

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ
Книга 1 – ГЕОЛОГИЯ
Том 103

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITE DE SOFIA "ST. KLIMENT OHRIDSKI"
FACULTE DE GEOLOGIE ET GEOGRAPHIE
Livre 1 – GEOLOGIE
Tome 103

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕН СЪСТАВ НА УТАЙКАТА
В ХВОСТОХРАНИЛИЩЕТО НА ЛЪКИ (ЦЕНТРАЛНИ РОДОПИ):
ВЛИЯНИЕ ВЪРХУ ОКОЛНАТА СРЕДА

ВИКТОРИЯ ВАНГЕЛОВА¹, ЕЛЕНА НЕЙКОВА²

¹ Катедра минералогия, петрология и полезни изкопаеми, СУ;
e-mail: patrikova@yahoo.com

² Музей по минералогия, петрология и полезни изкопаеми СУ;
e-mail: min_museum@gea.uni-sofia.bg

Victoria Vangelova, Elena Neykova. MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF LAKY DAM SEDIMENTS
(CENTRAL RHODOPE): ENVIRONMENTAL EFFECTS

Laky tailing (GORUBSO Ltd property) is situated in very cross-county karst region about a 3 km north of the town in the Lakinska river valley. Quartz (white, transparent, yellowish, redish, greenish) is the important mineral of dam sediments. Carbonates (mostly calcite), feldspars, kaolinite, biotite, white mica, chlorite, hematite, pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, epidote, amphibole are minor but widespread. Native silver, garnet, rhodonite, johannsenite, wollastonite are rare and characteristic to the hypogene mineralization of Laky ore deposits. In tailing materials were determined high contents of Fe (17484 ÷ 212863), Mn (4350 ÷ 28351), Zn (283 ÷ 11607), Pb (154 ÷ 15376) and Cu (89 ÷ 5357) according atomic absorption and ICP analyses (in ppm). The concentration of other elements is quite lower: Ag (< 1 ÷ 23), Au (0,01 ÷ 0,08), Co (11,3 ÷ 217), Ni (13,3 ÷ 414), Cd (4 ÷ 70), As (18 ÷ 152), Mo (11,3 ÷ 19,2), Cr (< 2 ÷ 51), Bi (< 20 ÷ 90). Sb, Se and Te are below the limit of determination of the methods. In alluvial sediments were established elevated values of Fe (11047 ÷ 39469), Mn (349 ÷ 3680), S (1396 ÷ 13091), Pb (59,8 ÷ 12700), Zn (88 ÷ 4901) and Cu (17,6 ÷ 9769,6). In all samples are identified Cr (20,6 ÷ 50), Ni (9,5 ÷ 31), Co (4,7 ÷ 28,3), Cd (0,8 ÷ 31,3) and Mo (0,7 ÷ 35,4), while As (< 5 ÷ 25) and Bi (< 5 ÷ 66) are unusual. The concentration of heavy metals in rivers and tailing-turnover water is quite below highest values. No danger of acid mine drainage a cause of their alkaline pH (7,51 ÷ 8,90) could be predicted. These results indicate that Laky tailing could not be technogene deposits and important factor of environmental pollution. At the same time the risc of contamination always exists because of eolic erosion and karst basement (most likely due to the possibility of water breakthrough the marbles and input of dam sediments in the Lakinska River).

Key words: Central Rhodopes, Laky tailing, dam sediments, sulphide minerals, trace elements, ICP.

Хвостохранилището в Лъки (Централни Родопи) е собственост на ГОРУБСО-Лъки, което разработва оловно-цинковите находища Говедарника и Горанска падина. Рудата се преработва на място във флотационната фабрика в гр. Лъки, където се получава Pb-Zn концентрат, а остатъкът (нерудната маса с по-голямата част от халкопирита и пирита) се изхвърля в хвостохранилището непосредствено до града. По-ранните изследвания на В. Вангелова (Вангелова и др., 2007, 2009) на хипогенната минерализация в действащите рудници показват, че сулфидните минерали в тях са носители на най-различни елементи-примеси, включително и на вредни тежки метали, някои от които са с повишени концентрации. Повечето от тези елементи заедно с техните минерали-носители попадат в хвостохранилището, където се натрупват с години. В същото време публикувани данни за състава на утайката в него липсват. Няма информация и за това дали то може да се превърне в техногенно находище или в потенциален замърсител на района, както и какво е влиянието му върху околната среда до момента и какви са евентуалните рискове за екологията в бъдеще. Затова основната цел на настоящето изследване е да се опита да отговорим доколкото можем на всички тези въпроси, за да се оценят перспективите на хвостохранилището и рискът от замърсяване за района, свързан с неговата експлоатация.

Теренните изследвания са проведени през месец юли 2009 г. във връзка с работата по проект № 280/2009 „Оценка на риска от замърсяване на хвостохранилището в гр. Лъки“ към Фонд научни изследвания на СУ. Направено е плочно опробване на утайката в хвостохранилището и утаечното езеро, което е част от комплекса. Взети са и проби от речни води и алувиални пясъчливи наслаги в близост до град Лъки и надолу по течението на река Лъкинска по посока на Юговско ханче.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

По време на теренните изследвания са взети 31 проби от утайката на хвостохранилището, 8 проби от утаечното езеро, 11 от речните наслаги и 11 водни проби. Всички те са анализирани в лабораториите на СУ „Св. Климент Охридски“ (атомно-абсорбционни и рентгеноструктурни анализи) и МГУ „Св. Иван Рилски“ (11 ICP анализа на 17 елемента във води, 23 ICP анализа на 15 елемента в твърди утайки и 3 ICP анализа за Au с точност до 0,0n g/t). Атомно-абсорбционните анализи (27 броя на 15 елемента и 12 броя само за сребро) са извършени на атомно-абсорбционен спектрофотометър Perkin-Elmer 3030, пламък: въздух-ацетилен, в Лабораторията по химичен анализ при ГГФ на СУ (аналитик: Петя Ботева), където е определена и общата минерализация на води и тяхното рН (аналитик: ас. д-р Таня Стоилкова).

Рентгенографските изследвания (50 броя) са осъществени с дифрактометър TUR M62 със стъпково сканиране. Праховите дифрактограми са заснети с филтрувано кобалтово лъчение в ъгловия диапазон 2Θ 4–80°, стъпка 0.03° 2Θ и време на експозиция на стъпка 1.5 s (аналитик: Веселина Накова). За определяне на минералните фази е използвана международна база данни за прахови дифрактограми ICCD. За доуточняване на минералния състав и по-добрата му корелация с резултатите от атомно-абсорбционните и ICP анализите всички твърди утайки са разгледани под лупа LEICA EZ4D на увеличение 35 в музея по Минералогия, като са направени дигитални снимки на някои от по-рядко разпространените, но типоморфни за находищата, минерали, както и на преобладаващите фракции и количествени съотношения.

КРАТКА ТЕХНОЛОГИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ХВОСТОХРАНИЛИЩЕТО

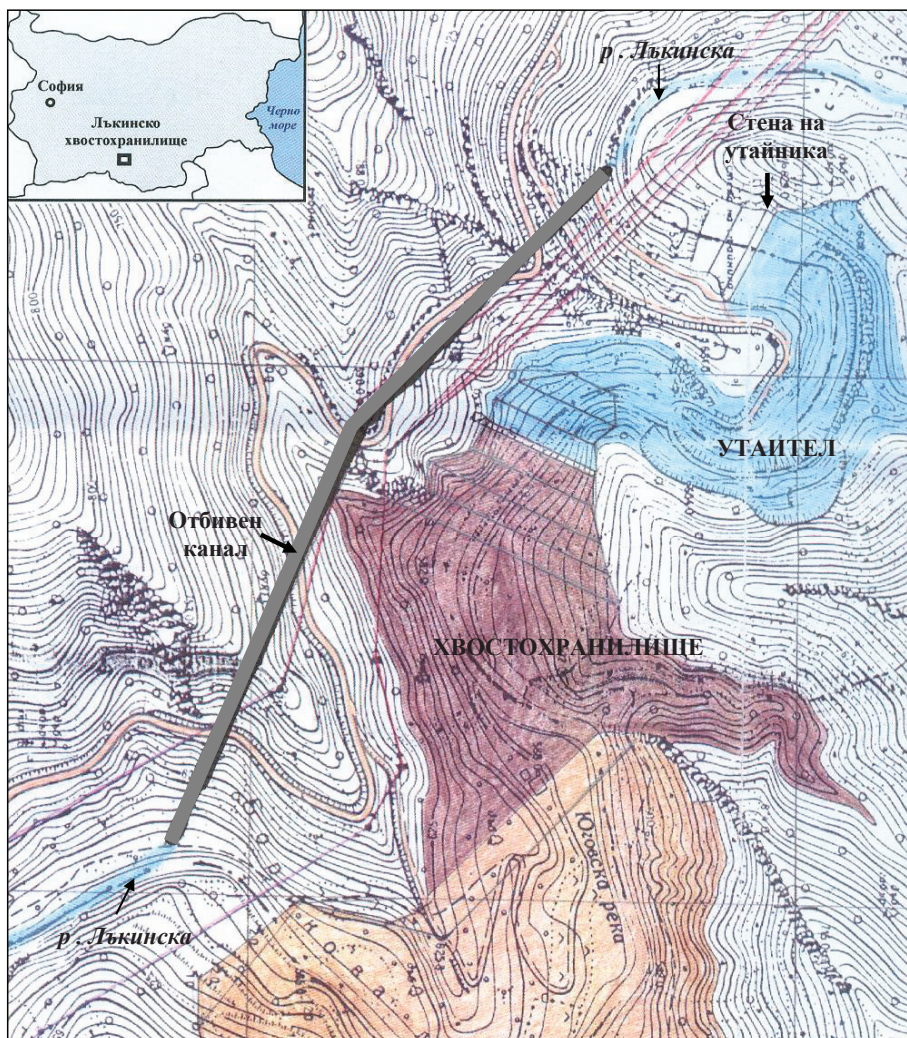
Основният обект на настоящето изследване е действащото хвостохранилище ЛЪКИ – 2, КОМПЛЕКС, разположено северно от Лъки на около 3 km в коритото на река Лъкинска (фиг. 1)¹ между две каменно-насипни диги на обща площ 349 000 m². Включва две съоръжения: утаечно езеро на кота 643 и езерото на бившето хвостохранилище ЛЪКИ 2 – ЯЗОВИР на кота 610, които образуват единен комплекс с двуетапно пречистване. Утаечното езеро се намира откъм страната на преливника и язовирната стена и има обем за депониране $5,5 \times 10^6$ m³. Стената е висока 40 m и е изградена от насипен материал на кота 613,64. До изграждането на отбивния канал през 2009 г. водите, минаващи през преливника, са се вливали в реката. Хвостохранилище ЛЪКИ – 2 е проектирано през 1985 г. под наименованието ЛЪКИ – 2, ВРЕМЕННО и е въведено в експлоатация през 1987 г. с първоначална проектна мощност $1,2 \times 10^6$ m³ отложен отпадък. Първоначалният проект е предвиждал използването му до 1991 г., след което да се търси генерално решение за удължаване на срока му на действие с включване на отбивен тунел. Закъснението както в строителството, така и в проектирането на тунела, налага надграждането на хвостохранилището да продължи и над проектната кота 625 m. През 1992 г. след нови стабилитетни изследвания е разрешено запълването му до кота 628.

От началото на 1993 г. намивните работи се водят по двете крила – северно (долно) и южно (горно). Крилото, по което се извършват намивните работи, се разделя на секции с пясъчни диги, перпендикулярни на намивния фронт. Срокът на работа на крилата е около 5–6 месеца, като с увеличаването на височината на намиване този срок постоянно намалява поради намаляване на площта за депониране. Когато на едното крило се извършват намивни работи, другото се осушава, изграждат се вторични диги, оформят се отделните секции и се монтира намивният хвостопровод за следващото намиване. Намиването се осъществява през 8 m, като се поддържа линия на плажа с дължина над 100 метра. През 1997 г. е завършен и предаден работният проект за надграждане до кота 660 с общ обем за депониране $4,6 \times 10^6$ m³. При сегашното състояние на котата на намиване и местоположение на дигите, оставащият за усвояване обем е 760×10^3 m³, т. е. при предвижданата мощност ще стигне за още 6–8 години.

След 2004 г. хвостохранилището се изгражда по класическия начин с намиване по проект на НИПРОРУДА АД – София и НИПРОРУДА ООД – Пловдив. Основните съоръжения, обслужващи експлоатационната му дейност, са: горна каменно-насипна стена на кота 623; долна каменно-насипна стена на кота 618; колектор за избистрени води; намивен хвостопровод от стоманени тръби $\Phi=216 \times 6$ mm и отклонки с $\Phi=125$ mm; отбивна траншея и мост от железобетонни елементи над реката; работен тръбопровод $\Phi=200$ mm (базалтов); аварийен тръбопровод $\Phi=200$ mm (стоманен); контролно измервателна система. Горната каменно-насипна стена е изградена върху отложен хвост при кота 612. Височината ѝ е 11 метра, дължината е 250 m, а наклонът на сухия откос е 1:1.7. Долната каменно-насипна стена е фундирана върху отложен

¹ По данни на Отчета за извършения мониторинг по Програмата за отстраняване на екологичните щети, причинени до момента на приватизацията на „ГОРУБСО-ЛЪКИ“ АД, гр. Лъки, обл. Пловдивска. Изготвил: инж. В. Пехливанов, м. януари, 2008 г. (гр. Лъки).

хвост на кота 612. Височината ѝ е 6 m, дължината – 210 m. Широчината на петата е 32 метра, а на короната – 6 метра, т. е. наклонът на откоса е 1:1.6. Двете преградни стени са изградени с материали, добити при прокарване на отбивния канал. Дължината на отбивния канал е 230 метра, а средното му сечение е 46 m². Прокопан е в твърди скали, поради което по дъното и бордовете му не са констатирани свлачищни и ерозионни процеси.



Фиг. 1. Карта на хвостохранилище ЛЪКИ – 2, КОМПЛЕКС в мащаб 1:10 000 (по непубликувани материали)

Fig. 1. Map of LAKY – 2, COMPLEX tailing in scale 1:10 000 (unpublished material)

Язовирната стена е каменно-насипна с тънко наклонено глинено ядро и изключително стръмни откоси, което съгласно сега действащата нормативна уредба не се препоръчва при високи строежи в земетръсни райони. За сега устойчивостта ѝ се смята за приемлива, т. к. изчисленията за стабилност на откосите на повърхностно обрушване при земетръс от VIII степен показват задоволителни резултати, а видимото им състояние е добро. По-съществен проблем е, че тя е изградена върху силно окарстени мрамори и още при първото завиряване се появяват извори по склоновете. Проведените уплътнителни мероприятия (инжекционна завеса и бетонно покритие) само частично редуцират филтрацията, т. к. и сега в долния участък на хвостохранилището има 11 извора на подземни води (10 на десния и един на левия скат) с общ дебит около 180 l/s, което е реална опасност за сигурността на стената. Проведените геофизичните проучвания потвърждават наличието на зони на филтрация зад ядрото, но не се открива механизмът на оводняване, т. е. проблемът остава неразрешен. Освен това водното ниво в язовира не се мери, а латовият водочет на левия бряг на езерото е разрушен.

Съществуват редица рискови фактори и по отношение на самото хвостохранилище, свързани главно с карстовия релеф и факта, че преградните му стени са изградени не върху твърда скала, а върху отложен в хвостохранилище ЛЪКИ – 2, ЯЗОВИР пласт хвост с дебелина до 30 m. Въпреки това в досегашната експлоатация няма проявени неблагоприятни явления, свързани с геоложките и хидрогеоложките условия на площадката на хвостохранилището. Извършват се редовни наблюдения за нивото на депресионната повърхност и визуални огледи на въздушния откос, водоотливните и дренажните съоръжения. Пречиствателната ефективност от хвостохранилището се наблюдава ежедневно визуално от дежурния и експлоатационен персонал. Веднъж на тримесечие (при съмнения и по-често) се извършват химични анализи на изпусканите в язовирното езеро води от акредитираната регионална лаборатория към Изпълнителната агенция по околна среда в Смоляна. Същевременно не се извършва геодезичен контрол върху деформациите на стената и не се мери водното ниво в утаечното езеро и дължината на плажа, от която зависи нивото на депресионната повърхност и стабилитет на хвостохранилището. Така че възможността за аварии не е изключена, а пробивите на вода в силно окарстените мрамори в повечето случаи са непредсказуеми и трудно контролируеми. До опасно вдигане на нивото на утаечното езеро при скатните преливници може да се стигне и при допълнителни количества водни маси при продължителни проливни дъждове или интензивни снеготопене, както и при задръстване на колектора от плаващи предмети, шума, сухи тревни или дървесни стебла.

МИНЕРАЛЕН И ГЕОХИМИЧЕН СЪСТАВ НА УТАЙКАТА В ХВОСТОХРАНИЛИЩЕТО „ЛЪКИ-2, КОМПЛЕКС“

Минераложките изследвания на взетите проби от хвостохранилището показват, че независимо от гранулометрията на утайката, съставът ѝ е доста сходен (табл. 1, фиг. 2). Според рентгено-структурните анализи преобладават кварц, калцит, фелдшпати, каолинит, слюда (биотит или серицит) и хлорит. Съдържанието на сулфидните минерали в повечето случаи е под границата на откриваемост на фазовия анализ, но при наблюдение под лупа във всички проби са установени пирит и халкопирит, по-рядко сфалерит и галенит, което вероятно се дължи на по-финото им раздробяване и стриване (т. к. всички ААА показват доста високи съдържания на Zn и Pb – табл. 3). Разпределението им е доста хомогенно в проби, взети от обръщаната утайка, докато под

Таблица 1
Table 1

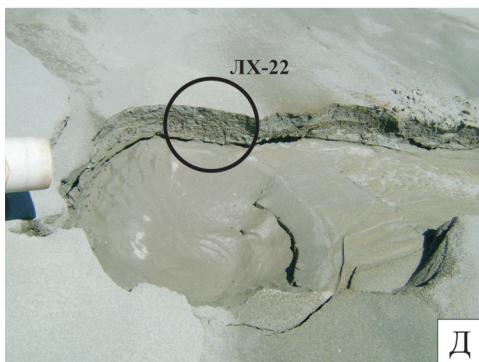
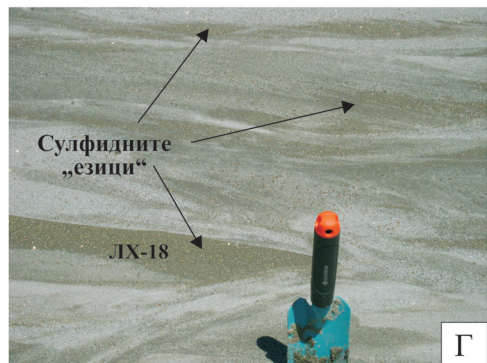
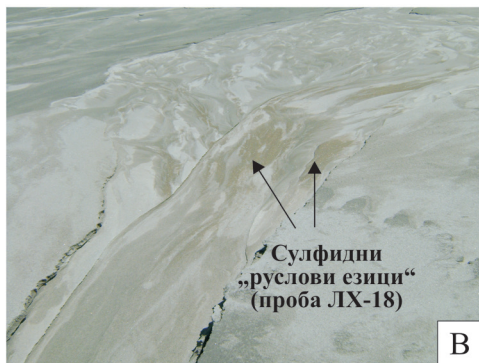
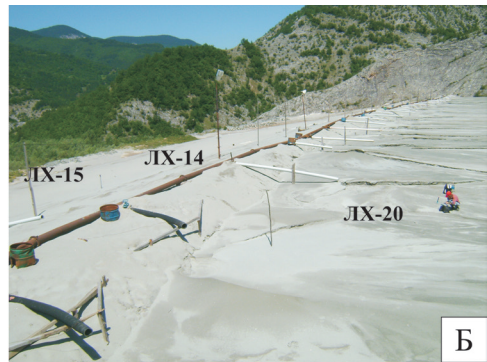
Описание и минерален състав на пробите от хвостохранилището в Лъки
Description and mineralogy of samples from Laky tailing

№	Проба №	Описание на пробата и мястото ѝ на взимане [N 41°51'33.6"; E 024°49'46.1"]	Минерален състав по данни от X-ray
1	ЛХ-1	Мокра неспоена утайка от повърхността на обръщания материал с варираща гранулометрия (главно 0,5 ÷ 0,25 mm) в близост до оборотната вода на хвостохранилището (~ 100 m от тръбите)	Кварц (Qz), калцит (Cc), каолинит (Kaol), фелдшпат
2	ЛХ-2	Суха неспоена пясъчлива утайка (~ 0,5 ÷ 0,25 mm) от обръщания материал, взета на 10 cm в дълбочина до оборотната вода	Qz, Kaol, Cc фелдшпат (Fs)
3	ЛХ-3	Засъхнали по-глинести корички (< 0,25 mm) от повърхността на обръщаната утайка в близост до оборотната вода	Qz, Kaol, Cc, Fs
4	ЛХ-4	Сборна браздова вертикална проба от стратифицирана неспоена утайка с различна гранулометрия (предимно 0,5 ÷ 0,25 mm) от склона на 1-2 m насип от обръщан материал до оборотната вода	Qz, Kaol, Fs, Cc
5	ЛХ-5	Нespoена суха утайка (с преобладаваща фракция 0,5 ÷ 0,25 mm), взета на 60-70 cm в дълбочина под насипа от обръщания материал в близост до оборотната вода (фиг. 2 – А)	Qz, Kaol, Fs, Cc
6	ЛХ-6	Набогатена на пирит и халкопирит проба (~ 0,5 ÷ 0,25 mm) от долинището на 15 cm „склонче“ на около 0,5 m от тръбите	Qz, Kaol, Fs, Cc, пирит (Py)
7	ЛХ-7	Нespoена суха утайка (главно < 0,25 mm), взета на 20-30 cm в дълбочина непосредствено под тръбите	Qz, Kaol, Cc, Py
8	ЛХ-8	Обогатен на пирит и халкопирит „език“ (~ 0,5 ÷ 0,1 mm)	Qz, Py, Cc-?
9	ЛХ-9	Нespoена суха утайка (~ 0,5 ÷ 0,1 mm), взета на 15–20 cm в дълбочина между две тръби (на ~ 2 m от всяка)	Qz, хлорит (Chl), Cc, Fs, Py
10	ЛХ-10	По-глинеста кора (главно < 0,25 mm) от повърхността на необръщания материал в хвостохранилището на 20 m от тръбите	Qz, Cc, Kaol, Chl, серицит (Ser)-?
11	ЛХ-11	Нespoена по-глинеста кора (< 0,25 mm), взета до 10 cm в дълбочина на 50 m от тръбите по посока на водното огледало	Qz, Kaol, Chl, Fs, Cc
12	ЛХ-12	Нespoена суха утайка (с преобладаваща фракция < 0,1 mm), взета до 15-20 cm в дълбочина на 70 m от тръбите	Qz, Chl, Cc, Fs, слода
13	ЛХ-13	Браздова проба от неспоен сух материал (предимно 0,5 ÷ 0,25 mm), взета напречно на насипа от обръщаната утайка в близост до пясъчливата дига на хвостохранилището	Qz, Chl, Cc, Fs
14	ЛХ-14	Нespoена суха утайка (главно < 0,25 mm) от повърхността, взета откъм насипната дига на хвоста ~ 1,5 m от тръбите	Qz, Kaol, Fs, Cc
15	ЛХ-15	Нespoен сух материал (< 0,5 mm) от пясъчливия насип на дигата на 20-тина m от тръбите, който се разнася от вятъра по долината	Qz, Fs, Cc, Py, Chl-?, слода-?
16	ЛХ-16	Нespoена суха утайка (главно 0,5 ÷ 0,25 mm), взета до 20 cm в дълбочина под тръбите и ~ 70 m от борда на хвостохранилището	Qz, Chl, Cc, плагиоклаз
17	ЛХ-17	Нespoена суха „медуруслова“ утайка (< 0,5 mm), взета на 20 cm в дълбочина между тръбите в близост до пясъчната дига	Qz, Fs, Cc, Py
18	ЛХ-18	Концентрирана рудна фракция (предимно 0,5 ÷ 0,25 mm) от русловите „езици“ (фиг. 2Б)	Qz, Py, Kaol, Cc, родонит- (гросулар)-?

Таблица 1 (продължение)
Table 1 (continued)

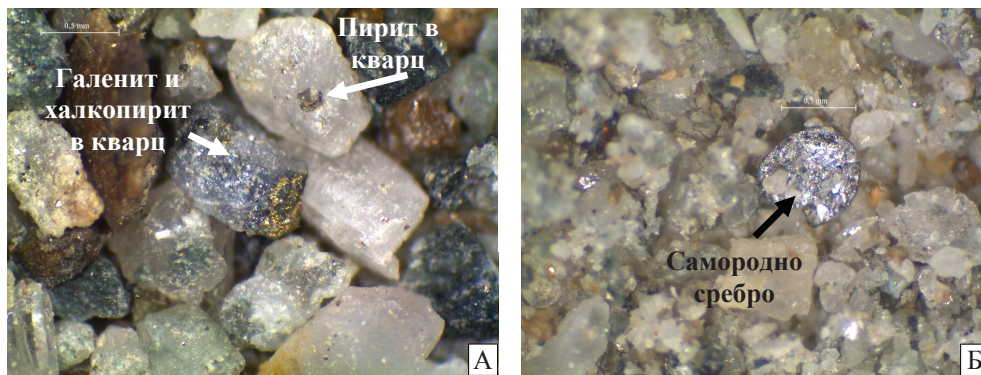
№	Проба №	Описание на пробата и мястото ѝ на взимане [N 41°51'33.6"; E 024°49'46.1"]	Минерален състав по данни от X-ray
19	ЛХ-19	Нespoена суха „руслова“ утайка (< 0,5 mm), взета на 30 cm в дълбочина на 30 m от тръбите и ~ 50 m от борда на хвоста	Qz, Cc, Kaol, Fs
20	ЛХ-20	Нespoена суха „междуруслова“ утайка (~ 0,25 ÷ 0,1 mm), взета от 40 cm в дълбочина на 50 m от тръбите	Qz, Kaol, Fs, Cc, Py
21	ЛХ-21	Нespoена леко влажна „руслова“ утайка (главно < 0,1 mm), взета на 20 cm в дълбочина на 50 m от тръбите и на 10 m латерално встрани от ЛХ-20 по посока на борда на хвостохранилището	Qz, Cc, Kaol, Fs
22	ЛХ-22	Браздова проба от 30-40 cm склонче до тръбите със стратифицирана на няколко нива концентрирана рудна фракция (~ 0,5 ÷ 0,1 mm) (фиг. 2В, Г)	Qz, Py, Cc, Kaol, Fs
23	ЛХ-23	Повърхностна проба от набогатено на рудна фракция (< 0,5 mm) „котлованче“ под съседната на ЛХ-20 тръба	Qz, Py, галенит, биотит, Kaol, Cc
24	ЛХ-24	Нespoена суха „руслова“ утайка (главно < 0,25 mm), взета до 20 cm в дълбочина на 30 m от тръбите и ~ 30 m от борда на хвоста	Qz, Py, Kaol, Cc
25	ЛХ-25	Нespoена суха „междуруслова“ утайка (главно < 0,25 mm) от 20 cm в дълбочина на 20 m от тръбите и на 5 m встрани от ЛХ-24	Qz, Py, слюда, Fs, Cc, Kaol-Chl
26	ЛХ-26	Нespoена суха утайка (< 0,5 mm), взета на 20 cm в дълбочина под кората на ЛХ-27	Qz, Py, Cc, Kaol, Fs
27	ЛХ-27	Повърхностна кора (главно < 0,25 mm), взета до борда на хвоста	Qz, Py, Kaol, Cc, Fs
28	ЛХ-28	Нespoена суха „руслова“ утайка (с преобладаваща фракция 0,5 ÷ 0,25 mm), взета до 20 cm в дълбочина на 10 m от тръбите и на 20 m от борда на хвоста (в близост до ограждащите го скали)	Qz, Py, Fs, Kaol, Cc
29	ЛХ-29	Проба от неспоен сух материал (главно < 0,25 mm), взета от 1-ва „тераса“ на пясъчната дига на хвостохранилището	Qz, Py, Kaol, Cc
30	ЛХ-30	Проба от мокра неспоена утайка (главно < 0,1 mm), взета от втората „тераска“ на пясъчната дига на хвостохранилището	Qz, Kaol, Cc, Fs
31	ЛХ-31	Проба от неспоен сух материал (< 0,5 mm) от долните нива на пясъчната дига, който се разнася от вятъра по речната долина	Qz, Py, Kaol, Cc, Fs

тръбите и по „езиците“ на течение се забелязва известно набогатяване на по-тежката фракция, най-вече пирит и халкопирит (фиг. 2В, Г). Освен вече споменатите минерали, в повечето проби се срещат епидот, амфибол, хипогенен хематит, по-рядко самородно сребро (фиг. 3Б), гранат, родонит, воластонит и йохансенит. Предполага се, че в утайката на хвостохранилището в диспергирано състояние присъстват всички рудни и нерудни минерали, характерни за находищата в Лъкинското рудно поле (Димитров, 1966; Стойнова, 1965, 1988), особено Mn-съдържащите силикати и карбонати (Вангелова и др., 2007, 2009), но количеството им и размерът са твърде малки, което затруднява определянето им под лупа.



Фиг. 2. А – насип от обръщан материал в хвостохранилището с местата на взимане на пробите ЛХ-1, ЛХ-2, ЛХ-3, ЛХ-4 и ЛХ-5; Б – пясъчната дига на хвостохранилището с тръбите, от които изтича отпадъкът от флотацията с мястото на взимане на пробите ЛХ-14, ЛХ-15 и ЛХ-20; В, Г – концентрирана рудна фракция (проба ЛХ-18) от сулфидните „русови“ езици; Д, Е – браздова проба от образувано до тръбите 30–0 см „склонче“ със стратифицирана на няколко нива рудна фракция (проба ЛХ-22)

Fig. 2. А – tailing overturned material with location of samples ЛХ-1, ЛХ-2, ЛХ-3, ЛХ-4 and ЛХ-5; Б – tailing sand embankment and flotation waste discharged pipes with location of samples ЛХ-14, ЛХ-15 and ЛХ-20; В, Г – concentrate ore fraction (sample ЛХ-18) from sulphide “channel” tongues; Д, Е – line sample from 30–40 cm slope around the pipes with strata-bound ore fraction in several levels (sample ЛХ-22)



Фиг. 3. Минерален състав на утайката от хвостохранилището: А – прозрачен, бял, хематитизиран, хлоритизиран кварц и кварц с включения от галенит, халкопирит и пирит (проба ЛХ-22); Б – самородно сребро, кварц, калцит, хлорит, биотит, халкопирит (проба ЛХ-3)

Fig. 3. Mineral composition of dam sediments: А – transparent, white, hematitized, chloritized quartz and quartz with galena, chalcopyrite and pyrite inclusions (sample ЛХ-22); Б – native silver, quartz, calcite, chlorite, biotite, chalcopyrite (sample ЛХ-3)

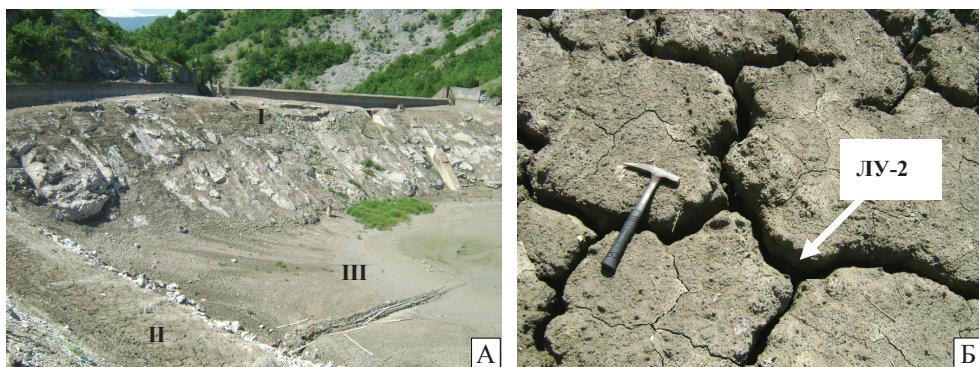
Преобладаващият минерал е кварцът. Цветът му е доста разнообразен: както прозрачен и млечнобял, така и жълтеникав, червеникав и зеленикав, което се дължи на микровключения главно от лимонит, хематит и хлорит. Сравнително често той е финопрорасъл с главните сулфидни минерали: галенит, халкопирит и пирит (фиг. 3А), по-рядко сфалерит, чиито размери обикновено не превишават 0,2–0,3 mm. Това показва, че пълното извличане на металите чрез използваните технологии при флотация е практически невъзможно и една част от тях (заедно с елементите им примеси) винаги ще попада в утайката на хвостохранилището.

Пирит и халкопирит са установени не само във всички проби от хвостохранилището, но и в тези, взети извън него: от пясъчния насип на дигата, от тераската на 50 m под нея и под преградната стена. При това разликата в състава и гранулометрията на утайката в хвоста и извън него не е особено голяма (ако не броим набогатените на сулфиди стратифицирани нива и „езици“ на течение). Следователно, една част от сухата утайка в хвостохранилището заедно с всички присъстващи в нея минерали (и нерудни, и рудни) се разнася от вятъра навсякъде по долината (включително и в околностите на град Лъки) и вероятно се абсорбира от почвения слой и растителността.

Проблемът с ветровата ерозия се отнася и за утаечното езеро. Съставът на утайката в него не се различава съществено от този в хвостохранилището (табл. 2, фиг. 4), относително по-високо е само съдържанието на каолинита – вероятно главно за сметка на фелдшпата, чиято промяна тук е доста по-напреднала и интензивна. Отново преобладава кварцът с всичките му разновидности и оцветявания (включително и фино прорасъл със сулфиди, особено галенит), широко са разпространени фелдшпат, каолинит, калцит (често лимонитизиран и хематитизиран по цепителните повърхнини), серицит и хлорит, по-рядък (според рентгеноструктурните анализи) е пиритът. При наблюдението под лупа обаче е установено, че пиритът е повсеместен, но в повечето случаи е

Описание и минерален състав на пробите от утаечното езеро
Description and mineralogy of samples from tailing lake

№	Проба №	Описание на пробата и мястото ѝ на взимане [N 41°51'33.6"; E 024°49'46.1"]	Минерален състав по данни от X-ray
1	ЛУ-1	Засъхнала във вид на кора финозърнеста утайка (главно < 0,1 mm) от повърхността, взета до стената, откъдето е „преливал“ материалът (фиг. 3А)	Кварц, каолинит (Kaol), фелдшпат, калцит, серицит-?
2	ЛУ-2	Финозърнест (< 0,1 mm) неспоен материал, взет от вертикалните пукнатини на изсъхване в глинестата утайка (т. нар. вертисоли) на дълбочина до 20 cm (фиг. 3Б)	Кварц (Qz), хлорит (Chl), фелдшпат (Fs), мусковит-серицит-?
3	ЛУ-3	Повърхностна кора от суха глинестата утайка (преобладаващо < 0,1 mm) от дъното на утаечното езеро	Qz, Fs, Kaol, калцит (Cc), Chl, серицит-?
4	ЛУ-4	Финозърнеста (предимно < 0,1 mm) коричка от втора „заливна“ тераска от долината на утайника (фиг. 3В)	Qz, Chl, Fs, Cc, слюда
5	ЛУ-5	Суха напукана коричка (< 0,1 mm) от 4-та „заливна“ тераска (на 1 m над ЛУ-4), която се разнася от вятъра	Qz, плагиоклаз, Chl, Cc, пирит, мусковит
6	ЛУ-6	Нespoен сух материал (главно 0,5 ÷ 0,1 mm) от трета „заливна тераса“, взет от дълбочина до 30 cm	Qz, Kaol, пирит
7	ЛУ-7	Нespoена суха утайка (< 0,5 mm), взета до 20 cm в дълбочина от пета „заливна“ тераска от най-горните нива на утайника с рипъл марки от пирит (фиг. 3Г)	Qz, Kaol, Fs, Cc-?
8	ЛУ-8	Нespoен сух материал (предимно 0,5 ÷ 0,1 mm), взет до 20 cm в дълбочина от „приток“ на главното „русло“ в долината на утайника със стратифициран пирит	Qz, Fs, Kaol, пирит, Cc-?



Фиг. 4. А – стената на утаечното езеро с местата на взимане на пробите ЛУ-1 (I), ЛУ-2 (II) и ЛУ-3 (III); Б – „вертисолите“

Fig. 4. А – tailing lake dam with location of samples ЛУ-1 (I), ЛУ-2 (II) and ЛУ-3 (III); Б – “vertisols”

по-фино натрошен от този в хвостохранилището (вероятно предвид малко по-дългия му транспорт) и често е окислен (лимонитизиран или хематитизиран). Практически във всички проби, но в различни количествени съотношения участва и халкопиритът. Галенитът се среща по-рядко (табл. 2), но това вероятно се дължи на по-силното му стравяне и „разпрашаване“. Сфалеритът е идентифициран само в няколко проби, но се предполага, че в силно раздробен вид присъства и във всички останали предвид високите им съдържания на цинк според ICP анализите (табл. 4). Още повече, че дори в по-финозърнестите и по-глинестите фракции с микронови размери (ЛУ-1 и ЛУ-2) се установяват „късчета“ рудни минерали, които не могат да се определят поради прекалено дребния им размер. Почти във всички проби, но в по-малки количества, се срещат също епидот, биотит, амфибол, хипогенен хематит, а в единични случаи са установени самородно сребро, гранат спесартинов тип, воластонит и йохансенит.

Минералният състав на пробите от хвостохранилището и утайтеля до голяма степен обяснява получените резултати от атомно-абсорбционните (ААА) и ICP анализи (табл. 3, 4). Високите стойности на *желязото* (от 17484 до 212863 ppm) са напълно очаквани, т. к. освен че е главният метал в пирит и халкопирит, той влиза и в състава на скалообразуващите фемични минерали, скарнови силикати, карбонати и окислителни (хематитови и лимонитови) фази. Повсеместното присъствие на пирит и халкопирит в пробите обуславя и факта, че във всички анализи са установени *кобалт* и *никел* (съответно $18 \div 217$ и $21 \div 414$ ppm). Те са основни елементи-примеси в съответните сулфида, а съдържанията им са напълно съпоставими с установените в предишните изследвания за елементите-примеси в хипогенните сулфида² (Вангелова и др., 2007, 2009). Високите им положителни коефициенти на линейна корелация с желязото и медта (табл. 5) потвърждават връзката между тях. Високите концентрации на *манган* (от 4350 до 28 351 ppm) се дължат не само на факта, че е един от разпространените елементи-примеси в сулфидните минерали (особено в сфалерит²), но и на широко разпространената манганова силикатна и карбонатна минерализация в разработваните находища. Липсата на корелация между мангана и повечето компоненти на сулфидните фази според ААА, както и не много високите стойности на сярата според ICP (които не са достатъчни за свързване на всички метали във вид на сулфида), също предполагат разнообразието на формите му на присъствие в утайката.

Пряват впечатление изключително високите стойности на *цинка* и *оловото* (съответно $283 \div 11607$ и $154 \div 15376$ ppm) в повечето взети проби, т. к. технологията им на извличане от рудата се счита за достатъчно ефективна. Вероятно основната причина за загубата им е че са фино прорасли с кварц (фиг. 3А), по-рядко с карбонати и заедно с тях отиват в утайката на хвостохранилището. Същевременно съдържанието на *мед* е учудващо ниско (от 89 до 5357 ppm, т. е. на 1–2 порядъка по-ниско от това на Zn и Pb), при условие, че във флотационната фабрика липсва установка за получаване на меден

² Средни съдържания на елементите-примеси в главните сулфида от действащите находища (Говедарника и Горанска падина), според отчета на В. Вангелова по договор № 210/2008 г. към НИС на СУ „Св. Климент Охридски“ [в ppm, по данни от атомно-абсорбционните анализи и в тегловни % според рентгеноспектралните анализи]: (А) в пирит → [I] Cu (987 ppm) > As (201 ppm) > Mn (59 ppm) > Co (43 ppm) > Cd (35 ppm) > Ni (19 ppm) > Ag (13 ppm); [II] Co и Ag (0,26%) > As (0,15%) > Cu и Ni (0,12%) > Se (0,10%) > Mn и Cd (0,09%) > Sb (0,05%); (Б) в халкопирит → Co (0,19%) > Ag (0,18%) > Cd (0,09%) > Mn (0,08%) > Sb и Ni (0,04%); (В) в галенит → Ag (648 ppm) > Bi (562 ppm) > Sb (163 ppm) > Mn (110 ppm) > As (82 ppm) > Cu (61 ppm) > Cd (52 ppm) > Ni и Co (3 ppm); (Г) в сфалерит → Fe (2,72%) > Cd (0,35%) > Mn (0,33%) > Ag (0,14%) > Cu (0,13%) > Sb (0,08%) > Co (0,07%) > Ni (0,03%).

Таблица 3
Table 3

Атомно-абсорбционни анализи (в ppm) на пробите от хвостохранилището в Лъки
Atomic absorption analyses (in ppm) of samples from Laky tailing

№	Обр. №	Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Li	Rb
1	LIX-1	20434	322	2051	1405	< 1	4350	10	18	21	18	30	97
2	LIX-3	20504	179	2796	909	1	11472	7	22	25	3	23	84
3	LIX-5	19053	225	1865	1055	1	14775	10	21	57	15	25	83
4	LIX-6	159192	5357	2012	7383	23	8878	10	169	30	12	13	39
5	LIX-8	212863	2365	2107	5222	6	8306	12	217	414	< 2	9	22
6	LIX-9	63097	1319	4252	3111	5	27248	31	46	26	< 2	20	58
7	LIX-10	31953	287	1802	1768	1	28351	9	26	24	< 2	23	68
8	LIX-11	17588	306	1149	1228	1	15825	7	23	24	< 2	25	91
9	LIX-12	17484	167	752	930	< 1	9157	4	22	38	3	28	94
10	LIX-13	19234	389	3318	1154	< 1	5982	16	21	22	< 2	26	93
11	LIX-14	19709	89	558	1174	< 1	7854	5	22	30	3	28	108
12	LIX-15	28118	466	2830	1972	< 1	6317	13	22	27	< 2	27	102
13	LIX-16	26856	1087	4317	3366	1	26296	33	24	23	2	24	73
14	LIX-17	19965	515	1106	11358	< 1	14426	6	23	22	13	29	87
15	LIX-19	18746	455	1521	1709	< 1	14111	7	21	22	< 2	26	82
16	LIX-20	19609	264	1086	1429	< 1	12515	6	23	40	6	25	89
17	LIX-21	17912	141	710	913	< 1	15975	4	20	27	10	23	80
18	LIX-22	123430	591	1150	3080	5	14666	6	119	29	< 2	17	48
19	LIX-23	157449	2876	11607	15376	7	13077	70	151	172	27	15	35
20	LIX-24	82240	1476	3537	3491	4	18174	21	61	33	< 2	19	66
21	LIX-25	34754	330	947	1269	< 1	15047	5	29	54	< 2	23	85
22	LIX-26	35194	1349	283	1775	1	16879	13	31	27	< 2	22	82
23	LIX-27	65150	465	1532	1850	3	26263	8	51	29	49	18	66
24	LIX-28	80943	1586	2425	4651	1	15726	11	68	24	7	19	63
25	LIX-29	18329	252	1369	154	1	5546	8	22	24	6	25	97
26	LIX-30	32539	143	1682	1322	< 1	5747	9	23	71	51	24	93
27	LIX-31	35792	592	3392	2950	1	6588	18	27	29	35	26	100

Аналитик: П. Ботева.

Граница на откриваемост за отделните елементи (в ppm): Cu и Ag (1); Cd, Mn, Fe, Cr, Pb, Li и Rb (2); Pb, Co и Ni (5); Bi (20).

Забележка: Във всички анализирани проби под границата на откриваемост на метода са съдържанията на Sb и Te (< 20 ppm). В 3 проби е установен Bi: № 4 (~ 90), № 5 (~ 70) и № 19 (~ 60).

Analyst: P. Boteva.

Limit of determination of the method for the elements (ppm): Cu and Ag (1); Cd, Mn, Fe, Cr, Pb, Li and Rb (2); Pb, Co and Ni (5); Bi (20).

Note: In all samples below limit of determination of the method are Sb and Te (< 20 ppm). In 3 samples is determined Bi (ppm): No 4 (~ 90), No 5 (~ 70) and No 19 (~ 60).

Таблица 4
Table 4

ICP анализи (в ppm) на пробите от угаечното езеро (ЛЮ) и хвостохранилището (ЛХ)*
ICP analyses (in ppm) of samples from tailing lake (ЛЮ) and dam sediments (ЛХ)*

№	Обр. №	Fe	Mn	Zn	Pb	Cu	Ni	Co	Cr	Cd	Mo	As	Bi	S	Ag**
1	ЛЮ-1	21085	3238	2304	2924,5	574,6	18,5	8,8	32,6	12,2	13,8	7	-	6703	2
2	ЛЮ-2	22668	3495	2513	2763,9	527,2	18,2	7,8	32,1	12,7	15,4	8	-	7511	2
3	ЛЮ-3	23676	3222	2994	3224,8	216,7	16,6	9,6	31,7	16,0	17,9	13	-	11448	1
4	ЛЮ-4	21135	2722	2261	2088,8	335,3	16,1	8,2	33,8	12,4	15,4	12	-	11651	1
5	ЛЮ-5	24124	3289	2869	2991,8	491,5	18,5	9,3	32,4	15,9	17,8	15	-	12842	1
6	ЛЮ-6	58558	2824	7774	5900	1587,0	16,0	44,5	28,7	48,5	18,2	81	-	25332	4
7	ЛЮ-7	20682	2686	1946	1738,3	292,8	15,2	8,4	38,4	11,0	13,0	14	-	12974	1
8	ЛЮ-8	76095	2515	6235	7150	1599,1	19,6	64,1	27,6	38,4	21,4	121	-	30699	4
9	ЛХ-2	24188	2992	1435	1570	315,6	18,0	11,3	33,6	8,8	12,6	18	8	19034	1
10	ЛХ-4	27130	3555	2992	1526	589,6	17,4	14,8	34,4	18,2	11,3	18	15	26062	1
11	ЛХ-7	32143	8383	1470	2255	1192,6	13,3	21,3	27,4	8,7	19,2	32	25	39335	2
12	ЛХ-18	85636	9084	2475	2880	1492,8	18,2	90,6	24,6	15,5	11,4	152	40	200600	2

* ICP анализите са направени в Централна Научно Изследователска Лаборатория „Геохимия“, МГУ „Св. Иван Рилски“.

** Анализите на Ag са атомно-абсорбционни (аналитик: П. Ботева, СУ).

Граница на откриваемост за отделните елементи (в ppm): Mn (0,2); Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Cr и Mo (0,5); Fe, Pb и S (1); As и Bi (5).

Забележка: Във всички анализирани проби под границата на откриваемост на метода са съдържаните на Sb и Se (< 5 ppm).

За Au са изследвани 3 проби [съдържанието му е дадено в скоби в ppm]: ЛЮ-6 (0,06); ЛХ-4 (0,01); ЛХ-18 (0,08).

* ICP analyses were performed in Central Scientific Research Laboratory "Geochemistry", UMG "St. Ivan Rilski".

** Ag analyses are atomic absorption (analyst: P. Boteva, Sofia University).

Limit of determination of the method for the elements (in ppm): Mn (0,2); Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Cr and Mo (0,5); Fe, Pb and S (1); As and Bi (5).

Note: In all samples below limit of determination of the method are Sb and Se (< 5 ppm).

Au is analyzed in 3 samples [it content in ppm is in brackets]: ЛЮ-6 (0,06); ЛХ-4 (0,01); ЛХ-18 (0,08).

Таблица 5
Table 5

Коефициенти на линейна корелация на анализирания елементи в пробите от хвостохранилището в Лъки и утаечното езеро по данни от ICP (от таблица 4) и атомно-абсорбционни анализи (със звездичка – от таблица 3)

Coefficients of linear correlation of analyzed elements in samples from Laky tailing and tailing lake according ICP (from table 4) and atomic absorption analyses (with star – from Table 3)

	Cu	Zn	Pb	Ag	Mn	Cd	Co	Ni	Cr	Mo	As	Bi	S
Fe	0,89 0,79*	0,57 0,41*	0,66 0,59*	0,71 0,73*	0,42 -0,01*	0,61 0,39*	0,99 0,99*	0,29 0,71*	-0,80 0,05*	0,19	1,00	0,49	0,74
Cu		0,65 0,40*	0,71 0,62*	0,86 0,92*	0,45 -0,002*	0,69 0,42*	0,86 0,80*	0,06 0,35*	-0,84 0,001*	0,38	0,87	0,43	0,54
Zn			0,90 0,67*	0,84 0,24*	-0,32 0,09*	1,00 0,96*	0,46 0,36*	0,21 0,27*	-0,37 0,19*	0,53	0,51	-0,30	-0,05
Pb				0,90 0,46*	-0,20 0,04*	0,89 0,66*	0,56 0,58*	0,33 0,35*	-0,54 0,18*	0,71	0,61	-0,26	0,02
Ag					0,01 -0,001*	0,85 0,23*	0,62 0,75*	0,17 0,21*	-0,63 0,05*	0,56	0,66	-0,05	0,13
Mn						-0,28 0,20*	0,51 -0,07*	-0,30 -0,18*	-0,66 -0,11*	-0,13	0,45	0,93	0,78
Cd							0,50 0,35*	0,19 0,26*	-0,39 0,15*	0,50	0,55	-0,24	
Co								0,27 0,73*	-0,80 0,006*	0,08	1,00	0,59	0,62
Ni									-0,11 0,02*	-0,10	0,27	-0,17	0,12
Cr										-0,39	-0,79	-0,58	-0,66
Mo											0,15	-0,36	-0,33
As												0,52	0,78
Bi													0,86

концентрат, а според наблюденията под лупа халкопиритът е вторият по разпространение сулфид в утайката след пирита.

Твърде ниска е и концентрацията на *сребро*. В 28% от анализите съдържанията му са под границата на откриваемост на атомната абсорбция (под 1 ppm), а в около 39% е 1 ppm (т. е. на долната граница на метода). Най-високата стойност на сребро е едва 23 ppm в проба ЛХ-6, набогатена на рудна фракция. Същевременно хипогенните сулфиди са основните му минерали-носители, а коефициентите му на линейна корелация с главните метали са силно положителни (табл. 5). Затова е напълно необяснимо това валово „обедняване“ на сребро (на 2–3 и повече порядъка) на фона на получените високи концентрации на желязо, олово и цинк, още повече, че в утайката присъства и самородно сребро (фиг. 3Б). Не е ясно дали технологията на извличане на сребро от рудата наистина е по-ефективна от тази на главните метали, предвид по-високата му цена на пазара или има и друга причина за това разминаване в стойностите (при условие, че аналитичните данни могат да се приемат за достоверни).

Незначителни са и стойностите на *злато*: 0,01 и 0,08 ppm в хвостохранилището и 0,06 ppm в утайтеля. За разлика от среброто, това е напълно закономерно, т. к. находищата в Лъкинското рудно поле се характеризират с ниско съдържание на злато (не повече от няколко ppm). Освен това част от него отива в оловно-цинковия концентрат, т. к. то е включено в сумата, получавана от ГОРУБСО–Лъки.

Доста ниски са и концентрациите на вредните тежки метали. Съдържанията на *антимон* и *селен* са под границата им на откриваемост (< 5 ppm) според ICP анализите, както и на *телур* (< 20 ppm) по данни от атомната абсорбция. *Бисмут* не е идентифициран в проби от утайтеля и е определен само в няколко анализа от хвостохранилището, но и в тях не превишава 10-тки ppm. *Арсен* е установен във всички проби, дадени за ICP анализ (и от хвостохранилището, и от утайтеля), като най-често е от порядъка на 10-тки ppm. Само в концентрираните рудни фракции (ЛХ-18 и ЛУ-8) стойностите му достигат съответно 152 и 121 ppm, което се дължи на повишеното количество пирит (основният му минерал-носител, което се потвърждава и от изключително високия коефициент на линейна корелация между желязото и арсена). *Кадмий* присъства във всички проби, но съдържанията му не са високи: единици до първите 10-тки ppm, което е на 1–2 порядъка по-ниско от това в хипогенните сулфида. Както и в случая със среброто, и тук остава открит въпросът за неговата загуба, особено предвид силната му положителна корелация с цинка и оловото, в по-малка степен с медта и желязото. Сравнително ниски са и стойностите на *молибдена* (максимално до 21,4 ppm в проба от стратифициран пирит от утайтеля), както и на *хрома* (обикновено между 20 и 40 ppm). Литофилните елементи *литий* и *рубидий* влизат в състава на главните скалообразуващи минерали и не създават екологични проблеми (още повече, че съдържанията им са фонови).

Получените резултати позволяват да се твърди, че хвостохранилището нито може да се превърне в техногенно находище (поради незначителните съдържания на злато и сребро), нито би могло да стане сериозен замърсител предвид твърде ниските стойности на тежките вредни метали. Основен проблем са високите концентрации на *олово* и *цинк*, което до голяма степен се дължи на финото прорастване на галенит и сфалерит с кварц. Заедно с него сулфидите попадат в утайката, а когато тя изсъхне, се разнасят от вятъра по долината на реката. Ветровата ерозия е много съществен проблем за района, т. к. както показват атомно-абсорбционните анализи, съдържанията на метали в хвостохранилището и извън него (проби ЛХ-14, 15, 29, 30, 31) са напълно идентични. Това значи, че всичко, което се съдържа в утайката на хвостохранилището, непрекъснато се изнася извън него и се разпространява на значителна площ. От една страна, с времето тежките метали могат да се концентрират в почвите и растителността в околностите на град Лъки, а, от друга, реките ще ги отнасят в долните си течения и може да се стигне до замърсяване в предпланинските региони.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА РЕЧНИТЕ ВОДИ И НАСЛАГИ

Според X-гау изследвания в състава на речните наслаги преобладава кварцът, по-малко е количеството на фелдшпатите, каолинит, биотит, серицит, карбонати и хлорит (табл. 6, фиг. 5). При наблюдения под лупа от са установени също епидот, амфибол, хематит, гранат (в проби Р-8 и Р-11), пирит (в проби Р-1 и Р-2), халкопирит (в проби Р-1, Р-2 и Р-3) и сфалерит (в проби Р-1, Р-2 и Р-5). Рудната фракция е характерна само за пробите, взети в непосредствено близост до хвостохранилището и над рудник Джурково.

Таблица 6
Table 6

Описание на водните проби (W = 1 ÷ 11) и крайречните утайки (P = 1 ÷ 11)
Description of water samples (W = 1 ÷ 11) and alluvial sediments (P = 1 ÷ 11)

№	Проба №	Място на взимане на пробите с GPS координати	Минерален състав на P-1 до P-11 по данни от X-ray
1	W-1 P-1	Под пясъчната дига на хвостохранилището и трите утайника с оборотна вода, където се отклонява река Лъкинска: N 41°51'20.6"; E 024°50'05.4"	Кварц (Qz), каолинит, хлорит (Chl), калцит (Cc)-?, анкерит-?
2	W-2 P-2	От найлоновите утайтелни клетки с оборотна вода под хвостохранилището (фиг. 2А)	Qz, плагиоклаз (Pl), Cc, каолинит, Chl
3	W-3	От оборотната вода в хвостохранилището: N 41°51'23.4"; E 024°50'09.3"	Qz, Pl, каолинит (Kaol), Cc, слюда
4	W-4 P-3 P-4	Под тунела, откъдето излиза отклонената от хвостохранилището река (P-3 е от по-едрата пясъчлива фракция, а P-4 е от по-фината глинеста утайка): N 41°51'33.6"; E 024°49'46.1"	Qz, фелдшпат (Fs), Kaol, Cc, илит
5	W-5 P-5	На около 150 m нагоре по реката от местността Джурково: N 41°45'32.6"; E 024°48'21.5"	Qz, Kaol, Fs, слюда
6	W-6 P-6	Манастирска река при разклона за с. Лъкавица (под т. нар. Четрока-зона 6, кота 760): N 41°48'27.8"; E 024°51'13.1"	Qz, Pl, Chl, мусковит
7	W-7 P-7	Белинска река, под моста на разклона за Борово и Кръстова гора: N 41°50'37.9"; E 024°50'49.6"	Qz, Pl, KFs, Chl
8	W-8 P-8	На 100 m от моста, в северния край на гр. Лъки, под старото рекултивирано хвостохранилище: N 41°50'43.3"; E 024°50'05.4"	Qz, Cc, Pl, Kaol
9	W-9 P-9	В гр. Лъки, под моста на площада на ГОРУБСО N 41°49'59.3"; E 024°49'49.2"	Qz, Cc, Kaol, Fs, мусковит
10	W-10 P-10	При разклона на Дряновска река, преди сливането ѝ с Лъкинска: N 41°48'50.1"; E 024°48'56.4"	Qz, Kaol, Ser-?, Fs-?, варисцит-?
11	W-11 P-11	Под моста преди разклона за Юговско ханче (P-11 е браздова проба от стратифицирана крайречна утайка с дебелина до 1 m от предишни наводнения): N 41°54'35.8"; E 024°48'06.2"	Qz, Fs, Cc, Kaol, буланжерит-?

Съдържанията на тежки метали в речните води и наслаги (табл. 7, 8) са много под допустимите пределни норми и до голяма степен съвпадат с данните от мониторинга на ГОРУБСО–Лъки (непубликувани материали)³. Относително по-високи, но също така под пределно допустимите за руднични води, са стойностите на мед, желязо, ман-

³ Според Доклада за изпълнение на програмата за привеждане на производствено-стопанската дейност на ЛЪКИ ИНВЕСТ АД в съответствие с нормативните изисквания по околна среда към 31.12.2008 г. Изготвил: инж. В. Пехливанов, м. май, 2009 г. (гр. Лъки).



Фиг. 5. А – местоположение на найлоновите утайтели: под пясъчната дига на хвостохранилището и над река Лъкинска; Б – опробване на утайка и оборотна вода от найлоновите утайтели (проби W-2 и P-2)

Fig. 5. A – plastic ponds location: below tailing sand embankment and above Lakinska river; B – plastic ponds sediment and circulating water sampling (samples W-2 and P-2)

ган, олово и цинк в оборотната вода от найлоновите утайтели (P-2) и от самото хвостохранилище (P-3). Тя обаче не се смесва с речната, а отново се включва в технологичния цикъл на флотационната фабрика. Дори при авария оборотната вода от утайтелите да изтече в отдало течащата река, последствията не биха били необратими.

По-интересен и обезпокояващ е фактът, че от всички анализирани речни води олово е установено само в пробата преди разклона за Юговско ханче, което е отдалечено на повече от 10 km от град Лъки. Съдържанието му не е високо (0,05 mg/l), но е точно на граница на пределно допустимото за води втора категория. Това показва, че разтворените тежки метали, които по един или друг начин попадат в реките в близост до град Лъки, се отнасят на десетки километри надолу по теченията им и се разсейват на много голяма площ. Част от тях обаче се акумулират в речните наслагии. Така според резултатите от ICP (табл. 7) най-високите концентрации на почти всички анализирани метали (ако изключим оборотните води) са в най-отдалечените от Лъки проби: при разклона на Дряновка река и под моста преди Юговско ханче. Точно там реките стават по-големи и по-бавни, което позволява отлагането на част от носените от тях компоненти, включително на олово, цинк, желязо, манган, мед, хром, кадмий, арсен, бисмут, молибден, никел, кобалт и др.

Във взетите водни проби концентрацията на вредни елементи, като арсен, селен, антимон, бисмут, кадмий, молибден, е под границата на откриваемост на ICP анализите, т. е. под 0,0n mg/l, което е поне на един порядък по-малко от пределно допустимата. Под границата на откриваемост са и съдържанията на никел (< 0,01 mg/l), хром (< 0,005 mg/l), фосфор (< 0,1 mg/l), а кобалт е установен само в една проба (от оборотна вода от найлоновите утайтели), и то с изключително ниски стойности (едва 0,009 mg/l).

Във всички водни проби измерените стойности на рН (7,51 ÷ 8,90) са в допустимия интервал между 6 и 9. Няма изтичане на кисели води, което до голяма степен се дължи на геоложкия строеж на района, а именно преобладаването на мрамори, които имат

Таблица 7
Table 7ICP анализи (в ppm) на крайречните утайки*
ICP analyses (in ppm) of alluvial sediments*

№	Проба №	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	Mo	As	S
1	P-1	17921	1030	179,3	745,4	1543	20,6	11,3	5,6	9,4	2,8	6	8118
2	P-2	17563	3680	302,2	2254,9	2202	29,5	11,8	7,4	13,3	9,0	10	11058
3	P-3	12088	1105	132,8	571,5	1205	26,8	11,8	4,8	6,3	3,7	-	4860
4	P-4	11496	1126	101,4	467,8	1124	32,6	12,0	4,8	6,1	3,6	-	3199
5	P-5	13664	815	47,9	229,2	424	35,4	11,5	4,7	2,3	1,3	-	1475
6	P-6	11637	756	47,8	393,8	650	25,5	9,5	4,9	3,6	2,7	-	2067
7	P-7	11825	349	17,6	59,8	88	22,7	12,3	4,8	0,8	0,7	-	1520
8	P-8	11773	872	57,2	413,4	662	27,4	13,1	5,1	3,3	2,1	-	1941
9	P-9	11047	828	96,0	340,6	396	39,8	20,6	6,9	1,8	1,4	-	1396
10	P-10	39469	1476	9769,6	12700	4901	50,0	31,0	28,3	31,3	35,4	25	13091
11	P-11	14167	979	155,8	404,8	754	23,8	13,9	5,9	4,1	3,5	8	4849

* ICP анализите са направени в Централна Научно Изследователска Лаборатория „Геохимия“, МГУ, Св. Иван Рилски“.

Граница на откриваемост за отделните елементи (в ppm): Mn (0,2); Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Cr и Mo (0,5); Fe, Pb и S (1); As и Bi (5).

Забележка: Във всички анализирани проби под границата на откриваемост на метода са съдържанятия на Sb и Se (< 5 ppm).

В проба №10 (P-10) е установен Bi = 66 ppm.

* ICP analyses were performed in Central Scientific Research Laboratory “Geochemistry”, UMG “St. Ivan Rilski”.

Limit of determination of the method for the elements (in ppm): Mn (0,2); Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Cr and Mo (0,5); Fe, Pb and S (1); As and Bi (5).

Note: In all samples below limit of determination of the method are Sb and Se (< 5 ppm). In probe № 10 (P-10) is determined Bi = 66 ppm.

Таблица 8
Table 8

ICP анализи (в mg/l) на водните проби*
ICP analyses (in mg/l) of water samples*

№	Проба №	Ca	Na	K	Mg	Al	Zn	Pb	Cu	Fe	Mn	S	pH**	ОМ (в %)**
1	W-1	27,7	2,7	1,1	2,8	0,05	0,009	–	–	–	0,003	5,2	7,52	0,02
2	W-2	16,7	142,8	8,2	1,9	1,61	0,086	0,21	0,553	0,66	0,171	90,4	8,90	0,11
3	W-3	17,2	152,1	9,1	1,1	0,79	0,059	0,16	0,056	0,27	0,313	99,8	8,23	0,11
4	W-4	27,3	2,6	0,9	2,9	0,06	0,006	–	–	–	–	6,2	7,88	0,02
5	W-5	14,2	2,5	0,7	1,9	–	–	–	–	–	–	4,6	7,66	0,13
6	W-6	14,3	2,2	0,7	1,4	0,05	0,039	–	–	–	0,020	5,9	7,52	0,01
7	W-7	19,6	2,3	1,0	2,3	–	–	–	–	–	–	4,6	7,70	0,02
8	W-8	29,8	2,2	0,9	2,9	–	0,018	–	–	–	0,006	6,6	7,73	0,03
9	W-9	46,2	2,1	1,0	4,9	–	0,006	–	–	–	0,0056	7,2	7,51	0,04
10	W-10	24,2	2,4	0,8	3,3	–	–	–	–	–	–	5,0	7,95	0,03
11	W-11	32,1	2,9	1,3	3,2	–	–	0,05	–	–	–	6,3	8,03	0,03

** МО (общата минерализация) и pH са определени в Химическата лаборатория на СУ (аналитик: ас. д-р Таня Стоилкова)

Граница на откриваемост за отделните елементи (в mg/l): Mn (0,002); Cu и Zn (0,005); Al (0,04); Pb и Fe (0,05); Ca, K, Na, Mg и S (0,5).

Забележка: Във всички анализирани проби под границата на откриваемост на метода [в mg/l] са съдържаните на Cd и Cr (< 0,005); As (< 0,05); Bi (< 0,05); Sb, Se, Mo и Ni (< 0,01); P (< 0,1). В проба №2 (W-2) е установен Co = 0,009 mg/l.

* ICP analyses were performed in Central Scientific Research Laboratory "Geochemistry", UMG "St. Ivan Rilski".

** MO (total mineralization) and pH are measure in Sofia University Chemistry Laboratory (analyst: Ass. PhD Tanja Stoilkova).

Limit of determination of the method for the elements (in mg/l): Mn (0,002); Cu, Zn, Co (0,005); Al (0,04); Pb, Fe (0,05); Ca, K, Na, Mg, S (0,5).

Note: In all samples below limit of determination of the method [in mg/l] are Cd and Cr (< 0,005); As (< 0,05); Sb, Se, Mo and Ni (< 0,01); P (< 0,1). In probe №2 (W-2) is determined Co = 0,009 mg/l.

способността да неутрализират всички евентуално попаднали кисели компоненти в реките. Общата минерализация на водите също не е висока (табл. 8) и не би могла да създаде някакви екологични проблеми в района.

Същевременно според ICP анализите (табл. 7) във всички речни утайки е високо съдържанието на *желязо* (от 11 047 до 39 469 ppm), *манган* (между 349 и 3680 ppm) и *сяра* (1396 ÷ 13 091 ppm). Повсеместно присъстват *олово* (59,8 ÷ 12 700 ppm), *цинк* (88 ÷ 4901 ppm), *мед* (17,6 ÷ 9769,6 ppm), *хром* (20,6 ÷ 50 ppm), *никел* (9,5 и 31 ppm), *кобалт* (4,7 и 28,3 ppm), *кадмий* (0,8 ÷ 31,3 ppm) и *молибден* (0,7 ÷ 35,4 ppm). При това най-високите стойности на повечето от тях (като олово, цинк, кадмий, мед, желязо, молибден, никел, кобалт, хром, сяра) са в пробата, взета при разклона на Дряновска река на няколко километра от хвостохранилището и град Лъки. Единствено в тази проба е определен *бисмут* (66 ppm) и най-високата концентрация на *арсен* (25 ppm). Тези резултати показват, че рудните минерали, вероятно главно под форма на сулфиди предвид високото съдържание на сяра и в силно раздробен вид (поради което не се забелязват при наблюдения под лупа), не само че попадат в реките, но и се разнасят от тях с тенденция да се натрупват в долните им течения. Твърде вероятно високите стойности на желязото и мангана да са свързани и с образуването на вторични оксиди и хидроксида, които, от своя страна, могат да абсорбират част от разтворените в реките метали и по този начин да ги концентрират в крайречните утайки. Освен това кварцът и карбонатите в наблюдаваните под лупа проби често са жълтеникави или червеникави на цвят, което се дължи на фино диспергиран лимонит и хематит. Тези железни минерали също така могат да включват в състава различни елементи-примеси, включително и т. нар. вредни компоненти (не случайно най-високите стойности на желязото в проба Р-10 корелират и с най-високите на оловото, цинка, арсена, бисмута, кадмия, молибдена и т. н.). Следователно, повишените съдържания на метали се обуславят не само от натрупване на сулфиди (попадащи в реките от рудниците и хвостохранилището), но и от отлагането на вторични оксидни и хидроксидни фази с комплексен състав.

ОЦЕНКА НА РИСКОВИТЕ ФАКТОРИ ЗА ЗАМЪРСЯВАНЕ

Според нормативните изисквания ГОРУБСО–Лъки редовно веднъж на тримесечие осъществява собствен мониторинг на следните параметри: активна реакция рН; неразтворени вещества; арсен; кадмий; мед; олово; цинк; желязо и цианиди. Изследванията от последните няколко години показват, че състоянието на компонентите на околната среда в обектите на дружеството е стабилизирано при сравнително ниски стойности значително под пределно допустимите концентрации.

Получените резултати от настоящето изследване потвърждават данните от мониторинга на ГОРУБСО–Лъки, че на този етап състоянието на екологичните компоненти по течението на река Лъкинска е добре стабилизирано под пределно допустимите концентрации. Наистина, в района на град Лъки не е установено замърсяване, свързано с досегашната дейност на хвостохранилището и рудодобива като цяло, но действащите обекти на дружеството биха могли да окажат негативно влияние върху околната среда в бъдеще. Това е свързано най-вече с ветровата ерозия и с геоложката основа (представена главно от мрамори), върху която е построено хвостохранилището в силно пресечен планински терен. Мраморите са силно окарстени, а това е предпоставка за значителна филтрация през карстовите пукнатини с изходи в коритото на реката. В този смисъл би трябвало да се обърне по-голямо внимание върху сметището в началото на

града, което вече е достигнало река Лъкинска и има опасност да „прелее“ в нея. До замърсяване на района около Лъки може и да не се стигне, т. к. сметището се намира след града по течението на реката, но екологичните последици за селищата в долното поречие биха могли да бъдат и катастрофални.

На този етап обаче основен проблем представляват пробивите на вода от окарстените мрамори, които водят до изливи на утайка от хвостохранилището и утаечното езеро (последният такъв излив е станал сравнително наскоро, но последиците от него вече са преодоляни). За да се намали рискът от замърсяване при евентуално „преливане“ на материал през пясъчния насип на дигата, от няколко месеца е пуснат в действие отбивен канал, по който реката се отклонява от хвоста. Изградени са и найлонови утаители за обратна вода за по-ефикасното ѝ пречистване и отстраняване на твърдата фракция преди повторното ѝ използване във флотационната фабрика. Все пак би трябвало ръководството на ГОРУБСО–Лъки да обърне повече внимание на техническото състояние на стената и мерките за подобряването му. В тази насока вече се предприемат допълнителни инженерно-геоложки и хидрогеоложки проучвания, за да се изяснят причините за усилената филтрация на контакта на стената с левия скат (включително и понижаване на водното ниво), както и за регистриране на местата на филтрационни течове през ската и през насипа на стената. Предвиждат се и различни „уплътнителни“ мероприятия, като инжектиране на скалата и запълване на контактната зона скала – глинено ядро с бентонито-циментов разтвор и др., както и подновяване на наблюденията върху деформациите в зоните на просмукване. Проектира се изграждане на съоръжения за измерване на водните количества и химичния състав на изворите. Подготвя се и актуализирана програма за технически контрол на стената и преливника, включваща ежедневен визуален контрол на стената, преливника и скатовете; геодезически контрол на деформациите и пиезометрични измервания; контрол на дебита, неразтворените вещества и водното ниво в езерото на хвостохранилището.

Повечето от тези мероприятия все още са на етап „проект“, но подготвителните работи по реализацията им вече са започнали. Друг е въпросът каква ще бъде реалната им ефективност при дадената геоложка основа и дали няма да се наложи по-ранна от предвидената рекултивация на хвостохранилището, за да се избегне рискът от „изтичане“ на утайката по време на нови евентуални пробиви. Може би единственият положителен ефект на мраморите е че са естествени „инхибитори“: те са химически активни и имат неутрализиращото действие върху киселите компоненти в утайката, което обуславя липсата на води с понижено рН в района на Лъки (което е съществен проблем за рудодобивната дейност като цяло на повечето места в света).

Реален проблем обаче остава запрашаването, особено през летните месеци. Предвидени са редица мерки за предотвратяването му, които включват главно рекултивация на пясъчния откос и въвеждане в експлоатация на оросителна система. Но както се вижда по време на теренните изследвания през месец юли 2009 г., тези мероприятия все още са в застойна фаза. Не е ясно дали проблемът с ветровата ерозия не се възприема достатъчно сериозно или вече взетите мерки не са постигнали очакваните резултати, но продължаващото изнасяне на материал от хвостохранилището е документиран факт. Изследванията на минералния състав и атомно-абсорбционните анализи на проби от пясъчния насип на дигата откъм речната долина показват, че те са напълно идентични с тези от утайката на хвостохранилището (т. е. това е пренесената от вятъра утайка от хвоста). Наистина преобладава нерудната фракция (въпреки че има и сулфиди), но тя е толкова фино прорасла с рудните минерали, че механичното ѝ отделянето е практически невъзможно и освобождаването на металните съставки става постепенно при

пълното раздробяване на кварцовите зърна, т. е. там, където те ще бъдат отнесени от вятъра. Тази площ на разпространение вероятно ще бъде доста голяма, което намалява възможността за значителната им концентрация, но все пак рискът за евентуално надфоновото замърсяване (при натрупването им в почвите и растителността) остава.

Още по-съществен проблем е, че тези носени от вятъра частици попадат и в реките и се разнасят на още по-голямо разстояние. Както показват ICP анализите най-високите съдържания на олово и сяра, макар и доста под пределно допустимите им концентрации, в течащи води (т. е. без оборотната вода) са под моста преди разклона за Юговско ханче, точно преди вливането на река Лъкинска в Чепеларска. Същото се отнася и за речните наслаги: най-високите стойности на цинк, мед, олово, желязо, бисмут, арсен, кадмий, хром, молибден, никел и кобалт не са в близост до хвостохранилището (където реките са изключително бързи), а при разклона на Дряновска река, над сливането ѝ с Лъкинска. Тези резултати очертават тенденция за концентриране на тежки метали в утайките по долното течение на реките, където скоростта им се забавя и носена от тях тежка фракция се натрупва в песчливите наслаги. Повишените метални съдържания са свързани и с образуване на вторични желязни и манганови оксидни и хидроксидни фази, които включват (главно чрез абсорбция) различни вредни елементи-примеси.

Вторичното утаяване е много важен аспект на природните процеси, т. к. елементите, освободени при окисление и разтваряне на първичните минерали, могат да бъдат включени в състава на вторичните фази чрез съутаяване, сорбция или обмяна на йони. В началните стадии от окислението на пирита първи се утаяват разтворимите сулфати на Fe^{2+} (например, мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и Fe^{2+} - Fe^{3+} сулфати, като копианит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (Alpers et al., 1994). По-късно те се трансформират в слабо разтворимите $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, хидроксидни или оксид-хидроксидни Fe минерални фази като швартманит $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$, ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, ферихидрит $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и гьотит $\alpha\text{-FeOOH}$ (Schwertmann, Taylor, 1989; Bigham, 1994). Според Nordstrom (1982) продължаващото излужване води до дехидратация на гьотита и/или формиране на хематит при повишени температури. Всички тези вторични минерални фази, формирани в кисела руднична среда, могат да бъдат капан за освободените при окисление на сулфидите елементи като As, Sb, Cd, Co, Pb, Mn, Mo, Ag, Zn и др.

Процесът на абсорбция и/или съутаяване на металите представлява своеобразен природен механизъм, който контролира замърсяването на околната среда, макар че при промяна на условията абсорбираните метали могат отново да се излужат и да попаднат в разтвора. Процесите на десорбция са по-бавни от тези на сорбцията и следователно могат да бъдат разглеждани като потенциален източник на замърсяване на водите и почвите за дълъг период от време.

ИЗВОДИ

1. Изследванията на 31 проби от утайката на хвостохранилището, включително и 4 ICP анализи за Au, показват, че то едва ли ще се превърне някога в „техногенно“ находище поради липсата или твърде ниските стойности на сребро и злато. Реално е възможно само вторично извличане на олово и цинк, което трудно би компенсирало евентуалните разходи, т. к. флотационната фабрика не разполага с установка за получаване на меден концентрат, нито с технология за добив на по-редките елементи, включени предимно като примеси в главните сулфиди. В същото време вероятността

хвостохранилището и утаечното езеро да се превърнат в потенциални опасни замърсители в региона е сравнително малка, поради твърде ниската концентрация на вредни тежки метали в тях.

2. Реките в района на Лъки отговарят на необходимите нормативни изисквания за съдържание на вредни компоненти. Това, от една страна, е свързано с ефективността на провежданите пречиствателни мероприятия от ГОРУБСО–Лъки и непрекъснатия им мониторинг, но от друга (както показват получените резултати от ИСР анализите), се дължи и на факта, че раздробената рудна фракция и металите в разтворено състояние се отнасят надолу по течението на реките, където се натрупват в алувиалните наслаги под форма на сулфиди и/или вторични окисидно-хидроксидни фази с комплексен състав и с времето биха могли да достигнат повишени съдържания, включително и над пределно допустимите стойности.

3. Основен проблем и рисков фактор за замърсяване в района на град Лъки е разнасянето на сухата утайка от хвостохранилището от вятъра и, следователно – възможност за концентрация на тежките метали в почвения слой и растителността на големи площи. ГОРУБСО предвижда редица мероприятия за предотвратяване на ветровата ерозия, но досега реално почти нищо не е направено или поне не са забелязани видими положителни резултати от предприетите мерки (ако има такива).

4. Друг съществен рисков фактор е геоложкият строеж на района и най-вече широкото разпространение на мраморите, върху които е изграден и комплексът на хвостохранилището. Те, от една страна, неутрализират киселата среда и няма изтичане на кисели води, но, от друга, са причина за непрекъснати пробиви на вода, които водят и до пренасяне на материал от утаечното езеро в река Лъкинска. Въпреки че съдържанията на вредните тежки метали в утайката на хвостохранилището е ниско, при спорадични водни пробиви те ще попадат в реките и ще се акумулират в долните им течения, с което биха могли да предизвикат известни екологични проблеми в бъдеще. Ако ГОРУБСО–Лъки не успее да овладее нещата, крайно и твърде нежелателно решение ще бъде преждевременна рекултивация на хвостохранилището.

Благодарности. Искаме да изкажем своята благодарност на ръководството на ГОРУБСО–Лъки за тяхната отзивчивост и осигурен достъп за опробване на хвостохранилището и утаечното езеро, особено на главния геолог на предприятието инженер Васил Пехливанов за предоставената от него информация за екологичното състояние на района около рудниците, хвостохранилището и флотационната фабрика. Изключително сме задължени и на главния геолог на рудниците „Дружба“ и „Джурково“ инженер Минчо Чаушев и маркшайдер Даниела Раичкова за тяхното съдействие при опробването на експлоатационните хоризонти в находищата. Благодарим на всички, които ни помогнаха в осъществяването на анализите и интерпретацията на получените резултати, най-вече на Веселина Накова, Петя Ботева и ас. д-р Таня Стоилкова.

Изследванията са финансирани по договора №280/2009 „Оценка на риска от замърсяване на хвостохранилището в гр. Лъки“ към Фонд научни изследвания на СУ.

ЛИТЕРАТУРА

- Вангелова, В., Ц. Станимирова, Цв. Илиев. 2007. Нови данни за минералогията и геохимията на находище Горанска падина, Лъкинско рудно поле. – *Год. СУ, ГГФ*, 100, 131–154.
- Вангелова, В., Цв. Илиев, Б. Кольковски. 2009. Нови данни за минералого-геохимичните и генетичните особености на находище Говедарника, Лъкинско рудно поле (под печат в Год. СУ, ГГФ, том 101).
- Димитров, Д. 1966. Редки и разсеяни елементи в полиметалните месторождения на Лъкинското рудно поле. – *Изв. НИПИ*, 3, 215–231.
- Стойнова, М. 1965. Минераложки изследвания на Лъкинските оловно-цинкови месторождения. – *Год. МГИ* (1963–1964), 10, 2, 61–78.

- Стойнова, М. 1988. Лъкинското рудно поле. – В: Оловно-цинковите находища на България, С., Техника, 79–90.
- Alpers, C. N., D. W. Blowes, D. K. Nordstrom, J. L. Jambor. 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. – In: The Environmental Chemistry of Sulfide Mine Wastes. Eds. D. W. Blowes & J. L. Jambor. Mineral. Assos. of Canada, Waterloo, Ontario, 247–270.
- Bigham, J. M. 1994. Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. – In: The Environment Chemistry of Sulfide Mine Wastes. Eds. D. W. Blowes & J. L. Jambor. Mineral. Assos. of Canada, Waterloo, Ontario, 103–132.
- Nordstrom, D. K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. – In: Acid Sulfate Weathering. Eds. J. A. Kittrick, D. S. Fanning & L. R. Hossner, SSSA Spec. Publ. 10, Madison, WI, 37–56.
- Schwertmann, U., R. M. Taylor. 1989. Iron Oxides. – In: Minerals in Soil Environments. Eds. J. B. Dixon & S. B. Weed. Soil Science Society of America, Madison, WI, 379–427.

Постъпила 2012