

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 622.7.017

МОБИЛИЗАЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЛОПАРИТОВЫХ РУД ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

© 2021 г. Е. А. Красавцева^{1,2,*}, Д. В. Макаров^{2,**}, Е. А. Селиванова^{3,***},
В. В. Максимова^{1,2,****}, А. В. Светлов^{2,*****}

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики
ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

² Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ “Кольский научный центр РАН”
мкр. Академгородок, 14а, Апатиты, 184209 Россия

³ Геологический институт ФИЦ “Кольский научный центр РАН”
мкр. Академгородок, 14, Апатиты, 184209 Россия

*E-mail: e.krasavtseva@ksc.ru

**E-mail: d.makarov@ksc.ru

***E-mail: selivanova@geoksc.apatity.ru

****E-mail: v.maksimova@ksc.ru

*****E-mail: a.svetlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.

После доработки 11.02.2021 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

В лабораторных условиях проведено исследование мобилизации экологически опасных элементов из хвостов обогащения лопаритовых руд под действием атмосферных осадков. Объектом исследования выступали хвосты текущего производства. В регионе сосредоточено значительное число горнорудных предприятий, являющихся источником загрязнения воздушной, водной сред и почв. Одним из приоритетных загрязнителей воздушного бассейна является сернистый газ. Исходя из вышеизложенного, для моделирования химического выветривания хвостов использовались 0.002 N раствор серной кислоты, имитирующий кислотные дожди, и дистиллированная вода в качестве контроля. Под воздействием слабо концентрированного сернокислого раствора наблюдалось многократное увеличение скорости разложения минералов, входящих в состав хвостов. Концентрации тяжелых металлов и фтор- и фосфат-ионов в результирующих растворах по окончании эксперимента при увлажнении исследуемого материала разбавленным раствором серной кислоты во много раз превышали предельно допустимые концентрации для рыбохозяйственных водоемов. Отмечен интенсивный переход в раствор редкоземельных элементов легкой группы (La–Sm). Вероятность и интенсивность кислотных дождей должны приниматься во внимание при экологической оценке опасности хвостов обогащения лопаритовых руд для окружающей среды.

Ключевые слова: хвосты обогащения, миграция, экологическая опасность, тяжелые металлы, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0869780921030036

ВВЕДЕНИЕ

Разработка месторождений полезных ископаемых связана с образованием большого количества отходов – вскрышные и проходческие породы, хвосты обогащения и т.д. В Мурманской обл., где сосредоточен ряд крупных горнодобывающих предприятий, ежегодно складировается свыше 200 млн т горнопромышленных отходов [3]. Единственное в России горнорудное предприятие, разрабатывающее месторождение лопаритовых руд, расположено на Кольском полуострове.

За многолетнюю деятельность в его хвостохранилищах накопилось огромное количество отходов, остающихся после извлечения лопарита, – около 6.5 млн т на первом поле хвостохранилища, свыше 11 млн т – на втором действующем поле [2, 10]. Ежегодный прирост хвостов составляет около 440 тыс. т.

Дезинтегрированный материал хвостов обогащения при хранении подвергается широкому спектру гипергенных преобразований вследствие взаимодействия с атмосферой, дождевыми вода-

Таблица 1. Минеральный состав хвостов обогащения лопаритовых руд текущего производства*

Минерал	Содержание, %
Нефелин $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$	62.22
Полевой шпат $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	16.51
Апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$	1.03
Лопарит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})\text{O}_3$	0.98
Эгирин $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	18.71
Диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	0.04
Содалит $\text{Na}_4\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$	0.17
Ломоносовит $\text{Na}_{10}\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_4$	0.19
Лампрофиллит $(\text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Na}, \text{Ti})_4\text{Ti}_2\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$	0.15
Сумма	100.00

*Выполнен в ОАО “Кольский геолого-информационный аналитический центр”.

ми, почвенными растворами. В регионах с высококоразвитой промышленностью выбросы от антропогенных источников загрязнения атмосферы кислотными ангидридами, в частности SO_2 , SO_3 , NO , NO_2 , преобладают над природной эмиссией [8]. При их растворении в дождевой воде образуются кислотные дожди, являющиеся одной из наиболее тяжелых форм загрязнения окружающей среды [4, 16]. Причем влияние кислотных дождей ощущается как в зонах, прилегающих к предприятиям цветной металлургии, так и на значительном удалении от последних. Приоритетные источники загрязнения атмосферы сернистым газом, никелем и медью – комбинаты “Североникель” и “Печенганикель” [5]. В работах [11, 12] показано, что среднемноголетняя зона локального загрязнения как снежного покрова, так и жидких осадков сульфатами расположена на расстоянии до 70 км от центра промышленной площадки в г. Мончегорске.

В ряде работ, посвященных исследованию взаимодействия горнопромышленных отходов с кислотными дождями, растворенным органическим веществом и др., было показано, что внесение агрессивного агента приводит к интенсификации перехода экологически опасных элементов в подвижные формы [6, 13, 18, 21]. Отдельно изучено взаимодействие ряда минералов и горных пород с разбавленными растворами серной кислоты и подкисленной речной водой [14, 15, 17]. Моделированию химического выветривания и исследованию процессов гипергенных преобразований апатито-нефелиновых и медно-никелевых руд были посвящены работы наших коллег [7, 9].

Ранее нами были исследованы пробы хвостов обогащения лопаритовых руд обоих полей, изучено их влияние на рост и развитие высших растений [1, 2]. Однако при геоэкологической оценке риска негативного влияния отходов добычи и переработки руд на окружающую среду необходимо учитывать еще и такое опасное проявление техногенеза, как кислотные дожди [7].

Цель работы – изучение мобилизации экологически опасных элементов из хвостов обогащения лопаритовых руд в модельных условиях, имитирующих кислотные дожди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись хвосты текущего производства обогатительной фабрики горнорудного предприятия, разрабатывающего месторождение лопаритовых руд. Поскольку ранее была отмечена дифференциация материала хвостов по крупности и вещественному составу уже на стадии складирования [1], работу вели с хвостами, отобранными в феврале 2020 г. непосредственно на фабрике из зумпфа, до разгрузки на хвостохранилище.

Отходы обогащения представляют собой мелкозернистые пески, крупность минеральных частиц составляет 0.01–0.5 мм.

Химический состав хвостов обогащения лопаритовых руд текущего производства, масс. %: SiO_2 – 48.53, TiO_2 – 1.35, Al_2O_3 – 22.40, Fe_2O_3 – 5.12, FeO – 0.66, MnO – 0.25, CaO – 1.42, MgO – 0.38, K_2O – 4.24, Na_2O – 13.43, P_2O_5 – 0.68, SrO – 0.35, F – 0.08, SO_3 – 0.11.

Минеральный состав хвостов обогащения лопаритовых руд текущего производства приведен в табл. 1.

По данным рентгенофазового анализа пробы хвостов, основные фазы (в порядке убывания): нефелин, микроклин, эгирин, альбит, содалит (рис. 1). В примесных количествах диагностированы лопарит, натролит, эвдиалит, анальцит.

Пробы хвостов обогащения лопаритовых руд подвергались открытому кислотному вскрытию и последующему анализу на содержание микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на базе ЦКП ИППЭС КНЦ РАН (масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e, Perkin Elmer, США). Результаты анализа приведены в табл. 2.

Моделирование химического выветривания минералов под воздействием атмосферных осадков проводили по ранее описанной методике, исследуя взаимодействие частиц хвостов обогащения лопаритовых руд с дистиллированной водой и слабым раствором серной кислоты [7]. Ввиду длительности природных процессов гипергенных

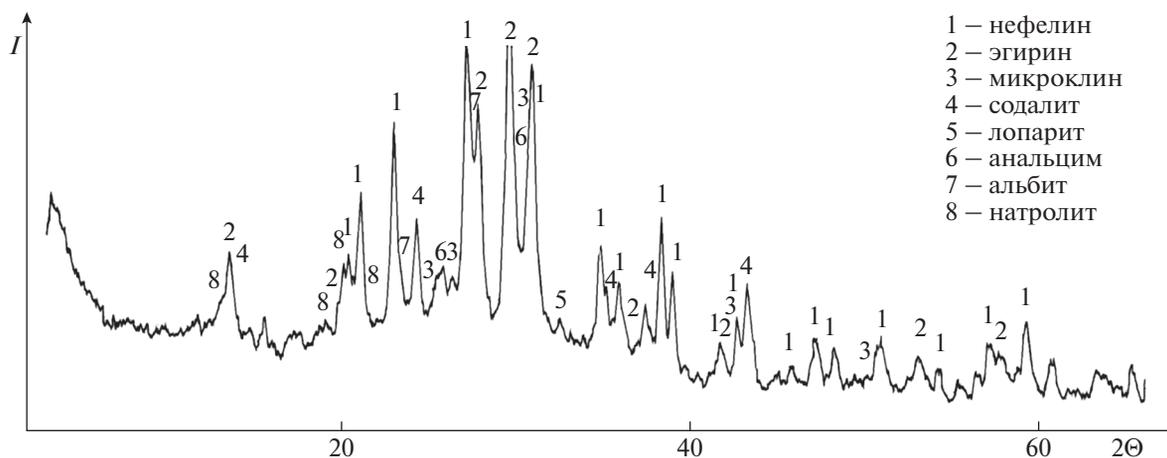


Рис. 1. Рентгенограмма пробы текущих хвостов.

изменений минералов, эксперимент проводили в ускоренном режиме. Пробы хвостов обогащения лопаритовых руд ($m = 70$ г) помещали в термостабируемые ячейки ($t = 50^\circ\text{C}$). Образцы ежедневно увлажняли 0.002 Н раствором серной кислоты в объеме 25 мл/сут в течение 20, 40 и 60 суток. В контрольной серии опытов выщелачивающим агентом выступала дистиллированная вода. По окончании эксперимента высушенные пробы обрабатывали дистиллированной водой в соотношении Т : Ж = 1:10, результирующие растворы фильтровали через мембранный фильтр МФАС ОС-2 (размер пор 0.47 мкм). В фильтратах определяли рН и передавали на количественный химический анализ (ИСП-МС, ионообменная хроматография, прямая потенциометрия, атомно-адсорбционная спектрометрия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начальные значения рН и концентраций элементов определяли в растворе, полученном после

обработки хвостов обогащения лопаритовых руд дистиллированной водой, при таком же соотношении Т : Ж и времени обработки ($t = 1$ сут).

Изменение величины водородного показателя растворов после взаимодействия исследуемого материала с водой и разбавленной серной кислотой в зависимости от длительности эксперимента показано на рис. 2. При взаимодействии с водой величина рН незначительно повышается во временном интервале от 20 до 40 сут, а затем возвращается практически к исходному значению. После взаимодействия хвостов с 0.002 Н раствором серной кислоты рН раствора выщелачивания закономерно снижается с увеличением времени опыта. Наибольшее снижение величины водородного показателя происходит в первые двадцать суток.

Представляло интерес проследить гипергенные изменения нефелина и других силикатов, являющихся основными минералами, входящими в состав хвостов обогащения лопаритовых руд. Разрушение силикатной матрицы под действием ди-

Таблица 2. Содержание некоторых элементов в хвостах обогащения лопаритовых руд текущего производства

Элемент	Содержание, мг/кг	Элемент	Содержание, мг/кг	Элемент	Содержание, мг/кг
Ni	7.51	Ce	1031	U	17.4
Cu	6.44	Pr	38.8	Ta	123
Cr	2.30	Nd	121	Nb	1459
Sr	1289	Sm	14.7	W	2.99
Zn	240	Sc	136	Se	0.945
Pb	16.0	Ba	179	As	70.70
Cd	0.175	Sb	0.516	Mn	1580
Co	1.82	Sn	8.28	Al	75800
Li	34.1	V	34.9	Fe	26300
La	202	Th	26.3	Zr	2630

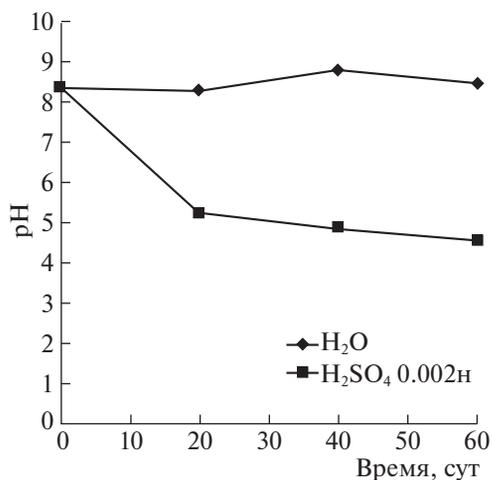


Рис. 2. Изменение величины pH в ходе эксперимента.

стиллированной воды и разбавленной серной кислоты оценивали по результатам анализа фильтратов на содержание калия, натрия, алюминия и кремния (рис. 3).

При проведении опыта с использованием разбавленной серной кислоты растворение минералов и высвобождение этих элементов существенно возрастает. Стоит отметить, что если при взаимодействии с водой в раствор преимущественно переходит кремний (см. рис. 3а), то при увлажнении материала хвостов раствором серной кислоты интенсивнее разрушаются алюмокислородные тетраэдры с образованием $Al_2(SO_4)_3$ (см. рис. 3б).

После взаимодействия хвостов с дистиллированной водой концентрации калия и натрия растут, особенно интенсивно во временном интервале от 40 до 60 сут (см. рис. 3в). Как видно, растворение минералов происходит инконгруэнтно, с преимущественным высвобождением ионов натрия: его концентрация превышает концентрацию калия почти в 20 раз по окончании эксперимента. При взаимодействии хвостов обогащения лопаритовых руд с разбавленной серной кислотой растворение нефелина идет значительно интенсивнее с сохранением неравномерного характера перехода элементов в раствор (см. рис. 3г).

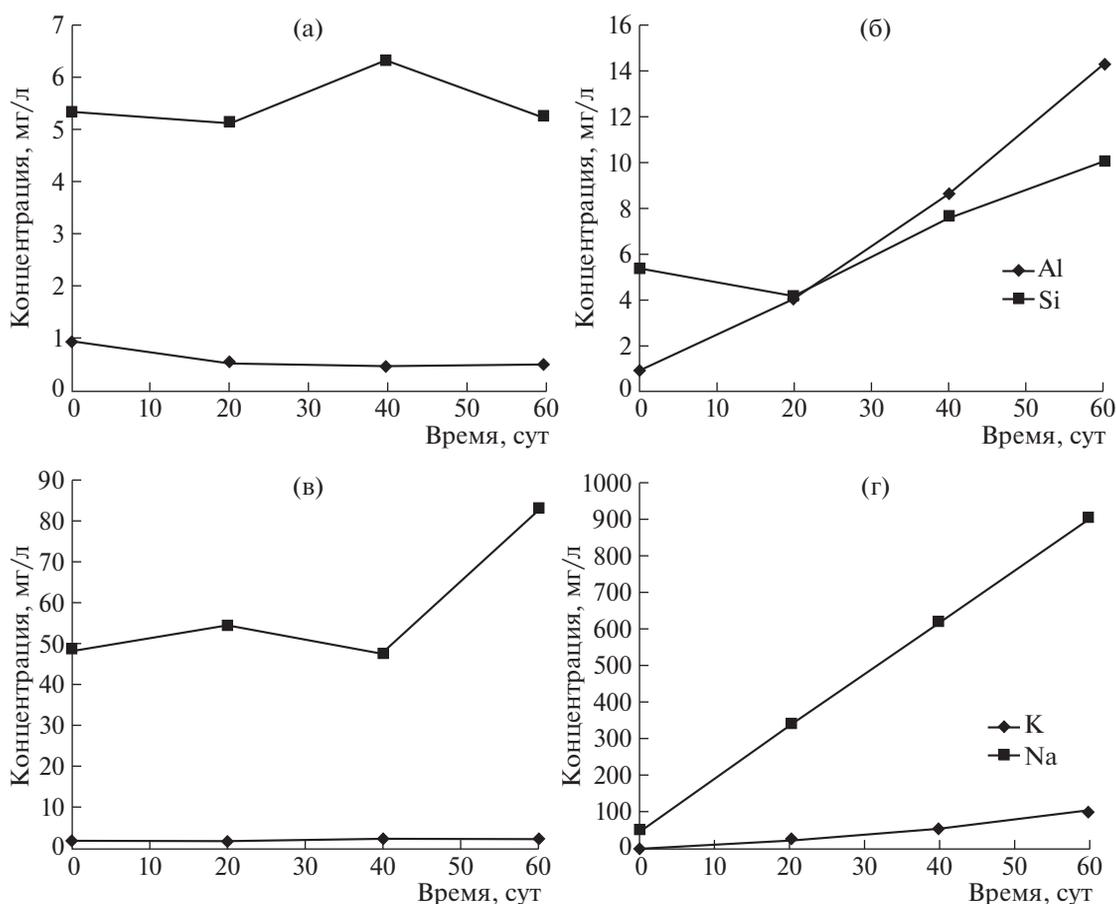


Рис. 3. Концентрации алюминия, кремния, калия и натрия в результирующих растворах при взаимодействии с водой (а, в) и серной кислотой (б, г).

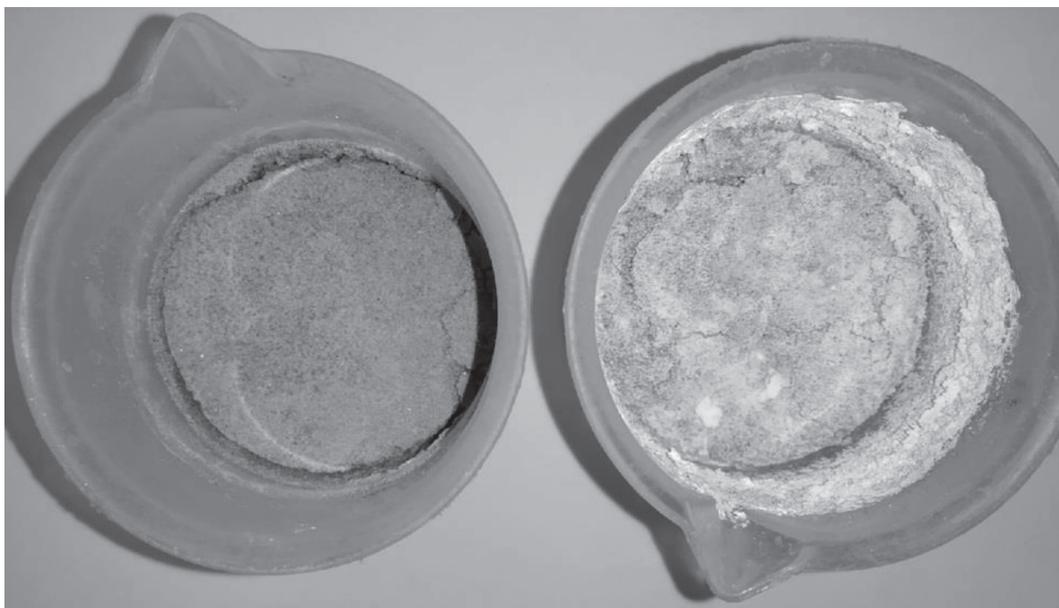
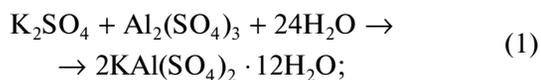


Рис. 4. Внешний вид хвостов обогащения лопаритовых руд по окончании эксперимента. Слева направо: увлажняющий агент – дистиллированная вода, раствор серной кислоты.

На рис. 4 показан внешний вид хвостов по окончании эксперимента (60 сут). Рентгенофазовым анализом установлен состав высолов, образовавшихся на поверхности материала хвостов, – смесь тенардита и 12-водного сульфата алюминия-калия.

Возможные уравнения реакции образования новых диагностированных фаз:



Одна из причин повышенного содержания фтор- и фосфат-ионов в сточных водах предприятия – наличие легкорастворимого фторида натрия (виллиомит) и апатита в составе пород разрабатываемого месторождения [1]. Поэтому также представляло интерес проследить поведение основных анионов, входящих в состав вышеуказанных минералов. На рис. 5 показаны зависимости концентраций фтор- и фосфат-ионов в растворах после взаимодействия хвостов обогащения лопаритовых руд с водой и разбавленной серной кислотой от длительности эксперимента. В фильтраатах после взаимодействия хвостов с дистиллированной водой (см. рис. 5а) наблюдается рост концентраций этих анионов в растворе. При этом, уже после первых суток эксперимента отмечено превышение предельно допустимых концентраций для данных анионов в водных объектах рыбохозяйственного значения (ПДК_{рхбз}) –

0.75 мг/л и 0.05 мгР/л¹ – в 240 и 120 раз для фторидов и фосфатов соответственно.

С увеличением времени взаимодействия материала хвостов с раствором серной кислоты концентрации фторидов и фосфатов снижаются (см. рис. 5б). При увлажнении пробы хвостов слабо концентрированной серной кислотой кальций также активно переходит в растворенную форму и, видимо, образует малорастворимое соединение с ионами фтора². Похожие результаты были получены в экспериментах по водному выщелачиванию хвостов обогащения лопаритовых руд первого поля: при регулировке кислотности раствором серной кислоты со снижением рН подвижность фтор-ионов также снижалась [2].

Изменение концентраций некоторых тяжелых металлов (ТМ), входящих в состав хвостов обогащения лопаритовых руд, в результирующих растворах в зависимости от длительности эксперимента и вида выщелачивающего агента представлено на рис. 6. Как видно, при взаимодействии частиц хвостов с дистиллированной водой уже в

¹ Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 года)” от 13 декабря 2016 № 552. URL: <http://docs.cntd.ru/document/420389120>

² РД 52.24.533-2017 “Массовая концентрация фторидов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с лантан-ализаринкомплексом в присутствии ацетона” от 08 февраля 2017 № 52.24.533-2017. URL: <http://docs.cntd.ru/document/456052426>

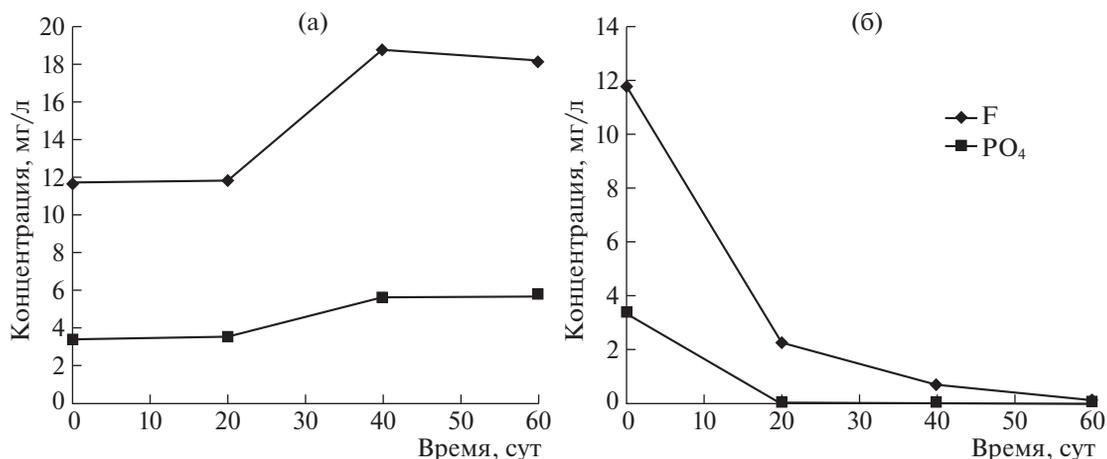


Рис. 5. Концентрации основных анионов в результирующих растворах при взаимодействии с водой (а) и серной кислотой (б).

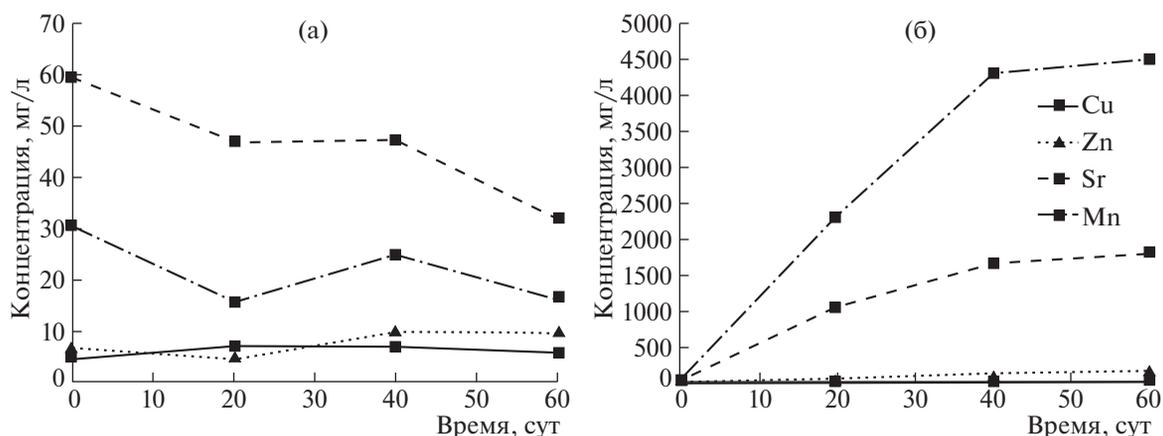


Рис. 6. Концентрации ТМ в результирующих растворах при взаимодействии с водой (а) и серной кислотой (б).

первые сутки наблюдалось превышение ПДК_{рхбз} по меди (1 мкг/л) в 7 раз и незначительное превышение по марганцу (10 мкг/л) (см. рис. 6а). В течение эксперимента концентрация никеля и стронция практически не изменялась, цинка – незначительно росла.

При взаимодействии хвостов обогащения лопаритовых руд с раствором серной кислоты переход ТМ в раствор резко возрастает (см. рис. 6б). При этом их концентрации более чем на порядок превышают аналогичные показатели в опыте с дистиллированной водой в первые двадцать суток эксперимента. После 60 сут превышение ПДК_{рхбз} становится гораздо значительнее: трехкратное – по никелю, пятикратное – по меди и стронцию, цинк превышает предельно допустимую концентрацию в 17 раз, марганец – в 448 раз.

Изменение концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ), входящих в состав хвостов обогащения лопаритовых руд, в растворах выщела-

чивания после взаимодействия хвостов с водой и разбавленной серной кислотой в зависимости от длительности эксперимента представлено на рис. 7. Отметим, что ПДК_{рхбз}, а также предельно, и ориентировочно допустимые концентрации РЗЭ в почвах не установлены.

Попадая в почву, РЗЭ из-за различной стабильности связи с гуминовыми веществами, могут как адсорбироваться, так и десорбироваться под влиянием растворенного органического вещества [19, 27]. В целом поведение РЗЭ в почвах схоже с поведением ТМ, однако их фитотоксичность еще недостаточно изучена [25, 26]. Известно, что концентрации РЗЭ легкой группы в корнях сосудистых растений обычно выше, чем в остальных органах растения, в том числе и в побегах [20, 22–24, 26]. Тем не менее, их накопление в листьях и стеблях как основных органах фотосинтеза может приводить к негативным последствиям для развития растений [26].

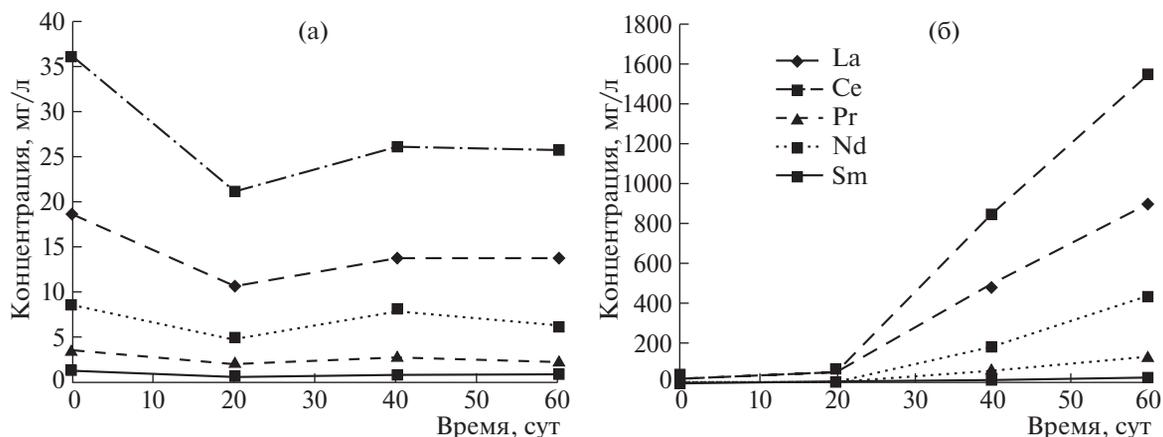


Рис. 7. Концентрации РЗЭ в результирующих растворах при взаимодействии с водой (а) и серной кислотой (б).

Как видно, переход РЗЭ в раствор интенсифицируется при смене выщелачивающего агента с дистиллированной воды на раствор серной кислоты (см. рис. 7б). В частности, концентрация лантана и церия в результирующих растворах по окончании эксперимента превышает аналогичные показатели в контроле (увлажнение дистиллированной водой) в 45 и 60 раз соответственно.

Таким образом, взаимодействие хвостов обогащения лопаритовых руд со слабым раствором серной кислоты приводит к интенсификации перехода металлов, в частности ТМ и РЗЭ, в растворимую, а значит наиболее биодоступную форму.

ВЫВОДЫ

В лабораторных условиях проведено исследование мобилизации экологически опасных элементов из хвостов обогащения лопаритовых руд текущего производства под действием атмосферных осадков.

Результаты анализа фильтратов показали многократное увеличение скорости химического выветривания в условиях, моделирующих воздействие кислотных дождей. Интенсивность разрушения силикатной матрицы основных минералов хвостов обогащения и перехода экологически опасных элементов в растворимые формы в слабокислой среде резко возрастает.

Концентрации ТМ в результирующих растворах через 60 сут эксперимента при увлажнении материала хвостов разбавленным раствором серной кислоты многократно превысили предельно допустимые для водных объектов рыбохозяйственного значения. В частности, ПДК_{рбхз} превышены по никелю – в 3 раза, по меди и стронцию – в 5 раз, по цинку – в 17 раз, по марганцу – в 448 раз.

Отмечен интенсивный переход в раствор РЗЭ легкой группы. В частности, концентрация лан-

тана и церия в результирующих растворах по окончании эксперимента превышает аналогичные показатели в контроле (увлажнение дистиллированной водой) в 45 и 60 раз соответственно. В целом, поведение РЗЭ при выщелачивании схоже с поведением ТМ. Однако в отличие от ТМ, фитотоксичность РЗЭ еще недостаточно изучена.

Возможность и интенсивность выпадения кислотных дождей необходимо учитывать при геоэкологической оценке риска негативного влияния хвостов обогащения лопаритовых руд на окружающую среду.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Тимохину и А.А. Горячеву за отбор проб хвостов текущего производства, коллективу аналитиков Центра коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН.

Работа выполнена в рамках темы НИР 0226-2019-0011, и частично поддержана из средств гранта РФФИ №19-05-50065 Микромир.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горячев А.А., Красавцева Е.А., Лашук В.В., Икконен П.В., Смирнов А.А., Максимова В.В., Макаров Д.В. Оценка экологической опасности и возможности переработки хвостов обогащения лопаритовых руд // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 12. С. 46–51.
2. Горячев А.А., Лашук В.В., Красавцева Е.А., Алфертьев Н.Л., Макаров Д.В. Геоэкологическая оценка современного состояния разновозрастных хвостохранилищ рудника Карнасурт // Тр. Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 128–132.
3. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2018 г. [Электронный ресурс] / Министерство природных ресурсов и

- экологии Мурманской области, 2019.
<https://gov-murman.ru/region/environmentstate/>
4. Кислотные выпадения. Долговременные тенденции / Под ред. Ф. Я. Ровинского. Л.: Гидрометеопиздат, 1990. 440 с.
 5. *Крючков В.В., Макарова Т.Д.* Аэротехногенное воздействие на экосистемы Кольского Севера. Апатиты: Изд. Кольского научного центра АН СССР, 1989. 96 с.
 6. *Луговская А.С., Нестеров Д.П., Васильева Т.Н., Макаров Д.В., Макаров В.Н.* Минералообразование при взаимодействии горнопромышленных отходов с кислотными дождями и кислыми поровыми растворами // *Минералогия техногенеза*. 2003. Т. 4. С. 85–98.
 7. *Максимова В.В., Красавцева Е.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А.* Моделирование химического выветривания хвостов обогащения апатитонепелиновых руд под действием атмосферных осадков // *Минералогия техногенеза*. 2013. № 14. С. 203–209.
 8. *Маркович Т.И.* Особенности гипергенного преобразования минералов в сульфидных отвалах // *Минералогия техногенеза*. 2011. Т. 2. С. 62–76.
 9. *Маслобоев В.А., Селезнев С.Г., Макаров Д.В., Светлов А.В.* Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2014. № 3. С. 138–153.
 10. *Месяц С.П., Остапенко С.П.* Методический подход к оценке интенсивности химического выветривания минерального сырья техногенных месторождений // *Вестник Мурманского государственного технического университета*. 2013. Т. 16. № 3. С. 566–572.
 11. *Раткин Н.Е., Шаблова А.В.* Количественная оценка аэротехногенного загрязнения территории Мурманской области (часть 1) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2008. № 1. С. 38–44.
 12. *Раткин Н.Е., Шаблова А.В.* Количественная оценка аэротехногенного загрязнения территории Мурманской области (часть 2) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2008. № 3. С. 27–34.
 13. *Савенко А.В., Савенко В.С.* Влияние природных органических кислот на мобилизацию макро- и микроэлементов из горных пород // *Доклады Академии наук*. 2019. Т. 485. № 3. С. 351–355.
 14. *Савенко А.В., Савенко В.С.* Кислотная мобилизация алюминия из минералов и горных пород // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. 2018. № 5. С. 79–83.
 15. *Савенко А.В., Савенко В.С., Дубинин А.В.* Мобилизация макро- и микроэлементов из горных пород при их взаимодействии с водой // *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Матер. III Всерос. научн. конф. с международным участием. Улан-Удэ: Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН*, 2018. С. 165–169.
 16. *Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Немировский А.М.* Кислотность и ионный состав атмосферных осадков и аэрозолей в Новосибирской области // *Оптика атмосферы и океана*. 1996. Т. 9. № 6. С. 773–779.
 17. *Соколова Т.А.* Минералогия и микроморфология почв процессы разрушения кварца, аморфных минералов кремнезема и полевых шпатов в модельных опытах и в почвах: возможные механизмы, скорость, диагностика (анализ литературы) // *Почвоведение*. 2013. № 1. С. 98–112.
 18. *Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В.* Изменение нерудных минералов горнопромышленных отходов в процессе хранения под воздействием минеральных кислот // *Инженерная экология*. 2000. № 1. С. 31–40.
 19. *Beckwith R., Butler J.* Aspect of the chemistry of soil organic matter. Soils, an Australian viewpoint. Melbourne: CSIRO; London: Acad. press, 1983. 928 p.
 20. *Carpenter D., Boutin C., Allison J.E., Parsons J.L., Ellis D.M.* Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils // *PLoS one*. 2015. № 10 (6): e0129936.
 21. *Dehaye J., Badillo M., Zikovskiy L.* A laboratory study of the effects of acid rain on industrial waste and its impact on the physicochemical properties of groundwater // *Radioanal. Nucl. Chem*. 1988. V. 127. № 3. P. 209–217.
 22. *Grosjean N., Le Jean M., Berthelot C. et al.* Accumulation and fractionation of rare earth elements are conserved traits in the *Phytolacca* genus // *Sci Rep*. 2019. № 9. 18458.
 23. *Mikołajczak P., Borowiak K., Niedzielski P.* Phytoextraction of rare earth elements in herbaceous plant species growing close to roads // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. № 24 (16). P. 14091–14103.
 24. *Nazreen M., Amalina A., Omar M.* Bioaccumulation of Rare Earth Element by Water Lettuce (*Pistia stratiotes*) // *Oriental Journal of Chemistry*. 2017. № 33. P. 1097–1102.
 25. *Ramos S., Dinali G., Oliveira C., Martins G., et al.* Rare Earth Elements in the Soil Environment // *Current Pollution Reports*. 2016. № 2 (1). P. 28–50.
 26. *Thomas P., Carpenter D., Boutin C., Allison J.* Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species // *Chemosphere*. 2013. № 96. P. 57–66.
 27. *Wang X., Dong W., Dai X., Wang A., Du J., Tao Z.* Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid // *Appl. Radiat. Isot.* 2000. № 52. P. 165–73.
[https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(99](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(99)

MOBILIZATION OF ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS ELEMENTS FROM DRESSING TAILINGS OF LOPARITE ORES UPON ATMOSPHERIC PRECIPITATION

E. A. Krasavtseva^{a,b,#}, D. V. Makarov^{b,##}, E. A. Selivanova^{c,###}, V. V. Maksimova^{a,b,####},
and A. V. Svetlov^{b,#####}

^a Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic,
Federal Research Centre "Kola Science Centre RAS",
ul. Fersmana, 14, Apatity, 184209, Russia

^b Institute of North Industrial Ecology Problems, Federal Research Centre "Kola Science Centre RAS",
ul. Fersmana, 14a, Apatity, 184209, Russia

^c Geological Institute, Federal Research Centre "Kola Science Centre RAS",
ul. Fersmana, 14, Apatity, 184209, Russia

[#]E-mail: e.krasavtseva@ksc.ru

^{##}E-mail: makarov@inep.ksc.ru

^{###}E-mail: selivanova@geoksc.apatity.ru

^{####}E-mail: v.maksimova@ksc.ru

^{#####}E-mail: a.svetlov@ksc.ru

Mobilization of environmentally hazardous elements in dressing tailings of loparite ores under the influence of atmospheric precipitation was studied in laboratory. The dressing tailings of current ore production were the object of study. A lot of mining enterprises polluting the air, water and soil are concentrated in the Murmansk region. Sulfur dioxide is one of the priority air pollutants. To simulate the chemical weathering of dressing tailings, a 0.002 N sulfuric acid solution was used as an acid rain and distilled water, as a control. The experiments were carried out under static conditions in wetting-drying mode by placing the test tailing material in thermostate cells at a temperature of 50°C and daily moistening the samples with 25 ml of the above-mentioned solutions for 20, 40 and 60 days. In the end of experiments, the samples were washed with distilled water (S: L ratio = 1:10), filtered, and analyzed. The filtrate analysis showed a manifold increase in the rate of chemical weathering of minerals in the loparite ore dressing tailings under the conditions simulating the acid-rain effect. Silicate matrix destruction of the main tailing minerals and transition of environmentally hazardous elements into soluble forms intensifies abruptly in weakly acidic environment. The concentration of nonferrous metals in the resulting solutions after the 60-day-long experiments exceeded several times the maximum permissible concentration for water bodies of fishery value. The tailing material was moistened with a dilute sulfuric acid solution. An intense transition of rare-earth elements (REE) of the light group (La–Sm) into the solution was noted. In particular, the concentrations of lanthanum and cerium in the resulting solutions at the end of the experiments exceed the corresponding values in the control groups (treated with distilled water) by 45 and 60 times, respectively. However, unlike non-ferrous metals, the phytotoxicity of REEs has not been sufficiently studied yet. The probability and intensity of acid rains should be taken into account upon the hazard assessment of loparite ore dressing tailings for the environment.

Keywords: dressing tailings, migration, environmental hazard, non-ferrous metals, rare earth elements

REFERENCES

- Goryachev, A.A., Krasavtseva, E.A., Lashchuk, V.V., Ikkonen, P.V., Smirnov, A.A., Maksimova, V.V., Makarov, D.V. *Otsenka ekologicheskoi opasnosti i vozmozhnosti pererabotki khvostov obogashcheniya loparitovykh rud* [Assessment of the environmental hazard and the possibility of processing loparite tailings ores]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2020. V. 24. № 12. P. 46–51. (in Russian)
- Goryachev, A.A., Lashchuk, V.V., Krasavtseva, E.A., Alfert'ev, N.L., Makarov, D.V. *Geoekologicheskaya otsenka sovremennogo sostoyaniya raznovozrastnykh khvostokhranilishch rudnika Karnasurt* [Geoecological assessment of the current state of tailing dumps of different age at the Karnasurt mine]. *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNC RAN* [Proc. of the Fersman scientific session of the State Institute of the KSC RAS], 2020. № 17. P. 128–132. (in Russian)
- Doklad o sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchei sredy Murmanskoi oblasti v 2018 g.* [Report on the state and conservation of the environment in the Murmansk region in 2018]. Ministry of natural resources and ecology of the Murmansk region, 2019. Available at: <https://gov-murman.ru/region/environmentstate/> (accessed 15.01.2021)
- Kislotnye vypadeniya. Dolgovremennye tendentsii* [Acid fall-out. Long-term tendencies]. F. Ya. Rovinsky, Ed., Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1990, 440 p. (in Russian)
- Kryuchkov, V.V., Makarova, T.D. *Aerotekhnoгенное воздействие на экосистемы Кол'ского Севера* [Aerotechnogenic impact on ecosystems of the Kola North]. Apatity, Kola Scientific Center of the USSR Academy of Sciences, 1989, 96 p. (in Russian)
- Lugovskaya, A.S., Nesterov, D.P., Vasil'eva, T.N., Makarov, D.V., Makarov, V.N. *Mineraloobrazovanie pri vzaimodeistvii gornopromyshlennykh otkhodov s kislotnymi dozhdymi i kislymi porovymi rastvorami* [Mineral

- formation during the interaction of mining waste with acid rain and acidic pore solutions]. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2003. V. 4. P. 85–98. (in Russian)
7. Maksimova, V.V., Krasavtseva, E.A., Makarov, D.V., Masloboev, V.A. *Modelirovanie khimicheskogo vyvetrivaniya khvostov obogashcheniya apatito-nefelinovykh rud pod deistviem atmosferykh osadkov* [Modeling of chemical weathering of apatite-nepheline ore dressing tailings under the influence of atmospheric precipitation]. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2013. № 14. P. 203–209. (in Russian)
 8. Markovich, T.I. *Osobennosti gipergennogo preobrazovaniya mineralov v sul'fidnykh otvalakh* [Features of hypergene transformation of minerals in sulfide dumps]. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2011. V. 2. P. 62–76. (in Russian)
 9. Masloboev, V.A., Seleznev, S.G., Makarov, D.V., Svetlov, A.V. *Otsenka ekologicheskoi opasnosti khraneniya otkhodov dobychi i pererabotki medno-nikelevykh rud* [Evaluation of the environmental hazard of storage of wastes from mining and processing of copper-nickel ores]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2014. № 3. P. 138–153. (in Russian)
 10. Mesyats, S.P., Ostapenko, S.P. *Metodicheskii podkhod k otsenke intensivnosti khimicheskogo vyvetrivaniya mineral'nogo syr'ya tekhnogenykh mestorozhdeniy* [Methodical approach to assessing the intensity of chemical weathering of mineral raw materials from technogenic deposits]. *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013. V. 16. № 3. P. 566–572. (in Russian)
 11. Ratkin, N.E., Shablova, A.V. *Kolichestvennaya otsenka aerotekhnogennoy zagryazneniya territorii Murmanskoy oblasti (chast' 1)* [Quantitative assessment of airborne industrial pollution of the Murmansk region territory (part 1)]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*, 2008. № 1. P. 38–44. (in Russian)
 12. Ratkin, N.E., Shablova, A.V. *Kolichestvennaya otsenka aerotekhnogennoy zagryazneniya territorii Murmanskoy oblasti (chast' 2)* [Quantitative assessment of airborne industrial pollution of the territory of the Murmansk region territory (part 2)]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*, 2008. № 3. P. 27–34. (in Russian)
 13. Savenko, A.V., Savenko, V.S. *Vliyaniye prirodnykh organicheskikh kislot na mobilizatsiyu makro- i mikroelementov iz gornykh porod* [Influence of natural organic acids on the mobilization of macro- and microelements from rocks]. *Doklady Akademii nauk*, 2019. V. 485. № 3. P. 351–355. (in Russian)
 14. Savenko, A.V., Savenko, V.S. *Kislotnaya mobilizatsiya alyuminiya iz mineralov i gornykh porod* [Acid mobilization of aluminum from minerals and rocks]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4: Geologiya*, 2018. № 5. P. 79–83. (in Russian)
 15. Savenko, A.V., Savenko, V.S., Dubinin, A.V. *Mobilizatsiya makro- i mikroelementov iz gornykh porod pri ikh vzaimodeystvii s vodoi* [Mobilization of macro- and microelements from rocks during their interaction with water]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami. Materialy tret'ey Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem* [Geological evolution of the interaction of water with rocks. Materials of the third All-Russian scientific conference with international participation]. Ulan-Ude, Buryat Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 2018. P. 165–169. (in Russian)
 16. Smolyakov, B.S., Pavlyuk, L.A., Nemirovskii, A.M. *Kislotnost' i ionnyi sostav atmosferykh osadkov i aerozoley v Novosibirskoy oblasti* [Acidity and ionic composition of atmospheric precipitation and aerosols in the Novosibirsk region]. *Optika atmosfery i okeana*, 1996. V. 9. № 6. P. 773–779. (in Russian)
 17. Sokolova, T.A. *Mineralogiya i mikromorfologiya pochvy; protsessy razrusheniya kvartsa, amorfnykh mineralov kremnezema i polevykh shpatov v model'nykh opytakh i v pochvakh: vozmozhnye mekhanizmy, skorost', diagnostika (analiz literatury)* [Mineralogy and micromorphology of soils, the processes of destruction of quartz, amorphous minerals of silica and feldspars in model experiments and in soils: possible mechanisms, speed, diagnostics (review of publications)]. *Pochvovedeniye*, 2013. № 1. P. 98–112. (in Russian)
 18. Chanturia, V.A., Makarov, V.N., Makarov, D.V. *Izmeneniye nerudnykh mineralov gornopromyshlennykh otkhodov v protsesse khraneniya pod vozdeistviem mineral'nykh kislot* [Changes in nonmetallic minerals of mining waste during storage under the influence of mineral acids]. *Inzhenernaya ekologiya*, 2000. № 1. P. 31–40. (in Russian)
 19. Beckwith, R., Butler, J. Aspect of the chemistry of soil organic matter. Soils, an Australian viewpoint. Melbourne, CSIRO, London, Acad. press, 1983, 928 p. (in Russian)
 20. Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J.E., Parsons, J.L., Ellis, D.M. Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species growing in contaminated soils. *PLoS One*, 2015. № 10 (6): e0129936. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129936>.
 21. Dehaye, J., Badillo, M., Zikovskiy, L. A laboratory study of the effects of acid rain on industrial waste and its impact on the physicochemical properties of groundwater. *Radioanal. Nucl. Chem*, 1988. V. 127. № 3. P. 209–217.
 22. Grosjean, N., Le Jean, M., Berthelot, C. et al. Accumulation and fractionation of rare earth elements are conserved traits in the *Phytolacca* genus. *Sci Rep*, 2019. № 9, 18458. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54238-3>
 23. Mikołajczak, P., Borowiak, K., Niedzielski, P. Phytoextraction of rare earth elements in herbaceous plant species growing close to roads. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017. № 24 (16). P. 14091–14103. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8944-2>.
 24. Nazreen, M., Amalina, A., Omar, M. Bioaccumulation of rare earth element by water lettuce (*Pistia stratiotes*). *Oriental Journal of Chemistry*, 2017. № 33. P. 1097–1102. <https://doi.org/10.13005/ojc/330305>.
 25. Ramos, S., Dinali, G., Oliveira, C., Martins, G., Moreira, C., Siqueira, J., Guilherme, L. Rare earth elements in the soil environment. *Current Pollution Reports*, 2016. № 2 (1). P. 28–50. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>.
 26. Thomas, P., Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere*, 2013. № 96. P. 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.020>.
 27. Wang, X., Dong, W., Dai, X., Wang, A., Du, J., Tao, Z. Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. *Appl. Radiat. Isot.*, 2000. № 52. P. 165–73. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00133-5](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00133-5)