

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДРЕНАЖНЫЙ ПОТОК – КАРБОНАТНЫЙ БАРЬЕР

Юркевич Н.В. (ИГМ СО РАН), Лапицкий С.А., Алехин Ю.В., Фроликова М.А. (МГУ)  
*ovoin@mail.ru*; Факс (383) 333-27-92, тел.: (383) 330-95-36

---

Ключевые слова: кислый дренаж, металлы, известняк, фильтрация, сорбционно–осадительный барьер

Отходы горнорудного производства, содержащие высокие концентрации рудных компонентов в виде вторичных хорошо растворимых минералов при взаимодействии с сезонными водами становятся источниками кислых дренажных потоков с повышенной минерализацией и экстремально высокими концентрациями токсичных элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb и др.) [1]. Распространение ультракислого потока вредных химических веществ в окружающей среде предотвращается естественными геохимическими барьерами, расположенными по пути следования дренажа [2 - 3]. Важнейшими из таких барьеров являются донные осадки рек, принимающих дренаж, почвы в окрестностях хвостохранилища, глины и известняки во вмещающих породах, лежащих под основанием отвала [4]. В данной работе смоделировано взаимодействие железистого кислого сульфатного дренажного потока, вытекающего из-под хвостохранилища отходов Беловского цинкового завода (БЦЗ, Белово, Кемеровская область), с природным известняком из месторождения Новосибирской области.

Отходы были получены в результате пирометаллургической переработки сфалеритового концентрата Салаирской свинцово-цинковой фабрики. На данный момент насыпной отвал содержит свыше 600 тыс. тонн клинкеров сложного состава. Основу составляет силикатное стекло, металлы главным образом содержатся в виде сплавов, присутствует небольшое количество остаточных сульфидов. Поверхность отвала обильно покрыта выцветами из разнообразных водных сульфатов Ca, Fe, Al, Mg с примесями Zn, Cu, As. Дренаж, вытекающий из-под отвала, характеризуется низкими значениями pH=3.4-3.6 и высокими концентрациями Zn, Cu, Cd в растворе [5]. Цель работы заключается в оценке нейтрализующей способности известняка из месторождения Новосибирской области по отношению к агрессивному техногенному сульфатному потоку и способности материала поглощать Zn, Cu, Cd из рассматриваемого раствора.

Для увеличения эффективности депонирования металлов на карбонатном геохимическом барьере, с помощью критерия подобия Пекле, оптимизирован процесс фильтрации растворов. Степени извлечения рудного вещества, накопления на карбонатном барьере, динамика развития хроматографических фронтов и емкость поглощения оценивались методом концентрационных выходных кривых и послойным анализом матрицы колонок. Для выявления лимитирующей стадии миграционного процесса был проведен ряд экспериментов по иммобилизации металлов, находящихся в серноокислотной вытяжке из отходов БЦЗ и модельных растворах, на карбонатном барьере. В специально изготовленных стеклянных колонках через 20 г известняка фракции 0.1 - 0.25 мм фильтровали серноокислые растворы (мг/л): Cu (5.4), Zn (4.5), Cd (1.6) в колонке № 1; Cu (5.4), Zn (4.5), Cd (1.6), Fe (17 г/л) в колонке № 2; серноокислую вытяжку из вещества отходов БЦЗ (23 и 1 г/л Fe и Cu, 690 и 0.40 мг/л Zn и Cd) в колонке № 3. В течение 34-76 суток в пробах растворов контролировали значения pH, определяли концентрации Cu, Zn, Cd, Fe (метод ААС). После проведения экспериментов прореагировавший известняк разделяли на визуально различимые слои и анализировали методом РФА-СИ на содержание металлов. Рентгеноструктурным методом определяли минеральный состав образцов.

### Результаты. Колонка № 1

При фильтрации серноокислого раствора (pH=2.30), содержащего Cu, Zn, Cd, через известняк значения pH фильтрата держатся близ pH карбонатного равновесия при достаточно высоких коэффициентах фильтрации ( $K_f=1$  см/сут) из-за отсутствия гидролитического новообразования серной кислоты в начале опыта. После первоначальной нейтрализации раствора и снижения концентраций металлов на 2 порядка через 44 суток на выходе из колонки фиксируется низкое

значение  $pH = 1.20$  и содержания элементов на уровне исходных. Снижение значений  $pH$  в кислую область связано с тем, что в нижних слоях колонки происходит взаимодействие новообразованного сульфата железа (Fe находится в природном известняке) и гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  с сернокислым раствором, в результате чего образуются гидроокислы железа и вторичная генерация серной кислоты. Емкости поглощения в расчете на 1 г известняка составляют (мг): 0.0049 Cu, 0.0037 Zn, 0.0015 Cd. Основная часть металлов проходит в нижний фронт колонки и концентрируется в слое известняка (г/т): 64 Zn, 40 Cd, 43 Cu.

### **Колонка № 2**

Железистый сернокислый раствор фильтруется с  $K_f = 0.5$  см/сут, нейтрализуется лишь до слабокислого значения  $pH = 5.60$ , концентрации металлов снижаются на 2 порядка по сравнению с исходными содержаниями. Уже через 11 суток зафиксировано низкое значение  $pH = 3.70$ , содержания Zn и Fe – на уровне первоначальных, Cu и Cd – на 1 порядок ниже исходных концентраций. Снижение нейтрализующей и поглотительной способности известняка связано в данном случае не только с образованием гипса вокруг зерен материала, но и калиматированием поверхности гидроксидами железа (III). В самом верхнем горизонте колонки формируется сорбционно-осадительный барьер, концентрирующий металлы за счет осаждения нерастворимых карбонатов и в связи с сорбцией на соединениях типа гетита  $FeOOH$ . Содержания Fe, Cu, Zn, Cd в этом горизонте достигают 6.5 %, 210, 73, 32 г/т соответственно. Емкости поглощения составляют (мг): 0.0059 Cu, 0.0040 Zn, 0.0017 Cd, 2.4 Fe на 1 г известняка.

### **Колонка № 3**

Вытяжка из вещества отходов фильтруется через известняк с  $K_f = 0.2$  см/сут, нейтрализуется до значений  $pH = 7.50 - 8.10$ , концентрации металлов в начале эксперимента снижаются на 1-6 порядков по сравнению с исходным уровнем. За счет медленной фильтрации известняк успевает нейтрализовать раствор и снизить концентрации металлов. Как и в предыдущем случае, на поверхности известняка за счет осаждения гидроксидов Fe (III) формируется сорбционно – осадительный барьер, концентрирующий основную часть элементов (г/т): Cu (4700), Zn (1700), Cd (6.2) и Fe (11 %). В данном горизонте формируется гипс и вторичный основной сульфат Fe типа ярозита  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Емкости поглощения известняка относительно металлов составляют (мг): 9.3 Fe, 0.41 Cu, 0.27 Zn, 0.16 мкг Cd в расчете на 1 г известняка.

### **Заключение**

Взаимодействие сернокислого раствора, содержащего Cu, Zn, Cd, с известняком приводит к первоначальной нейтрализации и снижению концентраций металлов в фильтрате до момента, когда соотношение раствор/известняк=13/1. После этого в результате взаимодействия сернокислого раствора с известняком поверхность зерен известняка частично бронируется новообразованными сульфатом кальция и гидроксидами железа (III), материал теряет свою эффективность, фильтрат приобретает низкое значение  $pH$  и исходные концентрации металлов. По расчетам на общую массу известняка степень протекания реакции нейтрализации не достигает и первых процентов. Присутствие значительного количества железа в инфильтрующемся растворе приводит к осаждению на поверхности известняка гидроксидов железа (III), эффективно сорбирующих металлы. Лишь при достаточно низких коэффициентах фильтрации (0.2 см/сутки) достигается эффективная нейтрализация раствора и снижение концентраций металлов на 1-6 порядков по сравнению с исходными. Именно гидролитическое осаждение гидроксидов Fe (III) на известняке обуславливает образование адсорбционно-осадительного барьера, концентрирующего 11% Fe, 4700 г/т Cu, 1700 г/т Zn, 6.2 г/т Cd. Даже при малых скоростях фильтрации не наблюдается полного химического переуравновешивания фаз, то есть поглощение металлов при адсорбции происходит как хроматографический процесс без предельного адсорбционного насыщения и полного протекания реакции взаимодействия сернокислых вод с известняком. Главные особенности механизма депонирования рудных компонентов аналогичны процессам вторичного накопления в зонах окисления и цементации «железных шляп» сульфидных месторождений.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и Минобрнауки (№№ 04-05-64076 и 02.434.11.4008)*

## Литература

1. *Яхонтова Л.К., Зверева В.П.* Основы минералогии гипергенеза // Владивосток: Дальнаука, 2000.
  2. *Перельман А.И.* // Геохимия. М.: Наука. 1976.
  3. *Савенко В.С.* Геохимические аспекты устойчивого развития // М.: Геос. 2003.
  4. *Панин М.С.* Химическая экология. Семипалатинск. 2002.
  5. *Sidenko N.V., Giere R., Bortnikova S.B., Cottard F., Pal'chik N.A.* // Journal of Geochemical Exploration, 2001. V. 74. P. 109-125.
- 

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2006/informbul-1\\_2006/geocol-10.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/geocol-10.pdf)*

*Опубликовано 1 июля 2006 г*

*© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*