

На правах рукописи

САЕВА Ольга Петровна

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ДРЕНАЖНЫХ ПОТОКОВ С
ПРИРОДНЫМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ БАРЬЕРАМИ**

25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат геолого-минералогических наук,
Юркевич Наталия Викторовна

Официальные оппоненты: **Птицын Алексей Борисович**
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, Новосибирский
государственный университет,

Ведущая организация: **Удачин Валерий Николаевич**
доктор геолого-минералогических наук,
доцент, Институт минералогии УрО РАН,
ведущий научный сотрудник
Федеральное государственное унитарное
предприятие Институт минералогии,
геохимии и кристаллохимии редких
элементов

Защита диссертации состоится 24 февраля 2016 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 при Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. ак. В.А. Коптюга, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

Автореферат разослан 15 января 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор геолого-минералогических наук

О.Л. Гаськова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы продиктована крупномасштабным загрязнением окружающей природной среды в районах складирования отходов горнорудного производства, содержащих высокие концентрации широкого спектра химических элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, Be, As, Sb). Взаимодействие измельченных сульфидсодержащих отходов переработки руд с природными водами: атмосферными осадками, поверхностными и подземными потоками, – приводит к образованию высокоминерализованных техногенных растворов с концентрациями химических элементов, в том числе 1 класса опасности As, Hg, Be, превышающими фоновые и предельно допустимые значения на несколько порядков. Миграция химических элементов с техногенными водными потоками приводит к формированию разнообразных геохимических аномалий в грунтовых водах и поверхностных водоемах на расстояниях в десятки километров от хранилищ отходов (Lottermoser, 2007; Gaskova et al., 2010; Bortnikova et al., 2011; Nordstrom, 2011, 2015; Nordstrom et al., 2015). Исследования последних лет в области геохимии техногенеза указывают на высокий экономический ущерб вследствие загрязнения территорий в районе складирования отходов горнорудного производства и невозможность рекультивации нарушенных земель (Бортникова и др., 2006; Удачин и др., 2012; Yurkevich, Saeva et al., 2015). Многие из хвостохранилищ, расположенных в горнорудных районах РФ, на сегодняшний день можно рассматривать как «техногенные месторождения» (Птицын, 2014), в связи с чем все большую актуальность приобретает разработка методов вторичного извлечения химических элементов (Au, Ag, Cu, Zn) из техногенных потоков и минимизация их отрицательного воздействия на окружающую среду.

Впервые понятие «геохимический барьер» ввел А.И. Перельман, обозначая те участки земной коры, на которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация (Перельман, 1979). Сущность применения искусственных геохимических барьеров заключается в переводе элементов из состояния техногенного рассеяния к техногенной концентрации в виде стабильных минеральных фаз. Такие барьеры могут быть использованы в целях защиты окружающей среды от загрязнений и для воспроизводства минеральных ресурсов.

Цель работы – определение существующей и потенциальной опасности техногенных тел (складированных различными способами отходов горнорудного производства) и разработка способов эффективного снижения подвижности элементов (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, As) в

дренажных потоках на примере хвостохранилищ в Кемеровской и Челябинской областях.

Научная задача – разработка методики осаждения и извлечения химических элементов из техногенных дренажных растворов на основе современных представлений теоретической геохимии: 1) расчет кислотообразующего/нейтрализующего потенциалов вещества отходов и вмещающих пород с определением состава дренажных стоков, сформированных в результате деятельности предприятий горнорудного производства; 2) балансовая оценка способов снижения подвижности потенциально опасных химических элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, Be, Mn, Al, As, Sb) из дренажных растворов при помощи природных материалов на основе результатов лабораторных экспериментов и натурального моделирования; 3) разработка оптимальной методики селективного электрохимического извлечения металлической меди из многокомпонентных кислых высокоминерализованных дренажных растворов.

Фактический материал. В основу диссертационной работы положены результаты анализов 390 водных проб, 100 твердых проб. Сделано в общей сложности около 8500 элементо-определений, что является достаточным для достоверной статистической и геохимической оценки.

Методы исследований включают в себя сбор фактического материала (дренажных растворов, вещества отвалов и природных материалов), анализ образцов на общий химический (потенциометрические, титриметрические методы), элементный (ИСП-АЭС, РФА-СИ, ИВА) и минеральный состав (РСТА, электронно-сканирующая микроскопия), расчет химических форм нахождения элементов в растворе, численное, лабораторное и натурное моделирование взаимодействий дренажный поток – геохимический барьер.

Научная новизна работы. Исследования позволили получить новые знания об особенностях миграции химических элементов с водными техногенными потоками и условиях снижения их подвижности на геохимических барьерах.

1. Впервые в ходе многолетних наблюдений (2005 – 2014 гг.) выявлены особенности формирования состава воды техногенных водоемов различных генетических типов: гидроотвала, карьерного озера, пруда-отстойника, реки. Показано, что концентрации сульфат-ионов и широкого спектра химических элементов, в том числе As и Be – элементов 1-го класса опасности, в воде техногенных водоемов увеличиваются со временем за счет постоянного взаимодействия вещества отходов с раствором.

2. Впервые обоснована эффективность осаждения Cu, Cd, Fe, Zn, As, Sb из реальных многокомпонентных техногенных растворов с разными диапазонами pH от 2.5 до 8.5 и суммарной минерализацией от 0.5 до 15 г/л

на природных материалах (известняк, глина, фосфориты, почва, донные отложения).

3. Впервые аргументирована эффективность использования геохимических барьеров на основе глин и донных отложений при залповом загрязнении природного водоема солями Cu, Cd, Pb, Zn.

4. Разработан метод количественного извлечения металлической меди из дренажа при помощи электролиза и цементации, получен патент на изобретение «Способ очистки кислых многокомпонентных дренажных растворов от меди и сопутствующих ионов токсичных металлов» (Патент РФ № 2465215, МПК C02F 1/62, опубликовано: 27.10.2012).

Защищаемые положения:

1. В районах складирования сульфидных отходов горнорудного производства образуются геохимические аномалии в поверхностных и подземных водах за счет миграции химических элементов с водными дренажными потоками. Элементы 2-3 классов опасности (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Co, Ni) в составе кислых дренажных растворов находятся преимущественно в подвижных токсичных формах (аква-ионы) в количествах, значительно превышающих фоновые и предельно-допустимые значения. Техногенные потоки с нейтральными значениями pH токсичны за счет концентраций аниогенных элементов 1-2 классов опасности (As, Sb), превышающих фоновые значения на 2-3 порядка. Оценка кислотопродуцирующего/нейтрализующего потенциалов и многолетний мониторинг техногенных объектов позволили выявить тенденцию к увеличению концентраций химических элементов в растворе, что свидетельствует о невозможности саморекультивации территорий.

2. Эффективность природных геохимических барьеров варьирует в зависимости от свойств материала и исходной суммарной концентрации металлов в дренажном растворе. В диапазонах концентраций от 2 до 10 мг/л и от 0.5 до 1 г/л и при pH равном 2.5 – 5.0 высока поглощающая способность известняка > фосфоритов ≥ почвы > донных отложений. Для высокоминерализованных дренажных растворов с суммарной концентрацией металлов 5-10 г/л фосфориты, почвы и донные отложения неэффективны.

3. При впадении дренажного потока в природный водоем в первые 4 часа происходит резкое уменьшение концентраций металлов (Cu, Zn, Pb, Cd) в растворе на 20 - 30 % за счет сорбции на органоминеральной взвеси, следующее снижение концентраций металлов до около-фоновых значений осуществляется постепенным выводом из раствора фитопланктонным каналом в течение 3 недель. Дополнительная добавка природных материалов (глин или донных отложений) в мезокосмы увеличивает скорость и эффективность вывода элементов из раствора на 20 - 40 %.

4. Метод электролиза позволяет извлекать до 40 % ионов меди из многокомпонентных техногенных дренажных потоков с концентрациями Cu 5 - 8 г/л без потери эффективности в присутствии Zn , Fe , Sb , As . Концентрирование сульфатных растворов на ионообменной смоле (КУ -2-8) увеличивает содержание меди в растворе до 20 г/л, что позволяет повысить выход металлической меди при тех же условиях в 4 раза. Метод цементации добавлением стружки Fe или Al позволяет селективно извлекать до 80 – 99 % меди из Беловского дренажного раствора. При дальнейшей нейтрализации раствора происходит доочистка от Zn , Cd , Pb , Ni , Co , Be за счет соосаждения оставшихся металлов с образованными гидроксидами Fe или Al .

Практическая значимость исследования

Полученные в ходе экспериментов результаты позволили разработать практические рекомендации по ступенчатой очистке техногенных дренажных потоков от химических элементов в диапазоне pH 2 – 7.5 и минерализации растворов 0.5 – 10 г/л. Проведенные исследования послужили основой для разработки методики получения металлической меди из кислых дренажных стоков горнорудных предприятий и попутной глубокой очистки сточных вод от ионов других металлов (Be , Cd , Co , Cr , Fe , Ni , Pb , Zn). На базе запатентованной автором методики в настоящее время ведутся работы по промышленному извлечению цветных металлов из Беловского пруда-отстойника.

Личный вклад автора в получение результатов заключается в отборе и подготовке к анализу проб воды техногенных водоемов в 2005 - 2014 гг., проведении полевых и части лабораторных измерений для выяснения вещественного состава образцов, расчете форм нахождения элементов в системе раствор – твердая фаза, постановке лабораторных и натуральных экспериментов по моделированию геохимических барьеров, разработке и постановке экспериментов по электрохимическому извлечению металлов из растворов по авторской методике, интерпретации полученной информации.

Апробация работы и публикации. Основные результаты, представленные в работе, были доложены диссертантом на Российских и Международных симпозиумах и конференциях: Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2003), Международная научная конференция «Экология Южной Сибири и сопредельных территорий» (Абакан, 2005), «Сибирская конференция молодых ученых по Наукам о Земле» (Новосибирск, 2006), «Всероссийская научно-практическая конференция» (Екатеринбург, 2006), «Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии» (Москва, 2008), Международная конференция «Water-Rock Interaction» (Мехико, Мексика,

2010), Международная конференция «Problems of ecology in mineral industry» (Варна, Болгария, 2011), Международная конференция «Water Technology Conference» (Александрия, Египет, 2011), Всероссийская конференция «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Томск, 2012), «Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения» (Новосибирск, 2006, 2012, 2014), Международный научный конгресс и выставка «Интерэкспо Гео-Сибирь» (Новосибирск, 2014, 2015), Международная конференция «Goldschmidt 2015» (Прага, Чехия, 2015).

По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 2 патента и 19 тезисов докладов.

Структура работы. Диссертация состоит из Введения, 5 глав и заключения. Объем работы составляет 167 страниц, включая 38 таблиц и 70 рисунков. Список литературы включает 168 наименований.

Благодарности. Данная работа выполнена под руководством к.г.-м.н. Н.В. Юркевич и при поддержке д.г.-м.н., профессора С.Б. Бортниковой. Выражаю им искреннюю благодарность за внимание и помощь при проведении исследований. Благодарю д.г.м.-н. О.Л. Гаськову, д.т.н. А.К. Манштейна и к.т.н. А.Л. Макася за ценные рекомендации. Проведение всех экспедиционных работ не было бы возможным без руководителей полевых отрядов к.г.-м.н. Е.П. Бессоновой, А.Я. Шевко и его участников: Т.В. Корнеевой, Н.А. Абросимовой, А.Ю. Девятовой, А.В. Еделева. Натурное моделирование очищения природного водоема от солей металлов при залповом загрязнении проводилось в полевой лаборатории ИНХ СО РАН под руководством к.х.н. Б.С. Смолякова в сотрудничестве с к.х.н. А.П. Рыжих. Геофизическое исследование техногенных систем было осуществлено в сотрудничестве с коллективом лаборатории электромагнитных полей ИНГГ СО РАН Ю.Г. Кариным, С.Ю. Халатовым, Д.И. Фадеевым под руководством д.т.н. А.К. Манштейна. Анализ проб проведен при содействии сотрудников ИНГГ и ИГМ СО РАН: В.Н. Шепелиной, Ю.П. Колмогорова, Л.Б. Трофимовой, С.Ф. Нечепуренко. Финансовая поддержка оказана РФФИ (проекты №№ 12-05-31366, 12-05-31137, 12-05-33019) и Фондом Президента РФ (МК – 3242.2011.5, МК – 5724.2014.5).

Глава 1. Формирование дренажных растворов и способы минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

В первом разделе рассматриваются теоретические аспекты формирования дренажных потоков при взаимодействии сульфидсодержащих отходов горнорудного производства с водой, приводятся примеры разнообразных по составу дренажных растворов, описанных в литературе: рН от 1.0 до 8.5, с суммарной концентрацией металлов – от 0.5 до 10 г/л. Во втором разделе отражены основные характеристики, которые определяют подвижность и токсичность химических элементов, входящих в состав дренажных растворов. Третий раздел посвящен способам минимизации концентраций токсичных элементов в техногенных потоках методами, основанными на фильтрации, сорбции, осаждении, электролизе. В четвертом разделе дается классическое определение понятия «геохимические барьеры», приводится их классификация и подробно описываются процессы, происходящие при взаимодействии дренажных растворов с различными природными материалами: известняком, глиной, фосфоритами, почвой, донными отложениями.

Глава 2. Характеристика объектов исследования.

Объектами исследования были выбраны хранилища отходов горнорудного производства и связанные с ними техногенные водные объекты различных типов формирования (гидроотвал, пруд-отстойник, карьерные озера, река, дренирующая отходы) с широкими диапазонами кислотности среды (рН от 2.5 до 8.5) и суммарных концентраций химических элементов (от 0.5 до 30 г/л).

1. *Комсомольский гидроотвал* (пос. Комсомольск, Кемеровская область) образовался в результате складирования отходов цианирования Комсомольского золото-извлекательного завода. Хвостохранилище представляет собой котловину, заполняющуюся общим стоком золотоизвлекательного завода, количество накопленного материала отходов составляет порядка 1 млн. м³. Твердое вещество отходов состоит из кварца, полевого шпата, кальцита и сульфидных минералов (пирит, сфалерит, галенит, пирротин и арсенопирит). Над поверхностью твердой части образовалось техногенное озеро, которое пополнялось за счет поступления обеззолоченных растворов, жидкой фазы репульвированного кека и природных стоков. Значения рН воды в гидроотвале варьируют в нейтральной и субщелочной области рН = 7.5 – 8.5, суммарная концентрация металлов в растворе составляет около 5 мг/л, концентрация As – 0.3 мг/л, сульфат-иона – 1 г/л.

2. *Харитоновские карьерные озера* (г. Салаир, Кемеровская область) образованы затоплением карьера открытой разработки барит-полиметаллических месторождений. Основные сульфидные минералы руд

представлены пиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом и блеклой рудой. Глубина озер до 3 м, площадь поверхности 1000, 600 и 400 м². Воды Харитоновских карьерных озер слабокислые (рН = 4.5 – 6.5), суммарная концентрация металлов 10 мг/л, сульфат – иона – 0.3 г/л.

3. *Беловский пруд-отстойник* (г. Белово, Кемеровская область) собирает дренажные воды, вытекающие из-под отвалов Беловского цинкового завода. Глубина пруда-отстойника 2-7 м, площадь поверхности 500 м². Отвальным продуктом пирометаллургической переработки цинкового концентрата является сыпучий клинкер, накоплено 600 тыс. тонн материала. Сульфидная часть состоит преимущественно из сфалерита, галенита и небольших количеств пирита и халькопирита. Дренажный поток, вытекающий из-под отвала, слабокислый (рН = 3.0 – 5.0), с высокой суммарной концентрацией металлов - до 10 г/л и сульфат-иона - до 20 г/л.

4. *Река Сак-Елга* (г. Карабаш, Челябинская область), дренирует отходы флотации полиметаллических руд Карабашской обогатительной фабрики. В результате сброса в русло реки пиритных хвостов здесь на протяжении примерно 3 км образовалась техногенная залежь площадью около 2.5 км² при мощности шламов от 0.3 до 2.0 м. Отходы обогащения состоят из пирита (до 25 мас. %), силикатных фаз (кварца, слюды), в присутствии халькопирита, сфалерита. Воды реки, характеризуются низкими значениями рН = 2.0 – 3.5, высоким уровнем суммарной концентрации металлов (300 – 600 мг/л) и сульфат-ионов (8 г/л).

Глава 3. Методология исследований.

Третья глава освещает методологию исследований (рис. 1), включающую полевое опробование воды, твердого вещества отходов и

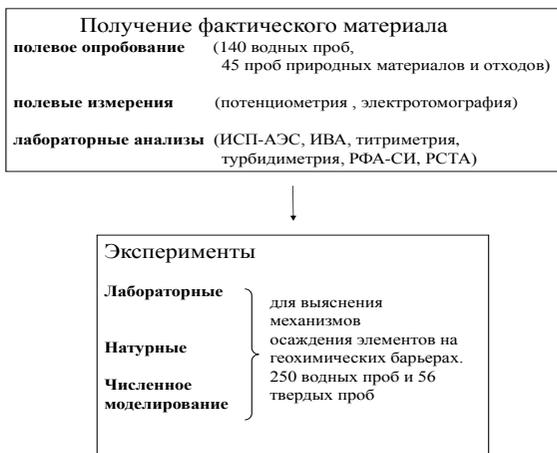


Рис. 1. Схема методов исследования

природных материалов, методы определения элементного (Ca, Mg, K, Na, Al, Si, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, As, Sb), анионного (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) и минерального составов образцов, определения серы сульфидной, сульфатной и карбонатного углерода в веществе отходов, термодинамический расчет форм нахождения элементов в растворе (с использованием WATEQ4F (Ball, Nordstrom, 2011) и VMINTEQ, (Gustafsson, 2000), геофизические методы для оконтуривания техногенного тела.

Глава 4. Экспериментальная часть.

В четвертой главе подробно приводятся методики лабораторных и натуральных экспериментов, начальные и граничные условия. Описаны 1) алгоритмы расчета значений кислотопродуцирующего и нейтрализующего потенциалов (КП/НП) вещества отходов, 2) методики проведения динамических и статических лабораторных экспериментов по взаимодействию техногенных растворов разных типов с геохимическими барьерами на основе природных материалов (почвы, донных отложений, известняка, глины, фосфоритов), 3) методики натурального мезомоделирования и 4) схемы экспериментов по электролизу и цементации дренажных растворов.

Глава 5. Химический состав дренажных потоков, результаты экспериментов по их взаимодействию с природными геохимическими барьерами и электролизу.

Приводятся данные по потенциальной опасности твердых отходов исследуемых объектов посредством определения КП/НП, химический состав образованных техногенных растворов и его изменение с годами. Оценивается эффективность природных материалов в осаждении химических элементов из различных дренажных вод. Рассматривается результативность глины и донных отложений при залповом загрязнении природного водоема. Описываются результаты селективного извлечения металлической меди электрохимическими методами.

Глава 5.1. Оценка опасности отходов.

Соотношение величин кислотопродуцирующего (КП) и нейтрализующего (НП) потенциалов показывает способность вещества отходов продуцировать или нейтрализовать кислоту, оценивать состав стоков на будущий период.

Реакция нейтрализации кислоты: $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$

$\text{КП} = n(\text{S}_{\text{сульфид}}) \times 62.5$, где $n(\text{S}_{\text{сульфид}})$ - содержание серы в форме сульфидов в веществе (вес. %).

$\text{НП} = n(\text{C}) \times 83.3$, где $n(\text{C})$ - содержание углерода в форме карбонатов в веществе, вес. % (Abrosimova et al., 2015).

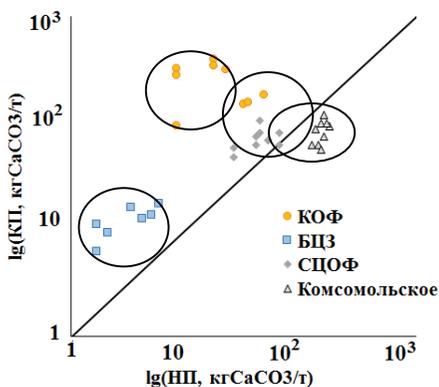


Рис. 2. Соотношение кислотопродуцирующего (КП) нейтрализующего (НП) потенциалов в веществе отходов

высокое содержание сульфидной серы (0.34 моля на кг вещ-ва) уравновешивается 0.15 моль/кг карбонатного углерода (рис.2).

Отходы Карабашской обогатительной фабрики (КОФ) и Беловского цинкового завода (БЦЗ) находятся на диаграмме выше линии эквивалентности и продуцируют кислые стоки с высоким содержанием металлов при взаимодействии с водой. Разница в том, что почти все небольшое количество серы клинкеров БЦЗ окислено до сульфатной ($S_{\text{сульфид}} = 0.16$ моль/кг, $S_{\text{общая}} = 0.48$ моль/кг) при почти полном отсутствии карбонатных минералов, со временем произойдет вымывание, кислотность стоков и содержания элементов начнет падать. Уже на сегодняшний день pH Беловских растворов (pH = 4.0 - 4.5) выше pH Карабашского дренажа (pH = 2.5 - 3.0). В отходах КОФ высоко содержание сульфидной серы (1.1 моль/кг), такие отходы будут долгое время доокисляться и продуцировать кислые высокоминерализованные растворы.

В веществе Комсомольского гидроотвала концентрации сульфидной серы 0.22 моль/кг при достаточно высоком содержании карбонатного углерода (0.84 моль/кг), способном сдерживать кислотообразование, потому растворы будут иметь нейтральные и слабощелочные значения pH = 8.0 – 8.5.

Глава 5.2. Химический состав техногенных дренажных растворов и его изменение со временем.

В соответствии с прогнозной оценкой опасности вещества отходов исследуемые техногенные объекты продуцируют воды различной кислотности и минерализации. По классификации Алекина (1970) все воды

Отходы с равными значениями КП=НП первые годы существования сравнительно безопасны, но с истощением буферной емкости карбонатов процесс пойдет в сторону подкисления дренажных стоков, а, следовательно, и увеличения концентраций металлов в них. Примером такого техногенного объекта являются Харитоновские карьерные озера с pH = 4.5 - 5.0, заполняющие карьеры с выходами рудных тел, в которых относительно

относятся к сульфатному классу, а формулы Курлова отражают техногенную специфику растворов: чем ниже значения рН, тем выше их минерализация. Кроме того, в катионном составе Беловских, Карабашских и Харитоновских вод на уровень макро-катионов выходят концентрации металлов Zn, Cu и Fe:

$$M_{0.4} \frac{SO_4 76 HCO_3 14 NO_3 6 Cl 4}{Ca 62 Mg 23 Na 14 K 1} pH_{8.0}$$

Комсомольский гидроотвал,

$$M_{0.6} \frac{SO_4 92 HCO_3 8}{Ca 63 Mg 31 Zn 3 Na 2 Al 1} pH_{5.0}$$

Харитоновские карьерные озера,

$$M_{8.7} \frac{SO_4 97 Cl 3}{Mg 27 Na 23 Ca 22 Cu 1 5 Zn 1 2 K 1} pH_{4.5}$$

Беловский пруд-отстойник,

$$M_{10.5} \frac{SO_4 100}{Mg 62 Ca 1 9 Fe 1 8 Mn 1} pH_{2.2}$$

Река Сак-Елга.

Содержание металлов в поверхностных водах *Комсомольского гидроотвала* не превышают ПДК и близки к фоновым значениям, а концентрации сурьмы и мышьяка выше предельно-допустимых в 30 и 110 раз, соответственно. Вся сурьма в растворе находится в форме SbO_3^- . Мышьяк - в форме производных мышьяковой кислоты $HAsO_4^{2-}$ (90 %) и $H_2AsO_4^-$ (10 %). Тенденция изменения концентраций этих анионогенных элементов 2-го и 1-го классов опасности с годами показала, что после остановки технологического процесса содержания сурьмы в растворе снизились, а мышьяка - выросли.

Воды *Харитоновских карьерных озер* слабокислые и в них концентрации металлов Zn, Al, Pb и Cd - в 4, 5, 15 и 30 раз выше ПДК соответственно. Привлекает внимание, что аномалии более выражены для элементов 2-го класса опасности кадмия и свинца. Преимущественная форма нахождения металлов в растворе – аква-ионы (около 60 %), на долю сульфатных комплексов приходится 30 %, гидроксо-комплексов – 10 % от общего содержания всех форм элемента. Тенденция изменения химического состава озер с годами сводится к понижению значений рН за счет усиления процессов окисления выходов сульфидных рудных тел в стенках карьера. Концентрации элементов претерпевают флуктуации, поскольку карьерные озера - статичные водоемы с преимущественным питанием атмосферными осадками и значительным вкладом процессов испарения в гидрологический цикл (по данным изотопного анализа δD и $\delta^{18}O$ в пробах воды), поэтому прослеживается корреляция с погодными условиями данного района: средними летними температурами и количеством осадков.

Дренажные растворы *Беловского пруда-отстойника* слабокислые (рН 4.5), в них присутствует широкий ряд элементов (Al, Co, Pb, Ni, Cu, Zn, Cd,

Be) от 3-го до 1-го классов опасности в концентрациях, превышающих предельно-допустимые в 10 - 1000 раз. Металлы в растворе находятся в аква-ионной и сульфатных формах (45 % и 55 %). За последние десять лет наблюдается тенденция увеличения концентраций элементов, явной зависимости с атмосферными осадками и температурами не выявлено, поскольку любое поступление воды на окисленный материал отходов, приводит к быстрому переходу элементов в раствор.

Река Сак-Елга несет кислые высокоминерализованные воды, в которых содержания Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Co выше ПДК в 5 - 1000 раз (для кого 5 и для кого 1000). Формы нахождения металлов представлены преимущественно аква-ионами и сульфатными комплексами. Метод электротомографии выявил геоэлектрическую зональность пиритных песков в долине реки, пути миграции высокоминерализованных растворов высокой проводимости в горизонт грунтовых вод и латеральное распространение дренажных потоков по типу «кислотной волны».

5.3. Оценка эффективности природных материалов в осажении элементов из дренажных растворов

Динамические эксперименты по взаимодействию реальных дренажных растворов с природными материалами проводились в одинаковом гидрологическом режиме в стандартных условиях и показали, что для каждого диапазона концентраций и значений pH входящего потока можно подобрать материал, эффективно выводящий элементы из растворов.

В экспериментах с дренажным раствором Харитоновских карьерных озер все типы природных материалов нейтрализуют растворы от слабокислых до нейтральных значений и извлекают до 90 % металлов. Известняк оказывается наиболее эффективным материалом, осажая 110 г металлов на тонну материала, фосфориты - 97 г/т, почва – 94 г/т, донные отложения – 75 г/т.

Опыты с более минерализованным раствором из реки Сак-Елга показали, что не все материалы способны справиться с кислыми значениями pH (2.9) и высокой концентрацией металлов (около 1 г/л). Эффективность извлечения металлов была высокой только у известняка и почвы, 90% и 80%, соответственно, которые извлекли 3.5 кг и 2.8 кг металлов на тонну материала. Но эффективность известняка при взаимодействии с кислыми высоко-сульфатными растворами резко снижается в первые часы эксперимента в связи с образованием плотной корки из гидроксидов железа (III) и гипса вокруг зерен известняка.

Взаимодействие природных материалов с высокоминерализованным Беловским дренажным раствором с pH 4.5 и суммарной концентрацией металлов 10 г/л продемонстрировали извлечение 70 % Cu, Zn, Cd, Pb, Co, Ni при помощи известняка: 13.5 кг металлов на тонну материала.

Построенные по данным экспериментов изотермы сорбции соответствуют типу адсорбции по Лэнгмюру (рис. 3). Крутизна выпуклого участка у графика, построенного для почв, говорит о наличии пор меньшего



Рис. 3. Зависимость сорбционной способности материалов от концентрации металлов в растворе

материалов будет эффективен для удаления металлов из растворов. Когда же требуется очистка высокоминерализованных растворов стоит отдать предпочтение известняку, хотя и его использование может ограничиваться высокими концентрациями железа и сульфат-ионов.

5.4. Эффективность глин и донных отложений для осаждения *Cu*, *Pb*, *Cd*, *Zn* по результатам мезомоделирования

Натурные эксперименты выполняются в целостной мини-экосистеме (мезокосме) с сохранением основных параметров функционирования реальной природной гидроэкосистемы. В мезокосмах, временно изолирующих часть материнской гидроэкосистемы, моделируются ситуации загрязнения водоема соединениями химических элементов. Метод мезомоделирования позволяет получать информацию о судьбе токсиканта с момента его поступления в водоем, а также оценивать отклик водных организмов к загрязнению (Smolyakov et al. 2010, 2015).

Через 2 часа после начала эксперимента в первом мезокосме (pH=8.5) остаточные концентрации металлов в растворе *Cu*, *Zn* и *Cd* оказалась равными 76, 88 и 90 % от исходных (рис. 4). Резкое снижение концентраций происходит за счет сорбции на естественных органо-минеральных частицах, которые присутствуют в природном водоеме. Дальнейшее медленное выведение металлов из растворов происходит через фитопланктонный канал. А в мезокосмах 3 (донные отложения, pH=6.5) и 2 (донные

размера в её составе, что отличает почвенный материал от остальных. При концентрациях исходного раствора около 1 г/л почва эффективно сорбирует металлы, но быстро достигается предельная сорбция, и на более высоких концентрациях количество сорбированных металлов остается практически неизменным.

Фосфориты, донные отложения и известняк имеют схожий характер изотерм сорбции. В области малых концентраций 10 - 100 мг/л любой из природных

отложения, pH=8.5) остаточная концентрация в растворе составила 50, 70, 76 % и 27, 45, 66 %, соответственно, за счет эффективной сорбции на материале (донных отложениях).

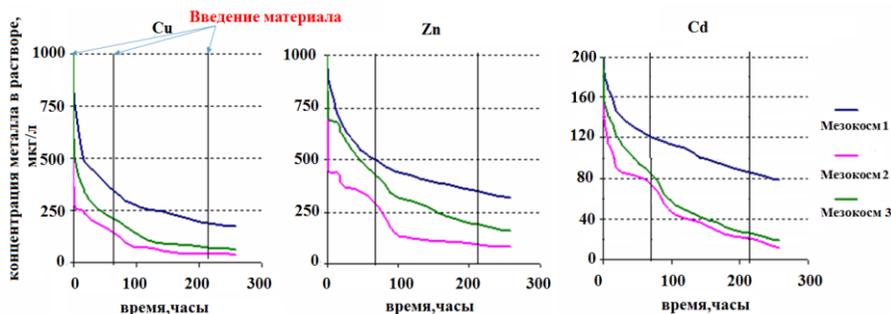


Рис. 4. Изменение концентраций металлов в растворе в мезокосмах со временем. Мезокосм 1 – в систему вводили только соли металлов, розовая линия, мезокосм 2 – в систему вводили соли металлов и донные отложения, зеленая линия, мезокосм 3 – в систему вводили соли металлов, донные отложения и постоянно подкисляли раствор барботированием.

По завершению натуральных экспериментов была построена итоговая диаграмма распределения металлов между раствором, взвесью и осадком, которая демонстрирует, что введение дополнительных порций сорбентов в мезокосмы резко увеличивает долю всех металлов в осадке. Эффективность барьеров по результатам мезомоделирования была близка для глин и донных отложений. Особенно видно отличие только на примере некоторых металлов, поскольку донные отложения лучше выводят из раствора цинк, а глины - кадмий, содержание которого в барьере на основе глины выше на 30 %. (рис. 5).

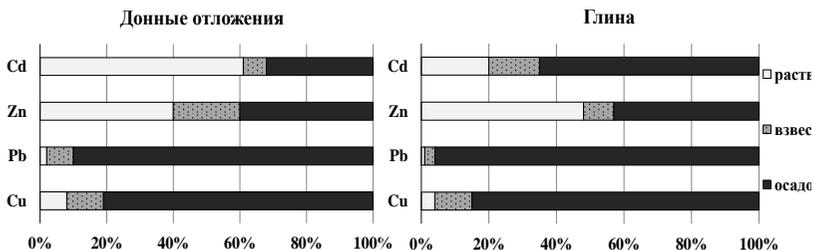


Рис. 5. Итоговое распределение металлов в экспериментах с введением донных отложений и глины в мезокосмы

5.5. Извлечение меди из дренажного и концентрированного растворов электролитическими методами

Для электрохимического извлечения меди была собрана ячейка, состоящая из источника тока Б5-50, медного катода и инертного графитового анода. Экспериментально были подобраны оптимальные условия извлечения Cu^0 из дренажного многокомпонентного раствора: напряжение 10 В, плотность тока 150 А/м^2 , нагревание раствора до $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$. Электролизом при данных условиях за 3 часа удалось извлечь около 40 % меди из воды Беловского пруда-отстойника. Предварительное концентрирование раствора на катионите КУ-2-8 позволяет увеличить выход меди в три раза. В ходе эксперимента по электролизу в растворе уменьшается рН, а содержание остальных металлов (Zn, Mg, Al, Mn, Ni, Fe, Cd, Pb, Cr), кроме меди, остаются на прежнем уровне.

Разработанный трехстадийный метод цементации растворов основан на добавлении стружки (алюминиевой или железной) к дренажу (Патент РФ № 2465215). Исходный раствор фильтруется от сора, при комнатной температуре (20°C) вводятся металлические стружки или фольга (I стадия). После прохождения реакции (через 2 - 24 часа) и осаждения порошковая медь удаляется из раствора фильтрованием (II стадия). На следующем этапе к полученному раствору добавляют 25% водный аммиак, доводя величину водородного показателя до 7.5 единиц, при таких значениях все растворенные металлы осаждаются в форме гидроксидов. Гидроксиды алюминия (железа) отделяют от раствора фильтрованием или декантацией после отстаивания смеси (III стадия).

Эксперименты по цементации показали высокую эффективность и селективность метода: извлекается 90 % меди из раствора, из широкого ряда

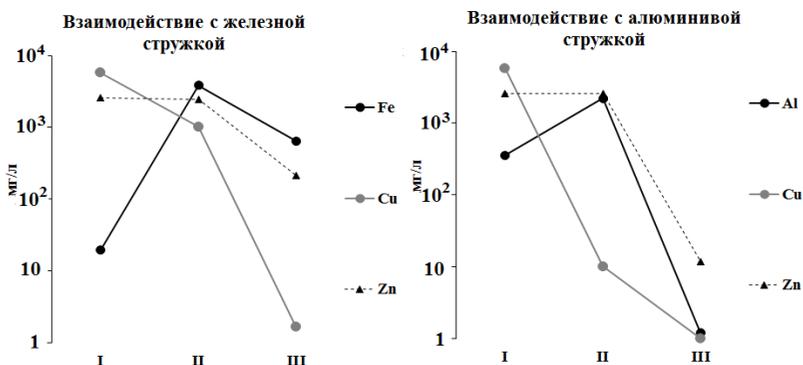


Рис. 6. Изменение концентраций некоторых металлов в дренажном растворе пруда-отстойника Беловского цинкового завода по стадиям в ходе экспериментов с цементацией

присутствующих металлов восстанавливается только Cu и Pb. Нейтрализация раствора водным аммиаком до pH = 7.5 на третьей стадии приводит к осаждению гидроксидов металлов, таким образом в растворе остаются концентрации элементов близкие к ПДК (рис. 6).

Сравнение результатов экспериментов с алюминиевой и железной стружкой показали эффективность первой. При использовании Al за 4 часа происходит осаждение более 99 % меди, с железом же процесс происходит гораздо медленнее – за 24 часа выпадает в осадок всего около 85-90 % Cu⁰. Так же преимущество алюминиевого скрапа в том, что при экспериментальном pH раствора (3.5 - 3.9 единиц) весь алюминий остается в растворе, а в экспериментах с железом происходит выпадение гидроксидов, которые на второй стадии затрудняют отделение порошковой меди. При итоговой нейтрализации гидроксиды алюминия эффективнее соосаждают другие металлы, присутствующие в растворе.

Основные результаты и выводы

Техногенные водоемы, формирующиеся вследствие деятельности Беловского цинкового завода и Карабашской обогатительной фабрики, характеризуются экстремальными показателями физико-химических параметров (pH = 2.5-3.5) и высокими концентрациями подвижных форм рудных и примесных химических элементов в растворах. Практически неисчерпаемые объемы измельченных сульфидных отходов при постоянном контакте с кислородом воздуха и воды продолжают стабильно продуцировать кислотные высокоминерализованные растворы на протяжении длительного периода времени (70 -80 лет). При нейтрализации таких растворов имеет смысл извлечение металлов в формах полезных для дальнейшего использования.

Другой тип техногенных растворов – субщелочные с низкими концентрациями металлов в растворе, но высокими содержаниями подвижных форм анионогенов As и Sb, формируется при постоянном контакте отходов цианирования золото - арсенопирит-кварцевых руд с сезонными водами и жидкой частью пульпы. На протяжении 20 лет наблюдений концентрация As – элемента 1-го класса опасности – выросла в 2 раза, кроме того, в 2014 году мышьяк найден в подземных водах г. Комсомольск в концентрации 0.1 мг/л. Природные геохимические барьеры (почвы и донные отложения) не способны депонировать и удерживать As и Sb, нет перспектив для самоочищения Комсомольского гидрорудвала.

Эксперименты с геохимическими барьерами показали эффективность электролитических методов для извлечения металлов из высокоминерализованных растворов с Σ Me 5-10 г/л. Разработан метод количественного извлечения металлической меди из многокомпонентного

дренажного раствора при помощи электролиза и цементации на примере Беловского дренажа, получен патент на изобретение (№15350 от 15.05.2012).

Природные материалы (известняк, почвы, донные отложения, фосфориты) могут быть использованы для доочистки дренажных растворов с суммарной концентрацией металлов от 2 мг/л до 1 г/л в диапазоне pH от 2.5 до 5.0.

На основании исследований предлагается принципиальная схема извлечения химических элементов из вещества отходов (Рис.7).

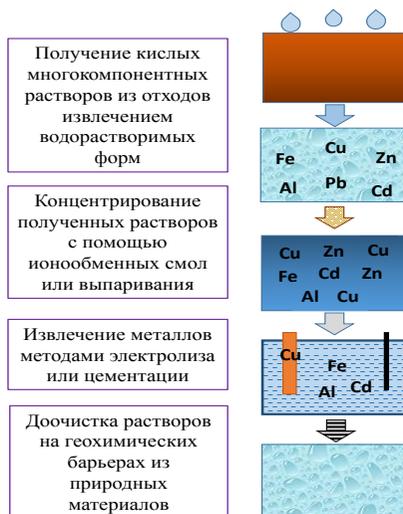


Рис. 7. Схема извлечения полезных компонентов из вещества отходов

Список основных публикаций по теме диссертации:

Статьи

1. Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Лапицкий С.А., Фроликова М.А., Колмогоров Ю.П., Саева О.П. Осаждение металлов, мышьяка и сурьмы из дренажного потока на карбонатном барьере по данным анализа РФА-СИ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. - № 11. – С. 1-5.
2. Smolyakov B.S., Rizhikh A.P., Bortnikova S.B., Saeva O.P. Behavior of metals (Cu, Zn and Cd) in the initial stage of water system contamination: Effect of pH and suspended particles // Applied Geochemistry. – 2010. - V.25/8. - P. 1153-1161.
3. Bortnikova S., Manstein Yu., Saeva O., Yurkevich N., Gaskova O., Bessonova E., Romanov R., Ermolaeva N., Chernuhin V., Reutsky A. Acid Mine Drainage Migration of Belovo Zinc Plant (South Siberia, Russia): Multidisciplinary Study / Eds. A. Scozzari & B. Mansouri // Water Security in the Mediterranean Region. An International Evaluation of Management, Control, and Governance Approaches. – Springer, Netherlands, 2011. - P. 191- 208.

4. Yurkevich N.V., Saeva O.P., Pal'chik N.A. Arsenic mobility in two mine tailings drainage systems and its removal from solution by natural geochemical barriers // Applied geochemistry. – 2012. – V. 27. – I. 11. – P. 2260–2270.
5. Саева О.П., Юркевич Н.В., Кабанник В.Г., Колмогоров Ю.П. Определение эффективности нейтрализации кислого дренажа геохимическими барьерами на основе природных материалов с помощью метода РФА-СИ // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – № 2. – С. 238–241.
6. Bortnikova S., Yurkevich N., Saeva O., Bessonova E., Karin Y. The combination of Geoelectrical Measurements and Hydro-Geochemical Studies for the Evaluation of Groundwater Pollution in Mining Tailings Areas // The Handbook of Environmental Chemistry. – Springer, Berlin, 2013. ISSN: 1867-979X (Print) 1616-864X (Online), DOI: 10.1007/698_2013_234, 2013.
7. Юркевич Н.В., Гаськова О.Л., Саева О.П., Корнеева Т.В. Формы миграции химических элементов из сульфидных отходов горнодобывающей промышленности // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2014. – Т. 2. – № 3. – С. 163-169.
8. Юркевич Н.В., Гаськова О.Л., Саева О.П.. Экспериментальное взаимодействие вода-порода для прогнозной оценки опасности отходов горнодобывающей промышленности // Экспериментальная геохимия. – 2014. – Т. 2. – № 4. – С. 436-445.
9. Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Саева О.П. Направления подземного и поверхностного стоков с хвостохранилищ горнорудного производства по данным геофизических и геохимических исследований // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. – Т. 2. – № 2. – С. 305-310.
10. Yurkevich N.V., Saeva O.P., Karin Y.G. Geochemical anomalies in two sulfide-bearing waste disposal areas: Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, and As in contaminated waters and snow, Kemerovo and Chelyabinsk regions, Russia // Toxicological & Environmental Chemistry. – 2015. – V. 15. – I. 1. – P. 76-89.

Патенты

11. Пат. 20116202274 Российская Федерация. База данных по химическому составу воды и донных осадков пруда-отстойника Беловского цинкового завода / Бортникова С.Б., Девятова А.Ю., Юркевич Н.В., Саева О.П.; заявитель и патентообладатель ИНГГ СО РАН. – Опубл. 13.04.2011.
12. Пат. 2465215 Российская Федерация, МПК C02F 1/62. Способ очистки кислых многокомпонентных дренажных растворов от меди и сопутствующих ионов токсичных металлов / Саева О.П., Юркевич Н.В., Кабанник В.Г., Бортникова С.Б., Гаськова О.Л.; заявитель и патентообладатель ИНГГ СО РАН. – Опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30. – С. 5.

Тезисы докладов.

13. Саева О.П. Влияние загрязнения пресноводной экосистемы солями Cu, Cd, Pb на фитопланктон // Экология России и сопредельных территорий: Тез. докл. Междунар. студ. конф., 31 октября 2003 г. – Новосибирск, 2003. – С. 62.
14. Саева О.П. Металлы (Cu, Zn, Pb), мышьяк и сурьма в поверхностных водах и донных отложениях малых рек города Новосибирска // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий: Тез. докл. Междунар. шк.-конф. студ. и молод. уч., 14-16 ноября 2005 г. – Абакан, 2005. – С. 86.
15. Саева О.П., Юркевич Н.В. Оценка нейтрализующей способности дренажных потоков геохимическими барьерами из природных материалов // Сибирская междунар. конф. молод. уч. по наукам о Земле: Тез. докл., 27-29 ноября 2006 г. – Новосибирск, 2006. – С. 201-202.
16. Юркевич Н.В. Саева О.П. Карьерные озера Салаирского рудного поля // Сибирская междунар. конф. молод. уч. по наукам о Земле: Тез. докл., 27-29 ноября 2006 г. – Новосибирск, 2006. – С. 255-257.
17. Саева О.П., Юркевич Н.В. Применение природных геохимических барьеров для снижения вредного воздействия кислого дренажа на окружающую среду // Эколого-геологические

- проблемы урбанизированных территорий: Тез. докл. всерос. научн.-практич. конф., 19-20 декабря 2006 г. – Екатеринбург, 2006. – С. 119-123.
18. Бортникова С.Б., Манштейн Ю.А., Саева О.П., Бессонова Е.П., Шашков М.В. Техногенное месторождение: оценка масштабов и возможности извлечения // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии: Тез. докл. 22-23 апреля 2008 г. - Москва, 2008. - С. 11.
19. Saeva O.P., Yurkevich N.V., Kabannik V.G. The electrochemical remediation of acid drainage // Water-Rock Interaction Conference: Proc. of the int. conf. August 2010. - Guanajuato Mexico, 2010. - P. 607-610.
20. Yurkevich N.V., Saeva O.P. Water-rock interaction modeling for mine tailings in Kemerovo and Cheljabinsk regions // Water-Rock Interaction Conference: Proc. of the int. conf. August 2010. - Guanajuato Mexico, 2010. - P. 565-568
21. Yurkevich N.V., Saeva O.P. Pit lakes in Kuzbass, Russia: the ecological risk assesment and the ways of treatment // International Water Technology Conference: Proc. of conf. June 2011. - Alexandria Egypt, 2011. - P. 78.
22. Саева О.П., Юркевич Н.В. Извлечение металлов из кислых дренажных стоков Беловского цинкового завода при помощи расходного анода // Проблемы экологии в минерально-сырьевой области: Тез. докл. Междунар. конф. август 2011 г. - Варна Болгария, 2011. - С. 393 – 396.
23. Yurkevich N.V., Saeva O.P. Geochemical processes in mine tailings: modeling of water-rock interactions and ways of treatment // Problems of ecology in mineral industry: Proc. of the int. conf. August 2011. - Varna Bulgaria, 2011. - P. 384-389.
24. Abrosimova N.A., Yurkevich N.V., Saeva O.P. Investigations of snow cover as indicator mineral dust aerosol pollution in the area influenced by Belovo Zink plant (Kemerovo region, Russia// Problems of ecology in mineral industry: Proc. of the int. conf. August 2011. - Varna Bulgaria, 2011. - P 66-70.
25. Саева О.П., Юркевич Н.В., Кабанник В.Г., Колмогоров Ю.П. Определение посредством РФА-СИ эффективности нейтрализации кислого дренажа геохимическими барьерами на основе природных материалов // XIX конференция по использованию синхротронного излучения: Тез. докл. нац. конф. - Новосибирск, 2012. - С. 66.
26. Юркевич Н.В., Карин Ю.Г., Саева О.П. Хвостохранилища горнорудного производства: построение связи между данными геофизической съемки и химическим составом (на примере отходов Салаирского горнообогатительного комбината, г. Салаир) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Тез. докл. Всерос. конф. – Томск, 2012. С 283-287.
27. Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Саева О.П., Карин Ю.Г. Определение состава отходов горнорудного производства при помощи РФА-СИ и геофизических методов исследования // XX конференция по использованию Синхротронного Излучения: Тез. докл. Нац. конф., 7-10 июля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 93-94.
28. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Юркевич Н.В., Саева О.П. Исследование с использованием метода РФА-СИ взаимодействия «вода-отходы» на примере трех контрастных хвостохранилищ Хову-Аксинское – Комсомольское – Карабашское // XX конференция по использованию Синхротронного Излучения: Тез. докл. Нац. конф., 7-10 июля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 69.
29. Yurkevich Nataliya, Karin Yuriy, Saeva Olga, Provornaya Irina, Kucher Dmitriy. Geochemical Anomalies in Sulfide-Bearing Waste Disposal Areas, Kemerovo and Chelyabinsk Regions Russia // Goldschmidt conference: Proc. of the int. conf. August 2015. – Prague Czech Republic - P. 3555.

Технический редактор Т.С. Курганова

Подписано в печать 23.12.2015

Формат 60x84/16. Бумага офсет №1. Гарнитура Таймс

Печ. л. 0,9. Тираж 100. Заказ № 137

ИНГТ СО РАН, ОИТ, пр-т ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090