовых выбросов в цветной металлургии // Вестник МАНЭБ. 2001. № 4.

23. Вагин В.С., Цгоев Т.Ф. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей природной среды в РСО-А в 2001 г. Владикавказ: Рухс, 2002.

24. Вагин В.С., Цгоев Т.Ф., Бандовкин Г.В. Влияние автотранспорта на состояние окружающей среды // Вестник МАНЭБ. 2000. № 5.

25. Вагин В.С., Цгоев Т.Ф., Федоров И.Г. Государственная стратегия РСО-А по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития // Мониторинг и оптимизация природопользования: тезисы доклад. международ. симпозиума. Селигер, 1996.

26. Вагин В.С., Цгоев Т.Ф., Варзиев В.Б. и др. Состояние охраны рыбных запасов // Информационный бюллетень № 2. РИО Минприроды. 1995.

27. Вагин В.С., Голик В.И. Проблемы использования природных ресурсов Южного Федерального округа. Владикавказ: Проект-Пресс, 2005.

28. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы I–IV групп периодической системы и их неорганические соединения: справ.-энц. изд. / под ред. В.А. Филова и др. СПб.: Химия, 1988. 512 с.

29. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы V–VIII групп периодической системы и их неорганические соединения: справ.-энц. изд. / под ред. В.А. Филова и др. СПб.: Химия, 1989. 592 с.

30. Патент на изобретение // Термогидрометаллургический способ комплексной переработки медного концентрата с извлечением цветных и благородных металлов / Винокуров С.Ф. М., 2005. Бюлл. № 18.

31. Патент на изобретение. Способ переработки упорных руд благородных металлов / Винокуров С.Ф., Хитров В.Г. М., 1998. Бюлл. № 17.

32. Винокуров С.Ф., Гурбанов А.Г., Богатиков О.А., Карамурзов Б.С., Газеев В.М., Лексин А.Б., Шевченко А.В., Долов С.М., Дударов З.И. Содержание, сезонные колебания и формы миграции макро- и микроэлементов в поверхностных водах в районе деятельности Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината (ТВМК) и прилегающих территорий (Кабардино-Балкарская Республика) и меры по восстановлению экологической среды // ДАН. 2016. Т. 467, № 4. С. 436–439.

33. Винокуров С.Ф., Гурбанов А.Г., Богатииков О.А., Сычкова В.А., Шевченко А.В., Лексин А.Б., Дударов З.И. Геохимические особенности утилизации захороненных отходов Тырныаузского вольфрамомолибденового комбината методом кислотного выщелачивания // Доклады академии наук. 2016. Т. 470, № 4. С. 445–447.
34. Воробьев А.Е., Голик В.И., Козырев Е.Н., Джаниянц А.В. Влияние продуктов выщелачивания на окружающую среду // Горный информ.-аналитич. бюллетень. М.: МГГУ, 2000. № 12.
35. Воробьев А.Е., Голик В.И., Лобанов Д.П. Приоритетные пути развития горнодобывающего и перерабатывающего комплекса Северо-Кавказского региона. Владикавказ: Рухс, 1998.
36. Воропаева Л.А., Гетоева Е.Ю. Влияние pH-среды на поглощение и кинетику сорбции W(VI) из водных растворов // Труды СКГТУ. 2000. Вып. 7. С. 142–145.
37. Воропаева Л.А., Гетоева Е.Ю. Сорбция Mo (VI) и W(VI) на анионите АМ-26 // Цветная металлургия. 1999. № 5–6. С. 19–21.
38. Газданов А.Ц. К методике мониторинга загрязнения почв // Экологические исследования: сб. хоздоговорных НИОКР. Владикавказ: Иристон, 1998.
39. Гетоева Е.Ю. Интенсификация процессов сорбционного извлечения анионов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) из водных растворов. Владикавказ: автореф. дисс... канд. техн. наук. 2015. 23 с.
40. Глембовский В.А., Классон В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
41. ГН 2.1.5.1315-03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
42. Голик В.И. Активация и выщелачивание хвостов переработки руд в дезинтеграторе. Владикавказ: Северо-Кавказский Горно-металлургический институт, 2015. 310 с.
43. Голик В.И. Извлечение металлов из хвостов обогащения комбинированными методами активации // Обогащение руд. 2010. № 5. С. 38–40.
44. Голик В.И. и др. Теория и практика добычи и переработки руд. Владикавказ: Терек, 1996.
45. Голик В.И. Природосбережение при добыче руд // Освоение недр и экологические проблемы – взгляд в 21 век: материалы Международн. конфер. М.: ИПКОН РАН – МГГУ, 2000.
46. Голик В.И., Бояр А.А. Проблемы природосбережения при эксплуатации месторождений Северного Кавказа // Неделя горняка-1999: сб. науч. симпозиума. М.: МГГУ, ИПКОН, 1999.

47. Голик В.И., Воробьев А.Е., Козырев Е.Н. и др. Влияние технологий добычи на экосистемы РСО-Алания // Хоздоговорные НИОЕР: экологические исследования. Владикавказ: Иростон, 1998.
48. Голик В.И., Ляшенко В.И. Опыт добычи металлов выщелачиванием на Северном Кавказе // Технология разработки месторождений» им. акад. Агошкова М.И.: матер. II-й Всероссийской научно-практич. конф., посвященной 70-летию кафедры. Владикавказ, 2003.
49. Голик В.И., Пагиев К.Х. Электрохимические технологии в горном производстве // Цветная металлургия. 1995. № 9, 10.
50. Голик В.И., Пагиев К.Х. Эффективность добычи и переработки руд. Владикавказ: Терек, 1999.
51. Голик В.И. Алборов И.Д. Охрана окружающей среды утилизацией отходов горного производства. М.: Недра, 1995.
52. Городничев А.П. Хулелидзе К.К., Кондратьев Ю.И. Загрязнение природной гидросети стоками горных предприятий // Безопасность и экология горных территорий: тезис. докл. участников II-й международн. конф. Владикавказ, 1995.
53. ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».
54. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды и деятельности Управления природных ресурсов МПР России по Кабардино-Балкарской Республике в 2002 году». Нальчик, 2002.
55. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды республики Северная Осетия-Алания в 2002 году». Владикавказ: Мин. ООС и ПР РСО-А, 2003.
56. Государственный доклад «О деятельности службы государственного контроля в сфере природопользования и экологической безопасности Управления природных ресурсов и охраны окружающей среды МПР России по Карачаево-Черкесской Республике в 2002 году». Черкесск, 2003.
57. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды в Кабардино-Балкарской Республике в 2000 году. Нальчик, 2001. 117 с.
58. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды в Кабардино-Балкарской Республике в 2002 году. Нальчик, 2003. 257 с.
59. Гурбанов А.Г., Богатиков О.А., Винокуров С.Ф. и др. Геохимическая оценка экологической обстановки в районе деятельности ТВМК (Кабардино-Балкарская Республика, Северный Кавказ): источники загрязнения окружающей среды, влияние на соседние территории и меры по реабилитации // ДАН. 2015. Т. 464, № 3. С. 328–333.

60. Гурбанов А.Г., Богатиков О.А., Карамурзов Б.С. и др. Проблемы утилизации промышленных отходов Тырныаузского вольфрамомолибденового комбината (Кабардино-Балкарская Республика) в свете новых данных // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН, г. Нальчик. 2015. № 1 (63). С. 82–90.

61. Гурбанов А.Г., Шаззо Ю.К., Докучаев А.Я. и др. Минералого-геохимический мониторинг в районах хранилищ продуктов отходов обогатительных фабрик ГОКов для установления возможности их утилизации и оценки экологического воздействия на окружающую среду // Устойчивое развитие горных территорий в условиях глобальных изменений: материалы VII Международной конференции. Владикавказ, 14–16 сентября 2010 г. С. 56–62.

62. Джаниянц А.В. Комбинированное управление экосистемами региона с использованием методов мониторинга и технологий утилизации отходов производства: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Владикавказ, 2000.

63. Добровольский В.В. Высокодисперсные частицы почв как фактор массопереноса тяжелых металлов в биосфере // Почвоведение. 1999. № 11.

64. Дэвис Дж.С. Статистический анализ данных в геологии: в 2 кн. М.: Недра, 1990. 319 с. (книга 1). 425 с. (книга 2).

65. Евдокимов С.И., Евдокимов В.С. Извлечение металлов из лежалых хвостов вольфрам-молибденовой обогатительной фабрики // Вестник Владикавказского научного центра РАН. 2014. Т. 14, № 2. С. 46–52.

66. Ефремов А.В., Пахомов В.А. Экономическая эффективность утилизации горно-промышленных отходов. М.: Недра. 1988. С. 20–21.

67. Иванова С.А., Наумов В.Н., Танский И.С., Степанищев В.А., Зайцев В.А., Кузнецов В.А. Очистка подземных вод от бора методом электрокоагуляции // Вода: химия и экология. 2013. № 10. С. 96–101.

68. Иванова С.А. Разработка технологии очистки природных вод от соединений бора, аммония и железа: дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. 110 с.

69. Инженерная экология: учебник / под ред. проф. В.Т. Медведева. М.: Гардарики, 2002.

70. Кайтмазов Н.Г., Пыхтин Б.С., Фомичев В.Б. и др. Вовлечение в переработку сырья техногенного происхождения // Цветная металлургия. 2001. № 6.

71. Калыгин В.Г. Безопасность жизнедеятельности. Промышленная экология и безопасность в техногенных чрезвычайных ситуациях: текст лекций. М.: МГУИЭ, 2001.

72. Калыгин В.Г. Промышленная экология: терминологический словарь-справочник. М.: Эквотормит, 2001.
73. Калыгин В.Г. Промышленная экология: учебное пособие. М.: Академия, 2004.
74. Карелов С.В., Выварец А.Д., Дистергефт Л.В. и др. Оценка эколого-экономической эффективности переработки вторичного сырья и техногенных отходов // Горный журнал. 2002. № 7. С. 54–56.
75. Квитка В.В., Кумакова Л.Б., Яковлева Е.П. Переработка лежалых хвостов обогатительных фабрик Восточного Казахстана // Горный журнал. 2001. № 9. С. 57–61.
76. Коробский Н. Ф., Ачканов А.Я. Проблемы охраны почв и сохранения плодородия склоновых и горных земель Северного Кавказа // Состояние и перспективы развития сельского хозяйства в горах и предгорьях Российской Федерации. Владикавказ: Алаания, 2001.
77. Критерии оценки экологической обстановки территории для выявления зон экологического бедствия. М.: Минприроды РФ ГНТУ, 1992.
78. Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др. Подземное выщелачивание полиэлементных руд. М.: Изд. Академии горных наук, 1999. 446 с.
79. Ласкорин Б.Н., Барский Л.А., Персиц В.З. Безотходная технология переработки минерального сырья. М.: Недра, 1984.
80. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: в 2 т. Иркутск: Иргис. Мет, 1999. Т. 1. 342 с.
81. Ляхович В.В., Гурбанов А.Г. Геохимия и условия становления Эльджуртинского массива (Северный Кавказ) // Геохимия. 1992. № 6. С. 800–812.
82. Мелентьев Г.Б. Техногенный потенциал: в ожидании промышленного освоения // Редкие земли. 2014.
83. Мелконян Р.Г. Хранение, захоронение и утилизация отходов. М.: Мин. обр. и науки РФ, 2011. Ч. 5.
84. Осикина Р.В. Содержание тяжелых металлов в кормовых растениях // Биолого-экономические особенности ландшафтного земледелия в горах и предгорьях Северного Кавказа. Владикавказ: Алаания, 2000.
85. Панин В.Ф., Сечин А.И., Федосова В.Д. Экология для инженера: учебно-справочное пособие. М.: Ноосфера, 2001.
86. Потапов А.Д. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России: учебное и справочное пособие. М.: Финансы и статистика, 2000.
87. Потапов А.Д. Экология: учебник. М.: Высшая школа, 2000.

88. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности (по состоянию на 01.01.1991) // Госкомприрода СССР, № 02-2333 от 10.12.1990 г.

89. Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 N 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».

90. Природные процессы на территории Кабардино-Балкарии / под ред. акад. Н.П. Лаверова, авторский коллектив: Богатиков О.А., Залиханов М.Ч., Карамурзов Б.С., Гурбанов А.Г., Коваленко В.И., Газеев В.М. и др. М.: Наука, 2004. 438 с.

91. Природа и общество: экологический конфликт и пути его решения: монография / под ред. Р.Г. Мелконяна. Казань: Экоцентр, 2006.

92. Протасов В.Ф., Молчанов А.В. Словарь экологических терминов и понятий. М.: Финансы и статистика, 1997.

93. Рогожин Е.А., Гурбанов А.Г., Мараханов А.В., Овсяченко А.Н., Спиридонов А.В., Бурканов Е.Е. О соотношении проявлений вулканизма и землетрясений на Северном Кавказе в голоцене // Физика Земли. 2005. № 3. С. 33–46.

94. Реутова Н.В., Дреева Ф.Р., Реутова Т.В., Шевченко А.А. Исследование генотоксического влияния хвостохранилищ горно-обогатительного комбината // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. Нальчик. 2015. № 1 (63). С. 112–116.

95. Сатцаев А.М., Еналдиев А.Ф., Цидаев Т.С., Голик В.И. Техногенное загрязнение почв металлами // Студенческая наука – экономике России: материалы IV Межрегиональной научн. конфер. Ставрополь, 2003. Т. 1.

96. Проблемы сохранения и улучшения окружающей среды в мегаполисах: сборник пленарных докладов Междунар. конфер. (18–22 апреля 2000 г. Москва). М.: Фарго 21 век, 2000. 174 с.

97. Седельникова Г.В. Опыт применения кучного выщелачивания золота // Минеральные ресурсы России. 2001. № 3.

98. Седельникова Г.В., Асланкуров Р.Я., Сварн Е.Е. и др. Биогидрометаллургическая технология переработки золотосодержащих упорных мышьяковых концентратов // Горный журнал. 2002. № 2.

99. Ревнивцев В.И., Гапонов Г.В., Зарогатский Л.П. и др. Селективное разрушение минералов. М.: Наука, 1988.

100. Смирнова О.К., Сарапулова А.Е., Цыренова А.А. Особенности нахождения тяжелых металлов в геотехногенных ландшафтах

Джидинского вольфрамо-молибденового комбината // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 4. С. 319–327.

101. Смолдырев А.Е. Возможности обработки хвостохранилищ // Горный журнал. 2–2. № 7. С. 54–56.

102. Соловов А.П., Архипов А.Я., Бутров В.А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. 335 с.

103. Тарасова Н.П., Иванова С.А., Наумов В.Н., Кузнецова В.А., Зайцев В.А. Очистка подземных вод от соединений бора // Экология промышленного производства. 2013. № 1. С. 2–32.

104. Трубецкой К.Н., Галченко Ю.П., Грехнев Н.И., Крупская Л.Т., Ионкин К.В. Основные направления решения экологических проблем минерально-сырьевого комплекса в Дальневосточном регионе // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 6. С. 483–489.

105. Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Каплунов Д.Р., Рыльникова М.В. Комплексное освоение месторождений и глубокая переработка минерального сырья. М.: Наука, 2010. 437 с.

106. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: Руда и металлы. 2006. 396 с.

107. Уздебаева Л.К. Лежалые хвосты обогащения – дополнительный источник получения металлов // Цветные металлы. 1999. № 4. С. 30–32.

108. Усманов Н.Ф., Шошина А.С. Извлечение цветных и благородных металлов из шламовой фракции выветрелых хвостов обогащения медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. Вып. № 12. Т. 15.

109. Патент 143741 Рос. Федерация. № 2013153473/05 / Иванова С.А. // Устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора. Заявл. 03.12.2013; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21.2 с.

110. Федоров Л.Г. Управление отходами в крупных городах и агломерационных системах поселений. М.: Прима-Пресс-М2, 1999.

111. Хакунова Е., Адамкова М. Извлечение вольфрама из хвостов гидрометаллургического производства. Lambert Academic Publishing, 2014. 59 с.

112. Хван Т.А. Промышленная экология // Серия «Учебники, учебное пособие». Ростов на Дону: Феникс, 2003.

113. Хван Т.А., Колесник В.Г., Сатаров Г.С. Исследование возможности применения СВЧ-поля для процессов рудоподготовки при получении золота // Горный вестник Узбекистана. 2000. № 2.

114. Хубаева Г.П. Охрана окружающей среды утилизацией отходов горно-металлургического производства: дис. ... канд. техн. наук. Владикавказ, 2004.

115. Чантурия В.А. Прогрессивные технологии обогащения руд комплексных месторождений благородных металлов // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45, № 4. С. 321–328.

116. Чантурия В.А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Физикотехнические проблемы разработки полезных ископаемых. 1999. № 3.

117. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Лунин В.Д. Нетрадиционные методы дезинтеграции вскрытия упорных золотосодержащих продуктов: теория и технологические результаты // Горный журнал. № 4. 2005.

118. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е., Лунин В.Д. и др. Высокоэффективные методы рудоподготовки и комплексной переработки полиметаллических руд // Горный вестник. 2003. № 5.

119. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов // Доклады Академии наук. 1999. Т. 366, № 5. С. 680–683.

120. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. М., 2006. 216 с.

121. Чаплыгин Н.Н., Папичев В.И. Горная экология в исследованиях ИПКОН РАН. М.: АГН РФ, Горный вестник, 1997. № 5.

122. Чантурия В.А. и др. Промышленные направления развития поисковых и прикладных научных исследований в области использования в промышленных масштабах отходов добычи и переработки полезных ископаемых // Горная промышленность. 2014. № 1 (113). С. 54–57.

123. Экологический энциклопедический словарь. М.: Ноосфера, 1999.

124. Аксенова О.В. и др. Экология: учебное пособие. М.: Знание, 1999.

125. Bortnikov N.S., Shazzo Yu.K., Gurbanov A.G. et al. // Factory waste influence on elbrus adjacent area B сб.: ISSEBETS. 27–29 August 2009. Ager. Hungary. 2009.

126. Boyle W.S., Brailsford A.D. // Phys. Rev. 1960. Vol. 120, N 6.

127. Gerlach E., Kisting S. Plasma excitation in semiconductors containing extended scattering centers // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. Vol. 67.

128. Gerlach E., Rautenberg M. The dynamical conductivity for ionized impurity scattering // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. Vol. 67.

129. Gerlach E., Rautenberg M. The dynamical conductivity of elements in semiconductors assuming scattering by dislocations // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1975. Vol. 151.
130. Kral J., Gurbanov A.G. Apatite fission track data from the Great Caucasus pre-Alpine Basement // *Chem. Erde*. 1996. Vol. 56. P. 177–192.
131. Sahini M. Non-Local Transport Processes in Heterogeneous Media: From Long-Range Correlated Percolation to Fracture and Materials Breakdown // *Physics reports*, 1998. Vol. 306.
132. Santuicci S., Lozzi L., Wagner F.E., et al. Preliminary ¹⁹⁷Au Mossbauer results concerning gold clusters produced by deposition of metallic gold on Mylar // *Proc. International Conference on the Application of the Mossbauer effect*. Italian Phys. Soc. 1996. N 50.
133. Sholl E. Nonequilibrium Phase Transition in Semiconductors. N.-Y.: Springer-Verlag. 1987.
134. Stievano L., Santuicci S., Lozzi L., et al. ¹⁹⁷Au Mossbauer study of gold nanoparticles obtained by evaporation of metallic gold in mylar // *J. Non-Cryst. Solids*. 1997.
135. Takita Y., Iwamoto M., Lunsford J. Surface reaction of oxygen ions. Oxidation of alkenes by O in MgO // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84, N 13.
136. Vicente J.I. Statistical Mechanics of Dielectric Breakdown // *Physica A*. 1998. Vol. 261, N 3–4.
137. Wagner F.E., Marion P., and Regnard J.R. Mossbauer study of gold ores, mattes roaster products and gold minerals // *Hyperfine Interactions*. 1988. N 46.
138. Wagner F.E., Marion P., and Regnard J.R. Mossbauer study of the chemical state of gold ores // *Proc. Int. Conf. GOLD 100, 2, Extractive Metallurgy of Gold*. Johannesburg, SAIMM. 1986.
139. Wagner F.E., Marion P., Swash P.M. Mossbauer spectroscopy in the study of the chemical state of gold in gold ores // In: Fugranti. A. and Monterani G (eds.): *Workshop on Rare and Precious Metals*, Castellvivo Italy, June 1989: Extended Abstr. 1989.
140. Wagner F.E., Sawcki J., Mandarino J.A. et al. ¹⁹⁷Au Mossbauer study of the gold-silver ditellurides sylvanite, krennerite and calaverite: *Canadian Mineralogist*. 1994. Vol. 32.
141. Walkiewicz I.W., Kazonich G., McGill // *Minerals and metallurgical Processing*. 1988. Vol. 1.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Винокуров Станислав Федорович
Богатиков Олег Алексеевич
Гурбанов Анатолий Георгиевич
Карамурзов Барасби Сулейманович
Газеев Виктор Магалимович
Лексин Алексей Борисович
Шевченко Александр Васильевич
Долов Спартак Музиевич
Дударов Залим Исламович
Серегин Олег Дмитриевич
Сычкова Валентина Андосевна

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ
ХРАНЕНИЯ ОТХОДОВ ТЫРНЫАУЗСКОГО
ВОЛЬФРАМО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА
И ПРОБЛЕМЫ ИХ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ**

Редакторы *Л.З. Кулова, Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 18.01.2017 . Формат 60х84 ¹/₁₆.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 6.09 усл.п.л. 8.0 уч.-изд.л.
Тираж 150 экз. Заказ № 8125
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Издательство КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173