

УДК 622.852.2 + 622.793.5

Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач

Ю.Л. Баюрова^{1,2}, Д.П. Нестеров³, Е.А. Корнева², А.В. Светлов²,
Д.В. Макаров^{1,2}, В.А. Маслобоев^{1,2}

¹ Апатитский филиал МГТУ, кафедра химии и строительного материаловедения

² Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация. Показана возможность использования в качестве искусственных геохимических барьеров различных смесей химически активных минералов и пород, продуктов и отходов химико-металлургической переработки руд и концентратов. Рассмотрены примеры применения барьеров для создания антифильтрационных экранов, в целях очистки сточных и природных вод, доизвлечения цветных металлов.

Abstract. Possibility of use as an artificial geochemical barrier of various mixtures chemically reactive minerals and rocks, products and wastes of chemical and metallurgical processing of ores and concentrates has been shown. Some examples of application of barriers for creation of anti-filtration screens with a view to purify waste and natural waters and to re-purify non-ferrous metals have been considered.

Ключевые слова: искусственные геохимические барьеры, очистка сточных и природных вод, доизвлечение цветных металлов
Key words: artificial geochemical barriers, purification of wastewater and natural water, pre-purification of non-ferrous metals

1. Введение

При добыче и обогащении руд происходит извлечение и переработка огромных масс горных пород, из которых используется лишь небольшая часть, все остальное накапливается в виде сбросов и отходов, загрязняющих окружающую среду. Согласно данным Кадастра отходов горно-металлургического производства Мурманской области и отчетности предприятий, по состоянию на 1 января 2008 г. в Мурманской области накоплено более 6.9 млрд тонн отходов горнодобывающей промышленности (Доклад..., 2011). Отходы горнодобывающей промышленности (хвосты обогащения, вскрышные и проходческие породы и т.п.) составляют более 99 % от образования всех отходов производства и потребления в области (рис.). Горно-обогатительные комбинаты являются наиболее мощными источниками антропогенного загрязнения окружающей среды в нашем регионе.

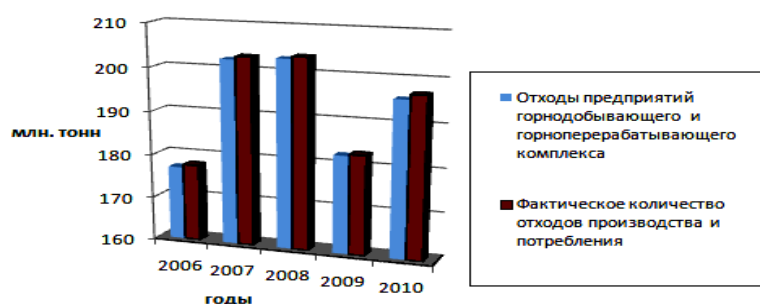


Рис. Образование отходов производства и потребления в Мурманской области

Одним из перспективных методов защиты и очистки природных водоемов и стоков от загрязнения является применение геохимических барьеров. Геохимические барьеры – это такие участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, – их концентрации (Перельман, 1989). Сущность метода заключается в переводе загрязняющих компонентов в малоподвижные формы. Геохимические барьеры выполняют функцию своеобразных "фильтров". При этом возможно использование существующих природных и создание искусственных геохимических барьеров.

2. Классификация искусственных геохимических барьеров и направления их использования

Учение о геохимических барьерах было разработано профессором *А.И. Перельманом* (1989). Согласно классификации Перельмана выделяют девять типов геохимических барьеров: окислительный; восстановительный; щелочной; кислый; сульфидный (сероводородный); глеевый; сорбционный; испарительный и термодинамический.

Месторождения полезных ископаемых представляют собой природные геохимические барьеры, на которых формируются концентрации элементов. Разработка месторождений приводит к разрушению этих барьеров. Из огромного количества вещества, изымаемого из природной среды, в конечный продукт превращается не более чем 2 %. Горная масса, находящаяся в стационарных условиях природного месторождения, при попадании в условия земной поверхности начинает окисляться, восстанавливаться, выщелачиваться и т.д. В результате происходит растворение минералов горных пород отвального массива, миграция металлоносных вод за его пределы и, как следствие, значительное загрязнение поверхностных вод.

А.И. Перельманом и *А.Е. Воробьевым* впервые предложено использование геохимических барьеров для решения экологических задач, связанных с деятельностью горной промышленности (*Перельман, Воробьев, 1994*). Рассмотрены основные типы геохимических барьеров: механические, физико-химические и биогеохимические, которые могут быть как природными, так и техногенными. Выделены три аспекта практического значения геохимических барьеров: во-первых, на барьерах происходит усиление сигнала, т.е. опробование участков барьеров может быть более информативным и более экономичным; во-вторых, используя геохимический барьер, можно локализовать техногенное загрязнение; в-третьих, для создания техногенных барьеров предлагается использовать местные строительные материалы, в том числе и отходы производства, что позволяет удешевить борьбу с загрязнениями.

Как показано в работах отечественных и зарубежных исследователей (*Chanturiya et al., 2011; Бочкарев и др., 2007; Изотов и др., 2006; Максимович, 2007*), в качестве материалов для искусственных геохимических барьеров могут использоваться:

- отходы горнопромышленного комплекса (вскрышные породы, хвосты обогащения), содержащие химически активные минералы;
 - смеси химически активных или модифицированных различным образом минералов;
 - продукты и отходы глубокой химико-металлургической переработки руд и концентратов.
- В этих исследованиях рассмотрены различные способы применения геохимических барьеров:
- устройство антифильтрационных экранов;
 - фильтрация растворов через барьер с осаждением загрязняющих веществ;
 - добавление вещества барьеров в раствор (в природные водоемы, хвостохранилища, отстойники и т.д.).

Среди направлений использования искусственных геохимических барьеров, кроме очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов, радиоактивных элементов, нефтепродуктов, могут быть выделены:

- доизвлечение ценных компонентов из природного и техногенного сырья методами физико-химической геотехнологии;
- гидроизоляция хвосто- и шламохранилищ, накопителей, отстойников и т.д.;
- закрепление грунтов в строительстве.

3. Применение искусственных геохимических барьеров для устройства антифильтрационных экранов

Для предотвращения распространения токсичных элементов с природными водами и защиты окружающей среды в районах расположения наземных хранилищ отходов применяют барьеры различного типа, обладающие противофильтрационными и противомиграционными свойствами.

В широком масштабе в качестве защитной завесы перспективно применение алюмосиликатных гелей, для получения которых можно использовать продукты кислотного разложения бесполовшпатовых нефелиновых пород группы ийолита – уррита. Нефелин способен легко разлагаться в слабых кислотах с последующим образованием вначале золь и гелей, а затем кристаллогидратов. Коэффициент фильтрации песков зоны аэрации и безнапорного водоносного горизонта в результате использования алюмосиликатных гелей может быть понижен ~ в 200 раз (*Каймин и др., 2007*).

В работах (*Лыгач и др., 2003; 2004; Семенов и др., 2003*) разработаны гидроизоляционные составы на основе нефелиновых продуктов. Составы характеризуются рядом благоприятных свойств и параметров, определяющих их широкое использование на различных инженерно-геологических объектах: высокой проницаемостью; относительной стабильностью образования гелей на основе

нефелина в различных условиях и средах (минерализованные жидкие среды и различные по составу твердые материалы); доступностью и низкой стоимостью исходных материалов и получаемых композиций; возможностью использования имеющегося стандартного оборудования для приготовления и закачивания гелеобразующего состава. Авторами обоснованы следующие приоритетные направления использования гидроизоляционных составов на основе нефелина:

- строительство, ремонт и эксплуатация скважин в нефтегазодобывающей отрасли;
- отверждение жидких отходов, в том числе содержащих различные токсичные и радиоактивные вещества;
- создание противофильтрационных завес в рыхлых и трещиноватых породах в карьерах, дамбах, плотинах, в кровле различных хранилищ газа, нефти, отходов;
- изоляция песчано-гравийных оснований и трещиноватости пород с поверхности под складирование отходов, создание искусственных водоёмов;
- нейтрализация и обезвоживание кислых стоков химических предприятий.

4. Искусственные геохимические барьеры для очистки природных и сточных вод и доизвлечения цветных металлов

Из природных минералов наиболее широкое применение для геохимических барьеров нашли карбонаты. Примеры успешного использования кальцита, доломита и магнезита рассмотрены в ряде исследований (*Жижжаев и др.*, 2001; *Изотов и др.*, 2006; *Орехова*, 2010). Показано также, что очистка воды может эффективно осуществляться с помощью карбонатсодержащих трепелов. Карбонатные трепела с содержанием 20-30 % кальцита и выше являются высокоэффективными сорбентами ионов тяжелых и цветных металлов, радионуклидов Sr, Cs (*Мильвит и др.*, 2007).

Авторами (*Жижжаев и др.*, 2001), изучавшими процессы взаимодействия медьсодержащих растворов с природными карбонатами кальция, показано, что осаждение металла из сульфатных растворов происходит в форме основных сульфатов. Использование данного механизма для осаждения меди, помимо низкой стоимости осадителя, имеет ряд преимуществ технологического плана. Создание искусственного геохимического карбонатного барьера по периметру источника загрязнения или перехватывающего основные направления дренажа растворов на рельеф или к грунтовым водам позволяет отказаться от строительства установки по извлечению меди из растворов и существенно снизить капитальные затраты. Становится возможной обработка штабелей и хвостохранилищ на неподготовленном основании, в том числе отвалов забалансовых руд. Материал барьера периодически извлекается и направляется на переработку. Исследованный механизм осаждения меди может также использоваться для формирования богатых медных залежей при геотехнологической подготовке месторождений. В этом случае геохимический барьер представляет собой дезинтегрированный карбонатный массив, естественный или искусственно созданный, на который выводятся дренирующие из обрабатываемого рудного тела медьсодержащие растворы. В зависимости от условий залегания геохимического барьера и газового режима возможно формирование залежи с вторичными медными минералами сульфатного или карбонатного состава (*Жижжаев и др.*, 2001).

В наших исследованиях моделировали добавление минералов (кальцита и доломита) в водную фазу хвостохранилищ и в природные водоемы. Опыты проводили в статических условиях. Были рассмотрены кальцит и доломит. Готовили сульфатный раствор с концентрацией: $\text{Cu}^{2+} - 1$, $\text{Ni}^{2+} - 2.8$, $\text{Fe}^{2+} - 3.4$ г/л, величина pH составляла 3.6. Соотношение добавляемых в раствор минералов изменяли от 4 до 40 г/л. Раствор перемешивали в течение 4 часов, твердую фазу отфильтровывали, далее раствор анализировали химически, твердую фазу анализировали методом РФА. Через 90 суток раствор отфильтровывали от осадка (гидроксидов железа – гетита и лепидокрокита) и снова анализировали.

Установлено, что при использовании всех минералов pH растворов в течение 30 минут возрастает, не выходя при этом в щелочную область, а затем плавно снижается. Наибольший рост pH характерен при использовании кальцита. При использовании в качестве барьера кальцита (фракция -0.1 мм) с увеличением его расхода полнота осаждения всех металлов растет. При соотношении "минерал – раствор" 20 г/л осаждается почти 100 % меди, 80 % никеля и 90 % железа. Новообразованная минеральная фаза – соединение, изоструктурное гидромагнезиту. Существенно худшие результаты получены при использовании доломита фракции -0.1 мм: медь осаждается на 30 %, никель – на 15 %, железо на стадии перемешивания – на 50 %. Основной новообразованной фазой является гипс. Таким образом, карбонаты значительно лучше осаждают медь, чем никель и железо, что коррелируется с литературными данными.

Широкое распространение в качестве материалов геохимических барьеров нашли также различные слоистые гидросиликаты. Так, авторами предложен сорбционный способ переработки таких растворов с использованием глинистых материалов – ирлитов (*Рубановская, Величко*, 2006; *Величко*,

Рубановская, 2007). В отличие от разновидностей глинистых минералов, которые широко используются в качестве сорбентов для извлечения ионов металлов из водных растворов и состоящих в основном из минералов одной группы, ирлиты имеют более сложный минералогический состав, что в большинстве случаев улучшает их сорбционные свойства. Основными минералами, входящими в состав ирлитов, являются гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, глауконит, гидрокарбонаты, органические вещества и др. Показано, что ирлиты являются эффективным материалом для сорбции меди, цинка, свинца, кобальта, молибдена, вольфрама из бедных технологических растворов и сточных вод.

Механизмы осаждения ионов никеля и меди из сульфатных растворов серпентинами изучали В.Н. Макаров и И.П. Кременецкая (Макаров и др., 2002; Кременецкая, 2003). Ими было показано, что для термоактивированных минералов имеет место образование никельсодержащего серпентина в результате ионного обмена с магнием и гидроксида никеля. При использовании неактивированных минералов наблюдается также сорбция никеля на активных центрах (поверхностные и структурные ОН-группы).

К распространенным материалам для сорбционных геохимических барьеров, стоимость которых в десятки раз меньше искусственных, относятся цеолиты, кремни (аморфная разновидность кремнезема), диатомит, трепел, опока, активные глины, торф, асбест, вспученные вермикулит и перлит (Изотов и др., 2006). Несмотря на недостатки этих материалов – дефекты структуры, непостоянство химического состава, меньшая, по сравнению с искусственными сорбентами, сорбционная емкость – их применение часто экономически более целесообразно вследствие низкой стоимости.

Высокие сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов проявляются у минералов класса гидроксидов. Так, Г.Р. Бочкаревым с сотрудниками обосновано использование брусита $Mg(OH)_2$ для очистки сточных вод от тяжелых металлов и стронция (Бочкарев и др., 2007). При сопоставимых условиях применения сорбционная емкость брусита в десятки и сотни раз превосходит этот показатель для известных природных сорбентов: цеолитов, бентонитовых глин, шунгита, торфа и т.п. В динамическом режиме брусит обеспечивает очистку до норм ПДК водных растворов со сложным поликомпонентным составом.

Кроме использования химически активных пород и минералов, возможно применение их искусственных смесей. Так, в работе (Chanturiya et al., 2011) предложена смесь серпентина (Печенгского рудного поля) и карбонатита (вскрышная порода Ковдорского месторождения комплексных руд, состоящая, главным образом, из кальцита и доломита). В динамических условиях при фильтрации через слой минералов сульфатных растворов никеля и меди получены богатые концентраты никеля и меди (более 10 %). При моделировании возможности добавления барьера в природные водоемы использовали воду озера Нюдъявр, находящегося в зоне влияния комбината "Североникель", ОАО "Кольская ГМК". Вода содержала, мкг/л: никеля – 389, меди – 53,7, железа – 264, уровень pH – 6,8. При соотношениях смеси минералов: раствор 10-20 г/л остаточные концентрации металлов в растворе не превышали ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

В ряде публикаций представлены примеры успешного использования продуктов и отходов химико-металлургической переработки руд и концентратов. Так, аморфный кремнезем может рассматриваться как крупнотоннажный побочный продукт кислотной переработки многих руд и концентратов (например, нефелинового) (Chanturiya et al., 2011). В экспериментах использовали смесь активного кремнезема и карбонатита в соотношении 1 : 1. Применение в составе барьера активного кремнезема обеспечивает образование осадка преимущественно основных гидросиликатов цветных металлов, например, никеля и кобальта. Карбонатит в составе барьера играет роль регулятора среды, нейтрализуя образующуюся при синтезе гидросиликатов серную кислоту и обеспечивая устойчивую щелочную реакцию растворов. Установлено, что с использованием данного барьера можно получать концентраты, содержащие более 25 % никеля и меди. Эффективен данный барьер и в технологиях очистки природных и сточных вод (Макаров и др., 2005).

Следующий пример геохимического барьера – смесь брусита и кальцита, полученных при солянокислотной переработке хвостов обогащения вермикулитовых руд (Мазухина и др., 2011). В качестве модельного раствора использовали сульфатный раствор, содержащий 0,25 г/л меди, 0,5 г/л железа и 0,5 г/л никеля. Опыты в статических условиях показали, что концентрация меди в растворе снижается почти в два раза при соотношении "барьер – раствор" 1 г/л, при соотношении 5 г/л медь осаждается на 95,9 %. Железо удалось осадить на 90-99 % при соотношении "барьер – раствор" 7 г/л. Остаточная концентрация никеля даже при максимальном исследованном соотношении "барьер – раствор" (10 г/л) снизилась лишь на 60-65 %.

Термоактивация сорбента при 500 °С приводит к существенному увеличению величины извлечения меди, железа и никеля. При соотношении "сорбент – раствор" 3 г/л медь осаждается практически полностью (96,4 %), концентрация железа снизилась более чем в два раза. При соотношении "барьер – раствор" 7 г/л за 5 минут извлечение меди составило 99,1 %, железа – 70 %, никеля – 35 %. В

течение часа из раствора были извлечены на 99.9 % ионы меди и железа (для обоих металлов), концентрацию никеля удалось снизить на 80 %. При соотношении 10 г/л раствор был полностью очищен от ионов исследуемых металлов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке способов селективной и полной очистки сточных вод от ионов меди, железа и никеля.

Перспективным материалом для создания геохимических барьеров являются термоактивированные хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля, на 60 % состоящие из серпентинов (Макаров и др., 2009).

Для нейтрализации кислых ($pH = 2-4$) высокоминерализованных сульфатных шахтных вод Кизеловского угольного бассейна (Пермская область), имеющих в составе повышенные содержания железа, алюминия, тяжелых металлов Н.Г. Максимовичем и С.М. Блиновым предложено использовать щелочные отходы ПО "Сода" (г. Березники) (щелочной барьер). Водородный показатель шахтных вод может быть повышен с 2.5-2.7 до 6.0-6.5. При этом содержание общего железа снижается с 240 до 0.5 мг/л. Содержание алюминия после опыта ниже пределов чувствительности анализа, при исходной концентрации 98 мг/л. Содержание сульфатов снижается на 300 мг/л. Реагент может добавляться непосредственно в водоотлив без строительства классических очистных сооружений (Максимович, Блинов, 2000).

5. Заключение

Показаны возможности и перспективы применения геохимических барьеров для устройства антифильтрационных экранов, очистки сточных и природных вод и доизвлечения цветных металлов.

В лабораторных экспериментах установлены преимущества использования комплексных геохимических барьеров, состоящих из искусственных смесей химически активных пород и минералов: серпентина и карбоната, а также применения продуктов и отходов химико-металлургической переработки руд и концентратов: активного кремнезема и продукта солянокислотной переработки хвостов обогащения вермикулитовых руд. Показано, что с использованием барьеров можно получать концентраты, содержащие более 25 % никеля и меди. Смесь брусита и кальцита позволяет проводить как селективную, так и полную очистку сточных вод от ионов меди, железа и никеля.

Развитие данного направления позволит целенаправленно формировать концентраты цветных металлов с одновременным снижением нагрузки на окружающую среду.

Литература

- Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Mazukhina S., Nesterov D., Men'shikov Yu. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 46, N 13, p. 1579-1587, 2011.
- Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Ростовцев В.И. Интенсификация процессов рудоподготовки и сорбционного извлечения металлов из техногенного сырья. *ФТПРПИ*, № 3, с. 129-139, 2007.
- Величко Л.Н., Рубановская С.Г. Экологизация отработанных технологических растворов и сточных вод, содержащих ионы цветных и редких металлов. *Цветная металлургия*, № 9, с. 30-33, 2007.
- Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2010 году. *Мурманск, ООО "Рекламное агентство XXI век"*, 152 с., 2011.
- Жижаев А.М., Брагин В.И., Михайлов А.Г. Осаждение меди с использованием природных карбонатов кальция. *Обогащение руд*, № 5, с. 13-17, 2001.
- Изотов А.А., Ковердяев О.Н., Вершинина О.О. Способы снижения воздействия дренажных вод на окружающую среду в горнодобывающих районах. *Горный журнал*, № 10, с. 103-106, 2006.
- Каймин Е.П., Захарова Е.В., Константинова Л.И., Зубков А.А., Данилов В.В. Использование кремневой кислоты для создания противофильтрационной завесы в песчаном горизонте. *Геоэкология*, № 2, с. 137-142, 2007.
- Кременецкая И.П. Утилизация и обезвреживание отходов обогащения сульфидных медно-никелевых руд. *Автореф. дис. ... канд. техн. наук, Апатиты*, 25 с., 2003.
- Лыгач В.Н., Семенов Ю.В., Ноздря В.И., Саморукова В.Д. Закономерности процесса отверждения кислых стоков нефелиновыми шламами. *Горный информационно-аналитический бюллетень МГГУ*, № 1, с. 206-209, 2003.
- Лыгач В.Н., Семенов Ю.В., Ноздря В.И., Шустров В.П., Лапицкий А.А. Исследование и выявление оптимальных параметров разложения нефелинсодержащего сырья с целью получения гидрогелевых составов для гидроизоляции буровых скважин и обезвреживания жидких отходов. *Горный информационно-аналитический бюллетень МГГУ*, № 3, с. 337-340, 2004.

- Мазухина С.И., Светлов А.В., Корнева Е.А., Макаров Д.В.** Физико-химическое моделирование взаимодействий в системе брусит, кальцит – раствор CuSO_4 , NiSO_4 , FeSO_4 . *Геология и геоэкология: исследования молодых. Мат. XXII конференции молодых учёных, посвящённой памяти члена-корреспондента проф. К.О. Кратца*. Апатиты, КНЦ РАН, 191 с., 2011.
- Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Мазухина С.И.** Сорбция меди и никеля кальцитом и сунгулитом. *Экология и развитие Северо-запада России, СПб.*, с. 315-321, 2002.
- Макаров В.Н., Макаров Д.В., Луговская А.С., Калинин В.Т.** Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов. *Патент РФ № 2259956. Б.И.*, № 25, 2005.
- Макаров Д.В., Мазухина С.И., Нестерова А.А., Нестеров Д.П., Меньшиков Ю.П., Зоренко И.В., Маслобоев В.А.** Взаимодействие минералов искусственных геохимических барьеров с сульфатными растворами тяжелых металлов. *Минералогия техногенеза–2009. Миасс, ИМин УрО РАН*, с. 96-103, 2009.
- Максимович Н.Г.** Очистка сточных вод россыпных месторождений с помощью механических геохимических барьеров. *Горный журнал*, № 4, с. 77-78, 2007.
- Максимович Н.Г., Блинов С.М.** Использование геохимических барьеров для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения. *Мат. годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. Сергеевские чтения, под ред. В.И. Осипова, Вып. 2, М., ГЕОС*, с. 224-231, 2000.
- Мильвит Н.В., Шашкова И.Л., Ратько А.И., Вечер В.А.** Сорбционные свойства карбонатсодержащих трепелов. *ЖПХ*, т. 80, № 11, с. 1819-1825, 2007.
- Орехова Н.Н.** Концептуальные и технологические подходы к ресурсовоспроизводящей переработке гидроминерального техногенного сырья. *Мат. междунар. совещания "Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения – 2010)"*, Казань, с. 431-433, 2010.
- Перельман А.И.** Геохимия. М., Высшая школа, 582 с., 1989.
- Перельман А.И., Воробьев А.Е.** Ландшафтно-геохимические условия размещения предприятий горной промышленности. *Известия РАН. Серия географическая*, № 2, с. 50-61, 1994.
- Рубановская С.Г., Величко Л.Н.** Сорбция ионов тяжелых металлов природными материалами. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*, № 4, с. 37-39, 2006.
- Семенов Ю.В., Ноздря В.И., Коснов В.К., Лыгач В.Н., Саморукова В.Д.** Кинетические закономерности процесса гелеобразования в системе нефелин – серная кислота. *Горный информационно-аналитический бюллетень МГТУ*, № 7, с. 228-230, 2003.