

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука
Сибирского отделения РАН

На правах рукописи

Саева Ольга Петровна

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

25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
кандидат геолого-
минералогических
наук Юркевич. Н.В.

Новосибирск 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Формирование дренажных растворов и способы минимизации негативного воздействия на окружающую среду	10
1.1. Поведение металлов в хвостохранилище и формирование кислых вод.....	14
1.2. Геохимические свойства элементов, входящих в состав техногенных растворов.....	21
1.3. Способы минимизации негативного воздействия дренажных потоков.....	22
1.4. Использование геохимических барьеров для защиты окружающей среды.....	27
1.5. Извлечение металлов из раствора методом электролиза.....	36
2. Характеристика объектов исследования	39
2.1. Комсомольский гидроотвал.....	42
2.2. Харитоновские карьерные озера.....	43
2.3. Отстойник Беловского цинкового завода.....	44
2.4. Карабашская обогатительная фабрика, р. Сак-Елга.....	45
2.5. Фоновые объекты. Климат Кемеровской области.....	46
3. Методология исследований	50
3.1. Методика работ, пробоотбор и пробоподготовка.....	51
3.2. Методы исследований состава техногенных растворов.....	54
4. Экспериментальная часть	63
4.1. Расчет КП/НП для вещества отходов.....	63
4.2. Эксперименты по взаимодействию растворов с геохимическими барьерами.....	66
4.3. Методика выполнения натурального эксперимента с мезокосмами.....	70
4.4. Электролиз и цементация дренажного раствора.....	74
5. Химический состав дренажных потоков, результаты экспериментов по их взаимодействию с природными геохимическими барьерами и электролизу	79
5.1. Оценка опасности отходов через определение КП/НП.....	79
5.2. Химический состав растворов техногенных водоемов.....	81
5.3. Оценка эффективности барьеров из природных материалов.....	104
5.4. Эффективность глин и донных отложений по результатам мезомоделирования.....	131
5.5. Количественное извлечение меди из дренажа электролизом и цементацией.....	139
Заключение	147
Приложение	149
Литература	155

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 и первого класса опасности As, Hg, Be, превышающими фоновые значения и предельно допустимые концентрации 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. Исследования последних лет в области геохимии техногенеза (Lottermoser, 2007; Gaskova et al., 2010; Bortnikova et al., 2011; Nordstrom, 2011, 2015; Nordstrom et al., 2015) 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.

Цель работы – определение существующей и потенциальной опасности техногенных тел (складированных различными способами отходов горно-рудного 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.

Основные задачи исследований, решаемые для достижения поставленной цели:

1. Оценка кислотообразующего/нейтрализующего потенциалов вещества отходов с определением состава дренажных стоков, сформированных в результате деятельности 4-х предприятий горнорудного производства: Комсомольского золото-извлекательного завода, Салаирской цинково-обогащительной фабрики, Беловского цинкового завода (Кемеровская область) и Карабашской обогащительной фабрики (Челябинская область). Прогноз изменения составов со временем на основе расчетных данных и многолетних наблюдений.
2. Балансовая оценка осаждения потенциально опасных химических элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, Be, Mn, Al, As, Sb) из дренажных растворов на природных материалах (известняк,

глины, фосфориты, донные отложения, почва) на основе результатов лабораторных экспериментов и натурального моделирования.

3. Разработка оптимальной методики селективного электрохимического извлечения металлической меди из многокомпонентных кислых высокоминерализованных дренажных растворов..

Объекты исследования были выбраны так, чтобы охватить хранилища различных типов формирования (гидроотвал, пруд-отстойник, карьерное озеро, река), времени образования, кислотности среды ($\text{pH} = 2.0 - 8.5$) и с широким диапазоном концентраций химических элементов в техногенных растворах.

1. *Комсомольский гидроотвал* образовался в результате складирования отходов Комсомольского золото-извлекательного завода, на котором золото-арсенопирит-кварцевые руды перерабатывались цианированием и производилось доизвлечение золота из сурьмяных кеков (1940-1990 гг.). Хвостохранилище представляет собой котловину, заполняющуюся общим стоком золотоизвлекательного завода. Количество накопленного материала отходов составляет порядка 1 млн. м³. Над поверхностью твердой части образовалось техногенное озеро площадью порядка 100 тыс. м² со средней глубиной около 2 м, оно пополнялось за счет поступления обеззолоченных растворов, жидкой фазы репульпивируемого кека и природных стоков. Значения pH воды в гидроотвале варьируют в нейтральной и слабощелочной области $\text{pH} = 7.5 - 8.5$, суммарная концентрация металлов в растворе составляет около 2 – 5 мг/л, концентрация As – 0.1 - 0.29 мг/л, сульфат-иона – 1.1 г/л.
2. *Харитоновские карьерные озера* (г. Салаир, Кемеровская область) образованы затоплением карьера открытой разработки полиметаллического месторождения (1930-1938 гг.). Главнейшие сульфидные минералы руд представлены пиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом и блеклой рудой. Глубина сформировавшихся озер достигает 3 м при площадях поверхности 1000, 600 и 400 м². Воды Харитоновских карьерных озер слабокислые ($\text{pH} = 4.5 - 6.5$), с суммарной концентрации металлов 6 – 10 мг/л и содержаниями сульфат – ионов – 0.33 г/л.
3. *Беловский пруд-отстойник* (г. Белово, Кемеровская область) собирает дренажные воды, вытекающие из-под отвалов Беловского цинкового завода (600-700 тыс. тонн). Предприятие проработало около 60 лет (1930-1990 гг.), отвальным продуктом пирометаллургической обработки являлся клинкер – сыпучий крупно-среднезернистый материал, содержащий значительное количество меди (до 3%) и цинка (1.5 %). Вдоль подножия отвалов протягивается канава, собирающая дренажные растворы. Вытекающий из нее поток впадает в расположенный рядом пруд-отстойник. Глубина пруда достигает 7 м, площадь

поверхности 500 м². Дренажные потоки, формирующиеся в сезон весенних паводков ежегодно, кислые и слабокислые (рН = 3.0 – 5.0). Суммарные концентрации металлов в них превышают 2.5 г/л, а сульфат-иона более 9 г/л.

4. Река Сак-Елга, дренирующая отходы Карабашской обогатительной фабрики

С 1910 по 1958 года хвосты, являющиеся отходами переработки флотацией полиметаллических руд на Карабашской обогатительной фабрике (г. Карабаш, Челябинская область), сбрасывались в русло реки Сак-Елга, в результате чего здесь на протяжении примерно 3 км образовалась техногенная пиритная залежь площадью около 2.5 км² при мощности слоя от 0.3 до 2.0 м (Мехренина, 2001; Кораблев, 2002). Хвосты состоят из пирита (до 25 мас. %), силикатных фаз (кварца, слюды, обломков пород — до 42 мас. %), с присутствием халькопирита, сфалерита. Дренажный поток и воды реки Сак-Елга характеризуются низкими значениями рН = 2.0 – 3.5, высоким уровнем суммарной концентрации металлов (300 – 600 мг/л) и сульфат-ионов (8 г/л).

Перечисленные техногенные объекты расположены в Кемеровской и Челябинской областях, которые характеризуется высоким уровнем промышленного развития и неблагоприятной экологической обстановкой, в связи чем поиск методов минимизации вредного воздействия техногенных потоков на окружающую среду приобретают все большую актуальность.

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 – природный материал.

Процесс работы осуществлялся в следующей последовательности:

1. *Полевое опробование* техногенных вод, измерение значений рН и Eh в отбираемых водных пробах на месте, фильтрование и консервирование проб для последующего анализа на содержание микроэлементов. Отбор проб для лабораторных экспериментов.
2. *Измерение концентраций*
 - основных макроанионов (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) титриметрическими и турбидиметрическим методами на приборе Спектрофотометр ПЭ-5400ви (Относительная погрешность 10%);

- макро- (*Ca, Mg, K, Na, Al, Si*) и микроэлементов (*Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, As, Sb*) методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в водных пробах на приборе IRIS Advantage производства фирмы Thermo Jarell Ash Corporation (ошибка метода 5-10%).

3. Анализ проб отходов и природных материалов, выбранных в качестве геохимических барьеров, рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) на содержание ряда элементов (*Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na, P, Ba, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Ag, As, Sb*) на станции ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (ошибка метода 10-15%).
4. Определение *минерального состава* природных материалов с использованием рентгеноструктурного анализа (РСТА) на приборе на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизированным излучением.
5. *Термодинамическое моделирование* химических форм нахождения элементов в растворе и твердой фазе при помощи программы и базы данных WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991) и VMINTEQ (Gustafsson, 2002).
6. *Долгосрочные лабораторные эксперименты* по взаимодействию дренажных растворов с барьерами на основе природных материалов (известняк, глина, фосфориты, донные отложения, почва) в динамическом и статическом режимах.
7. *Натурное моделирование* по естественному самоочищению водохранилища от солей металлов за счет фитопланктонного сообщества и с добавлением природных материалов в полевой лаборатории ИНХ СО РАН с применением мезокосмов (в сотрудничестве с к.х.н. Б.С. Смоляковым).
8. *Лабораторные эксперименты по электрохимическому извлечению металлической меди* из реальных высокоминерализованных техногенных растворов Беловского цинкового завода за счет электролиза и цементации

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. 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 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 до 9) и суммарной минерализацией от 0.5 до 15 г/л на природных материалах (известняк, глина, фосфориты, почвы, донные отложения).

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

4. Разработан метод количественного извлечения металлической меди из многокомпонентного дренажного раствора при помощи электролиза и цементации на примере Беловского дренажа, получен патент на изобретение (Патент РФ № 2465215, 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 анионогенных 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:

Полученные в ходе экспериментов результаты позволяют 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.

Достоверность защищаемых положений обеспечена достаточной представительностью фактического материала и использованием современных методов и средств геохимических исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы по теме диссертации были доложены и обсуждены на международных и молодежных конференциях: Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий», Новосибирск, 2005, 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, 2012, 2014), Международный научный конгресс и выставка «Интерэкспо Гео-Сибирь» (Новосибирск, 2014, 2015), Международная конференция Goldschmidt 2015 (Прага, Чехия, 2015).

Автор участвовала в выполнении проектов РФФИ (№№ 07-05-00910-а, 08-05-00688-а, 11-05-00742-а, 12-05-31137, 14-05-31431, 14-05-00293), фонда Президента РФ (№№ МК-3242.2011.5, МК - 5724.2014.5), молодежных проектов, поддержанных мэрией города Новосибирска и администрацией Новосибирской области в 2008-2009 гг., руководила проектом РФФИ «Генезис и эволюция техногенных геохимических объектов на примере карьерных озер Салаирского рудного поля (Кемеровская область)» (грант № 12-05-31366, 2012- 2013 гг.).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано совокупно 25 статей и тезисов докладов, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК.

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

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.

Благодарности. Данная работа выполнена под руководством 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 коллективом лаборатории электромагнитных полей ИНГГ СО РАН Ю.Г. Кариним, 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, Т.В. Королевой. Финансовая поддержка оказана РФФИ (проекты №№ 12-05-31366, 12-05-31137, 12-05-33019) и Фондом Президента РФ (МК - 5724.2014.5).

ГЛАВА 1. ФОРМИРОВАНИЕ КИСЛОГО ДРЕНАЖА И СПОСОБЫ МИНИМИЗАЦИИ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Понимание процессов, происходящих при взаимодействии техногенных растворов с геохимическими барьерами, невозможно без рассмотрения общих вопросов преобразования вещества сульфидных отходов, формирование дренажных потоков, снижения подвижности химических элементов при изменении физико-химических условий среды. В первом разделе автор рассматривает вопрос формирования дренажных потоков при взаимодействии отходов горнорудного производства с водой. Во втором разделе отражены основные характеристики 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 подробно описываются процессы, происходящие при взаимодействии дренажных растворов с различными природными материалами: почвы, донные осадки, глины, известняки, фосфориты.

1.1. Поведение металлов в хвостохранилище и причина формирования кислых дренажных вод

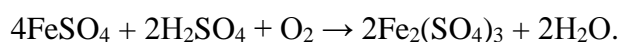
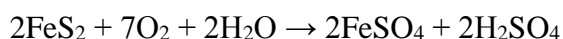
Хвостохранилище - часть хвостового хозяйства, включающая в себя комплекс сооружений, необходимых для складирования отходов обогатительной фабрики (ограждающие дамбы, пульповоды, водосбросные сооружения, насосные станции оборотного водоснабжения и др.). Отходы обогащения - хвосты - представляют собой несвязный материал, состоящий из различных по величине зерен раздробленных минералов. Устройство хвостохранилища зависит от типа складированных отходов. Твердые отходы обычно складировать насыпным способом на равнине или в небольшом овраге с обвалованием по всему периметру. Пруд-отстойник – это водоем, в котором происходит сбор и осветление воды в процессе вымыва хвостов. Отходы содержащие пульпу - смесь хвостов с водой, сбрасываемые обогатительной фабрикой, обычно складировать в гидроотвалы, располагающиеся в котловинах или оврагах с возведением дамб (Рекомендации по проектированию и строительству шламонакопителей и хвостохранилищ металлургической промышленности, 1986).

Карьерные озера не являются по сути хвостохранилищем - это водоемы, которые сформировались в результате затопления карьеров открытой разработки природными водами после завершения работ.

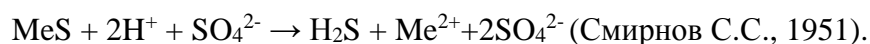
Накоплен обширный материал о поведении металлов в хвостохранилищах и в зонах окисления (Blowes et al., 1991; Grimalt et al., 1999; Dold et al., 2001; Rodriguez et al., 2009; Wei et al., 2014; Лиманцева и др., 2015; Гашкина и др., 2015). Хвостохранилище подразделяется на три зоны: зона активного окисления, промежуточная зона и водонасыщенная зона. Зона активного

окисления находится вблизи поверхности хвостов, где сульфидные минералы сильно окислены, значения pH поровых вод низкие, и содержание кальцита мало. В промежуточной зоне по направлению к активной зоне окисления сульфидные минералы мало окислены и присутствует достаточное количество карбонатов для нейтрализации кислоты, что увеличивает pH дренажных вод почти до нейтральных значений. Такое резкое увеличение pH приводит к быстрому осаждению железа на границе промежуточной и активной зон окисления. Ионы Fe^{3+} осаждаются главным образом в виде гётита, в меньшем количестве в виде ярозита. Осажденные минералы заполняют межзерновые пространства и цементируют хвосты, образуя твердую слабопроницаемую корку – «hard pan». В результате, осажденные минералы железа ведут себя в качестве кислородо-непроницаемого барьера и выполняют функцию зоны накопления и осаждения металлов, которая удерживает различные металлы в пределах хвостохранилища. Ниже железо-осаждающего слоя хранятся неокисленные сульфиды, и дренажные воды имеют нейтральные значения pH, низкие концентрации соединений металлов в растворе.

Первыми описали образование кислого рудного дренажа Барнес и Кларк в 1964 году. Они также охарактеризовали пирит и марказит, как исходные источники рудного разложения. Наиболее распространен случай формирования кислого дренажа за счет окисления пирита:

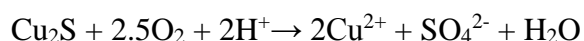
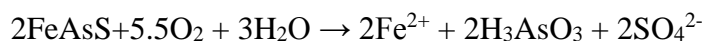


А далее другие сульфиды переходят в сульфаты под воздействием серной кислоты:



Таким образом, в воде повышаются концентрации сульфат-иона и тяжелых металлов, а значение pH снижается.

В литературе описываются случаи образования из сульфидных минералов дренажных стоков с нейтральными значениями pH (Яхонтова, 2000; Nordstrom et al., 2015):



По данным ряда статей (Dinelli, 2001; Conca, 2006; Liu, 2003; Sidenko, 2001; Smuda, 2002; Beckers, 2007; Hammarstrom, 2003; Brown, 2003) была построена диаграмма, характеризующая параметры дренажных вод некоторых объектов в различных странах (рис. 1.1). Наглядно можно оценить, что pH техногенных вод может иметь значения от кислых до слабощелочных, а суммарные концентрации металлов достигать десятков граммов в литре. Исходя из данного графика становится очевидно, что представленные в данной диссертационной работе техногенные растворы обладают экстремальными характеристиками.

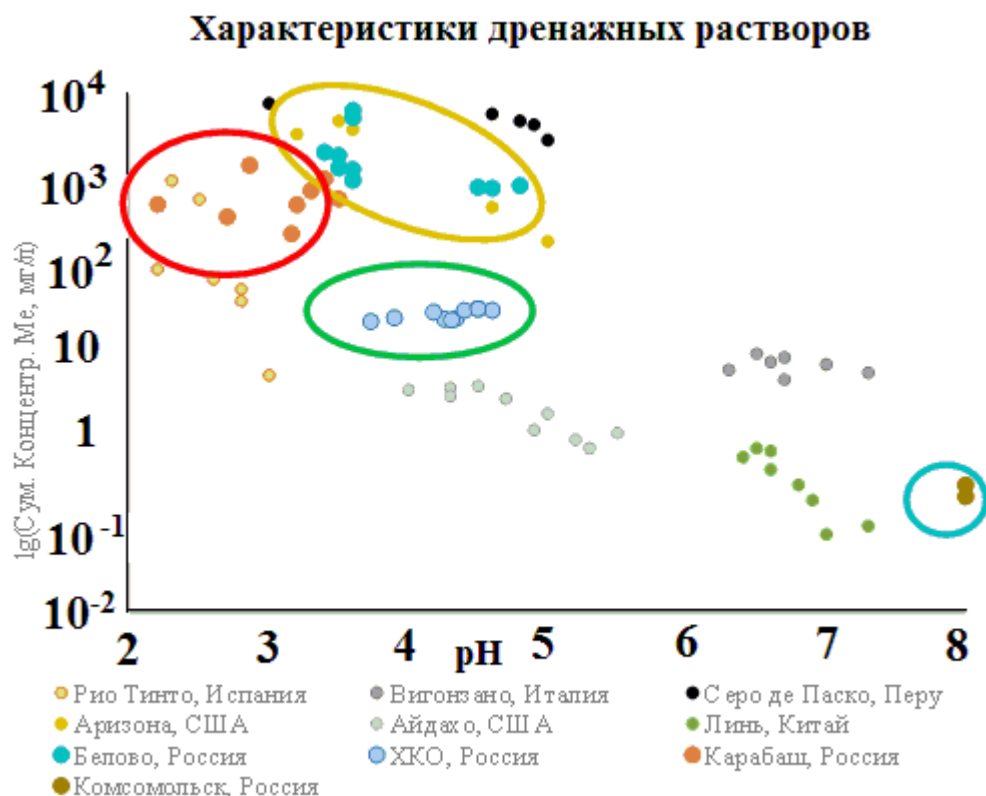


Рис. 1.1. Сравнительная характеристика pH и суммарной концентрации металлов в дренажных растворах по литературным данным

1.2. Геохимические свойства элементов, входящий в состав техногенных растворов

В состав вод техногенных объектов входят несколько групп элементов: литофилы Si, Al, Li, B, Sr, Ba, Mn, Cr, халькофилы: металлы Fe, Zn, Cu, Pb, Cd и неметаллы As, Sb, сидерафилы - Ni, Co (классификация В.М. Гольдшмидта). В зависимости от условий среды (pH, окислительно-восстановительного потенциала, наличия лигандов) элементы в растворе находятся в разных степенях окисления в виде неорганических и металлорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей. Реакционная способность, биологическая доступность и токсичность металлов зависит не только от валового содержания, но и от доли свободных и связанных форм. Для водных организмов наиболее токсичны элементы, если они входят в состав слабых комплексных соединений или находятся в виде свободных ионных форм (Иванов, 1996; Мур и др., 1987).

Истинно растворенные формы элементов очень разнообразны, что связано с процессами гидролиза, гидролитической полимеризации (образованием полиядерных гидроксокомплексов) и комплексообразования с различными лигандами. Некоторые особенности поведения перечисленных элементов рассмотрены ниже.

Литофильные элементы Si, Al, Li, B, Sr, Ba, Cr составляют около 93% массы земной коры и около 97% массы солевого состава океанической воды (Птицын, 2013).

Кремний и алюминий относятся к группе переходных элементов и обладают амфотерными (Al) и слабокислотными (Si) свойствами. Сильная ковалентная связь в между алюминием (кремнием) и кислородом обуславливает низкую растворимость кремне- и алюмокислородных соединений в природных условиях, препятствуя их интенсивной миграции. Гидроокись алюминия подвижна только в аномально кислых ($\text{pH} < 4.5$) и аномально щелочных ($\text{pH} > 9$) водах из-за своей амфотерной природы. В условиях поверхности земной коры это возможно только в случаях техногенных объектов и термальных подземных вод. Кремний в большей степени растворим в водах с повышенной щелочностью ($\text{pH} > 8$, Беус и др, 1976).

Минералогенные элементы Li, B, Sr, Ba переходят в раствор в результате растворения минералов вмещающих пород. С точки зрения миграции характерен следующий ряд подвижности $\text{B} > \text{Sr} > \text{Ba}$ и Li (Перельман, 1972).

Металлы – основные компоненты руд (халькофилы Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и сидерофилы Co, Ni) и элементы примеси (As, Sb) присутствуют в техногенных водах за счет окисления и растворения сульфидных минералов.

Железо - широкораспространенный (кларк $6.64 \pm 0.98\%$), химически и биологически активный, токсичный (третий класс опасности), 3d – металл. Имеет переменную валентность 2+ и 3+. Главный источник соединений железа в поверхностных водах - процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. Взаимодействуя с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами железо образует сложный комплекс соединений, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии (Иванов, 1996; Вредные химические вещества, 1989).

Содержание железа в поверхностных водах суши составляет десятые доли миллиграмма, вблизи болот - единицы миллиграммов в литре (Иванов, 1996). В техногенных объектах – до $\mu\text{г/л}$. Предельно допустимая концентрация железа в водоемах санитарно-бытового водопользования составляет 0.3 мг/л, в воде рыбохозяйственных водоемов - 0.1 мг/л (Сборник санитарно-гигиенических нормативов, 1991).

Химические формы Fe в растворе представлены соединениями, находящимися, в виде гидроксокомплексов и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами природных вод и в ионном виде (Руководство по химическому анализу поверхностных вод, 1977).

Геохимия железа в кислородсодержащих водах поверхностной зоны определяется реакцией $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Железо относится к элементам с более высокой растворимостью соединений восстановленных форм по сравнению с окисленными. Для Fe(II) характерно высокое произведение растворимости гидроксида ($\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 7.9 \cdot 10^{-16}$). В связи с этим кислородсодержащие природные воды с высокими значениями Eh являются менее благоприятной обстановкой для водной миграции Fe (Крайнов, 1987). В отсутствие комплексообразующих веществ Fe(III) не может в значительных количествах находиться в растворенном состоянии, потому в ионной форме главным образом мигрирует Fe(II). В результате химического и биохимического (при участии бактерий) окисления Fe(II) переходит в Fe(III), которое, выпадает в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{тв}}$ (Вредные химические вещества, 1989; Руководство по химическому анализу поверхностных вод, 1977). Окисление двухвалентного железа с образованием гидроксидов Fe (III) сопровождается сорбцией ими других элементов, а восстановление - высвобождением сорбированных элементов в раствор (Войткевич, 1975). Ряд предпочтительной сорбции металлов на оксидах железа (Иванов, 1996): $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Mn}$.

Как для Fe(II), так и Fe(III) характерна склонность к образованию гидроксокомплексов типа $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$ и других, сосуществующих в растворе в разных концентрациях в зависимости от pH (Руководство по химическому анализу поверхностных вод, 1977).

При выветривании горных пород Fe ведет себя неоднозначно: имеет среднюю степень подвижности в восстановительных условиях среды (или с переменным потенциалом) и низкую – в окислительных. В классификации А.И. Перельмана (1972) железо оказывается в группе элементов среднего и интенсивного накопления вместе с другими жизненно необходимыми элементами. Будучи мощным регулятором геохимического поведения большинства 3d – металлов (Cu, Zn, Cr, Ni, Co и др.), Fe оказывает существенное влияние на их распределение и, таким образом, косвенно влияет на возникновение различных заболеваний. Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоеме (Иванов, 1996; Вредные химические вещества, 1989).

Марганец – распространенный (кларк 0.03 %) токсичный 3d – металл. В поверхностные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец (пиролюзит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). Значительные количества марганца поступают в окружающую среду из-за процессов разложения водных животных и растительных организмов (особенно сине-зеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений). Так же соединения марганца привносятся в водоемы со сточными

водами марганцевых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности. Марганец может находиться в следующих степенях окисления: 2+, 4+, 6+ и 7+. Чем выше степень окисления, тем более ковалентный характер имеют соответствующие соединения (Вредные химические вещества, 1989).

Mn, как и Fe, относится к элементам с более высокой растворимостью соединений восстановленных форм. Для марганца характерно высокое произведение растворимости гидроксида восстановленной формы ($PP(Mn(OH)_2 = 2.3 \cdot 10^{-13})$). В связи с этим природные воды с высокими содержанием кислорода и значениями Eh являются менее благоприятной обстановкой для водной миграции марганца (Крайнов, 1987). Понижение концентрации ионов марганца в растворе происходит в результате окисления Mn(II) до MnO_2 и других высококовалентных оксидов, выпадающих в осадок. Главная форма миграции соединений марганца в поверхностных водах - взвеси. Существенное значение в миграции марганца в растворенной и коллоидной формах имеют процессы комплексообразования марганца с неорганическими и органическими лигандами. Mn(II) образует растворимые комплексы с бикарбонатами и сульфатами. Mn(III) в повышенных концентрациях находится в растворенном состоянии только в присутствии сильных комплексообразователей, Mn(VII) в природных водах не встречается (Мур и др., 1987).

В речных водах содержание марганца колеблется обычно от 1 до 160 мкг/л (Мур и др., 1987), в некоторых техногенных растворах концентрация достигает 100 мг/л (Юркевич, 2007).

Для водоемов санитарно-бытового использования установлена ПДК_в (по иону марганца), равная 0.1 мг/л (Вредные химические вещества, 1989).

Медь - относительно распространенный (кларк 0.006%), жизненно важный и сильно токсичный d – металл (второй класс опасности). В отличие от остальных 3d – металлов она имеет полностью заполненный d–уровень и устойчивую валентность 1+ и 2+. В водных растворах медь проявляет основные (Cu^+) и близкие к амфотерным (Cu^{2+}) свойства. Растворимость соединений меди снижается от легкорастворимых $CuSO_4$ и $CuCl_2$, к труднорастворимым $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ и к сульфидам. Этот металл встречается в виде сульфидов, арсенатов, карбонатов и в самородном состоянии (Иванов, 1996).

Предельно допустимая концентрация меди в воде водоемов санитарно-бытового водопользования составляет 0.1 мг/л, в воде рыбохозяйственных водоемов - 0.001 мг/л (Сборник санитарно-гигиенических нормативов, 1991). В водной среде медь может находиться в трех основных формах: коллоидной, взвешенной и растворенной. Последняя форма может включать свободные ионы и комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами (Мур и др., 1987).

Многообразие миграционных форм и возможностей осаждения меди обусловлены хорошей растворимостью CuSO_4 (205 г/кг) и CuCl_2 (740 г/кг) и способностью к образованию растворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, низкими значениями произведения растворимости (ПР) гидроксидов и карбонатов в стандартных условиях ($\text{ПР}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.2 \cdot 10^{-20}$, $\text{ПР}(\text{CuCO}_3) = 2.4 \cdot 10^{-10}$) (Иванов, 1996). В природных водах наиболее часто встречаются соединения $\text{Cu}(\text{II})$. При наличии в водной среде лигандов, наряду с равновесием диссоциации гидроксида необходимо учитывать образование различных комплексных форм, находящихся в равновесии с акваионами металла (Руководство по химическому анализу поверхностных вод, 1977; Вредные химические вещества, 1989).

Высокие содержания меди в донных отложениях обусловлены ее интенсивной сорбцией. Процессы сорбции зависят от значения pH среды, присутствия глинистых частиц, лигандов, гуминовых кислот, железомарганцевых оксидов и ряда связывающих медь катионов (Мур и др., 1987).

Содержание меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30 мкг/л (Руководство по химическому анализу поверхностных вод, 1977). В высоких концентрациях Cu присутствует в техногенных водах на месторождениях и ГОКах. Большие количества металлов поступают в водосток в горнорудных районах с техногенными накоплениями (отвалы, хвостохранилища, Иванов, 1996). Повышенные концентрации меди (до n г/л) характерны для воды в отстойниках горно-обогатительных предприятий (Бортникова и др., 2003; Юркевич, 2006).

Медь - биологически незаменимый, жизненно важный элемент, необходимый для человека, животных и растений. Она отнесена к группе потребных в микроколичествах среди необходимых для жизни элементов. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Токсичность возникает благодаря способности Cu блокировать SH-группы белков, в особенности ферментов, и повышать проницаемость мембраны митохондрий (Иванов, 1996).

Цинк - относительно распространенный (кларк 0.008 %), жизненно и промышленно важный, токсичный 3d-металл. Геохимически Zn наиболее сходен с Fe , Cu и Cd . Имеет единственную валентность +II. По растворимости хлоридов, сульфатов, карбонатов и сульфидов Zn близок к Fe и Cu , но более подвижен в воде, что связано с большей растворимостью оксидов и гидроксидов (Иванов, 1996). Предельно допустимая концентрация Zn^{2+} в водоемах санитарно-бытового водопользования составляет 1 мг/л, в воде рыбохозяйственных водоемов - 0.01 мг/л (Сборник санитарно-гигиенических нормативов, 1991).

Растворимость соединений Zn снижается от легкорастворимых $ZnSO_4$ (366 мг/л) и $ZnCl_2$, к труднорастворимому $ZnCO_3$ ($1.45 \cdot 10^{-11}$) и очень труднорастворимым $Zn_3(PO_4)_2$ [$9.1 \cdot 10^{-33}$] и ZnS [$2.5 \cdot 10^{-22}$], $Zn(OH)_2$ [$1.4 \cdot 10^{-11}$] начинает осаждаться при $pH=5.2$ (Вредные химические вещества, 1989).

Главный и наиболее широко распространенный среди гипогенных минералов цинка – сфалерит ZnS , среди гипергенных – смитсонит ($ZnCO_3$) и др. В сульфидах Zn чаще кооперируется с Fe и Cu. Легко разлагается ZnS в зоне гипергенеза, особенно при больших количествах FeS_2 или $Fe_{1-x}S$. Сфалерит служит основным носителем наиболее токсичных металлов (Cd, As). В кислых и околонейтральных растворах ион Zn^{2+} сорбируется глинистыми минералами, особенно монтмориллонитовой группы. Осаждение Zn органическими соединениями происходит в результате образования труднорастворимых гуматов и фульватов при pH от 3 до 6, в то время, как в более кислых и щелочных водах они растворимы. В речных водах концентрация цинка обычно колеблется от 3 до 120 мкг/л. Содержание в техногенных озерах может достигать п г/л (Юркевич, 2007). Наиболее устойчивые комплексы образует с гидроксильными, сульфатными и хлоридными анионами. Антропогенное и техногенное загрязнение Zn окружающей среды идет весьма интенсивно. В поверхностных условиях Zn, как отмечалось выше, наиболее подвижен, сфалерит быстро выщелачивается и загрязняет источники цинком, кадмием и другими элементами (Иванов, 1996).

В основе многих проявлений цинковой интоксикации лежат конкурентные отношения цинка с рядом других металлов. Избыточное поступление цинка в организм сопровождается падением содержания кальция в крови и костях, нарушается усвоение фосфора. Отрицательное воздействие цинка на микроорганизмы и микрофлору почву снижает её плодородие. Токсичность цинка усиливают ионы меди и никеля. Концентрация цинка 15мг/л в течении 8 часов смертельна для всех видов рыб. Токсичность цинка объясняют его каталитической активностью. Цинк может представлять мутагенную и онкогенную опасность (Вредные химические вещества, 1989; Эйхлер В., 1993).

Свинец - тяжелый р-металл IV группы. Токсичен и малораспространен (кларк 0.0008 г/т). Наиболее устойчивые валентности +2 и +4. Образует малорастворимые PbS (ПР= $8 \cdot 10^{-13}$ г/кг), $PbCO_3$ (0.001 г/л), и слаборастворимые $PbSO_4[\alpha]$ (0.045 г/л), $Pb_3(PO_4)_2$ (0.00014 г/кг) соединения. Наиболее широко распространенными и главными рудными минералами свинца являются галенит PbS и продукты его окисления. В общем ходе изменения первоначального галенита в зоне гипергенеза сульфидных руд происходит смена более растворимых соединений (сульфат) менее растворимыми (карбонат, фосфат, ванадит): PbS (галенит) \rightarrow $PbSO_4$ (англезит) \rightarrow $PbCO_3$ (церуссит) \rightarrow $Pb_5(PO_4)_3Cl$ (пироморфит) \rightarrow $Pb_5(VO_4)_3Cl$ (Иванов, 1996; Росляков, 1970).

Предельно допустимая концентрация свинца в водоемах санитарно-бытового водопользования составляет 0.03 мг/л, в воде рыбохозяйственных водоемов - 0.1 мг/л (Сборник санитарно-гигиенических нормативов, 1991). В водных объектах, прилегающих к районам полиметаллических руд, концентрация свинца редко достигает десятков миллиграммов в литре (Вредные химические вещества, 1989). В воде техногенных объектов Салаирского рудного поля концентрация свинца достигает 5 мг/л (Юркевич, 2007).

Свинец находится в природных водах в растворенном и взвешенном (сорбированном) состоянии. В растворенной форме встречается в виде минеральных и органоминеральных комплексов, а также простых ионов, в нерастворимой - в виде сульфидов, сульфатов и карбонатов (Вредные химические вещества, 1989).

Особую опасность в горнорудных районах представляют долговременные отвалы, хранилища и сливные воды обогатительных фабрик. Свинец накапливается в отходах практически всех типов серосодержащих месторождений. Но возможна самоочистка стоков в высокожелезистых водах за счет соосаждения Pb, Cd гидроксидами Fe (III). Существенными факторами понижения концентрации свинца в воде является адсорбция его взвешенными веществами и осаждение с ними в донные отложения. В связи с этим для донных осадков в районах горнорудных предприятий характерны высокие содержания Pb (до сотен г/т, Вредные химические вещества, 1989; Иванов., 1996).

Свинец - промышленный яд. В организм человека проникает главным образом через органы дыхания и пищеварения. Удаляется из организма очень медленно, вследствие чего накапливается в костях, печени и почках (Эйхлер, 1993).

Кадмий - редкий (кларк $1,6 \cdot 10^{-5}\%$), рассеянный, сильно токсичный, канцерогенный, кумулятивный 4-d металл. Техногенное воздействие Cd на окружающую среду особенно велико в связи с его способностью к накоплению (Иванов, 1996).

Уровень содержания кадмия в пресных водоемах в целом колеблется от 10 до 500 нг/л, в случае сильного загрязнения он может достигать 0.02 мг/л (Иванов, 1996), в отстойнике горно-обогатительного предприятия – 4 мг/л (Бортникова и др., 2003; Юркевич, 2006).

Предельно допустимая концентрация в водоемах рыбохозяйственного назначения – 0.001 мг/л. Устойчивая форма кадмия в природной среде – Cd^{2+} . По химическим свойствам Cd – аналог Zn. Кадмий присутствует в карбонатных и сульфидных рудах вместе с цинком. Cd литофильный и халькофильный элемент, всегда присутствует в растворе как двухзарядная частица до pH = 8, если нет анионов-осадителей (фосфата или сульфида). При pH = 9 кадмий начинает гидролизироваться, образуя $Cd(OH)^+$. В отсутствие анионов-осадителей Cd^{2+} может сорбироваться на взвешенных частицах, давая комплексные соединения с органическим

веществом и переноситься в этих формах (Мур и др., 1987). В зоне гипергенеза Cd находится в растворе в виде Cd^{2+} , хелатов и комплексов $CdCl^+$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$. По А.И. Перельману (1972) Cd относится к высокоподвижным элементам кислых вод. С эти связана интенсивная его миграция в зоне гипергенеза сульфидных руд.

Подвижность Cd зависит от формы соединения и рН среды. Cd неподвижен при высоких рН, очень подвижен в кислых средах с рН = 5 и ниже (Виноградов А.П., 1957).

Токсичность кадмия может быть объяснена способностью его замещать цинк в белках, во многих жизненно важных ферментатических реакциях, приводя к их разрыву или торможению (Мур и др., 1987). Токсическое действие связано также с влиянием на синтез гликогена в печени, углеводный обмен (Вредные химические вещества, 1989)

Высокое сродство Cd к SH группам приводит к высокой растворимости в жирах и аккумуляции в живом веществе. Cd накапливается в печени и почках из-за сильного взаимодействия с цистеином с образованием металлотионеина. (Мур и др., 1987). Кадмий, поступая в организм, вызывает гипохромную анемию, снижение содержания в крови железа, фосфора, кальция, деформацию скелета, декальцификацию костей, сопровождающуюся их повышенной ломкостью (Вредные химические вещества, 1989).

Кобальт – относительно распространенный (кларк 0.0023%), токсичный Cd – металл. Соединения кобальта в природные воды попадают в результате процессов выщелачивания их из медноколчедановых и других руд, из почв при разложении организмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов (Вредные химические вещества, 1988).

Соединения кобальта в природных водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии, количественное соотношение между которыми определяется химическим составом воды, температурой и значениями рН. Растворенные формы представлены в основном комплексными соединениями, в том числе с органическими веществами природных вод. Соединения Co (II) наиболее характерны для поверхностных вод. В присутствии окислителей возможно существование Co (III).

Кобальт всегда содержится в организме животных и в растениях, и относится к числу биологически активных элементов. Входя в состав витамина B₁₂, кобальт весьма активно влияет на поступление азотистых веществ, увеличение содержания аскорбиновой кислоты и хлорофилла, активизирует биосинтез и повышает содержание белкового азота в растениях. Вместе с тем повышенные концентрации соединений кобальта являются токсичными (Вредные химические вещества, 1988).

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах его содержание колеблется от десятых до тысячных долей миллиграмма в литре, среднее содержание в морской воде 0.5 мкг/л, в воде карьерных озер – до 30 мг/л (Юркевич, 2007). ПДКв составляет 0.1 мг/л (Вредные химические вещества, 1988).

Никель – относительно распространенный (кларк 0.008%), токсичный 3d – металл. Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода: он обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых руд и железно-никелевых руд. В воду может попадать из почв и из растительных и животных организмов при распаде. Соединения никеля в водные объекты поступают также со сточными водами заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик и цехов никелирования (Мур и др., 1987).

Концентрация Ni может понижаться в результате выпадения в осадок цианидов, сульфидов, карбонатов или гидроксидов при повышении значений pH. (Вредные химические вещества, 1988).

В поверхностных водах соединения никеля находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии, количественное соотношение между которыми в зависимости от физико-химических условий среды. Сорбентами соединений никеля могут быть гидроксид железа, органические вещества, высокодисперсный карбонат кальция, глины. Растворенные формы представляют собой главным образом комплексные ионы, наиболее часто с гуминовыми, фульвокислотами и аминокислотами, а также в виде прочного цианидного комплекса. Наиболее распространены в природных водах соединения никеля, в которых он находится в степени окисления +2. Соединения Ni³⁺ образуются обычно в щелочной среде (Вредные химические вещества, 1988).

Повышенное содержание никеля в живом организме оказывает специфическое действие на сердечно-сосудистую систему. Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов, он способен вызывать респираторные заболевания. Считается, что свободные ионы никеля (Ni²⁺) примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения (Вредные химические вещества, 1988).

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля колеблется обычно от 0.8 до 10 мкг/л; в загрязненных она составляет несколько десятков микрограммов в 1 л, в морской воде - 2 мкг/л (Вредные химические вещества, 1988), в воде техногенных объектов – до 40 мг/л (Юркевич, 2007).

Хром – относительно распространенный (кларк 0.008%), токсичный 3d – металл. В поверхностные воды соединения трех- и шестивалентного хрома попадают в результате

выщелачивания из пород (хромит, крокоит, уваровит и др.). Понижение концентрации ионов Cr может наблюдаться в результате адсорбции и потребления их водными организмами (Вредные химические вещества, 1989).

В поверхностных водах соединения Cr находятся в растворенном и взвешенном состояниях, соотношение между которыми зависит от состава вод, температуры, pH раствора. Взвешенные соединения хрома представляют собой в основном сорбированные соединения Cr. Сорбентами могут быть гидроксид железа, глины, высокодисперсный карбонат кальция, остатки растительных и животных организмов. В растворенной форме хром может находиться в виде хроматов и бихроматов. При аэробных условиях Cr(VI) переходит в Cr(III), соли которого в нейтральной и щелочной средах гидролизуются с образованием гидроксида (Руководство по химическому анализу, 1977). Хром относится к элементам, соединения окисленных форм которых в околонеutralных природных водах обладают более высокой растворимостью, чем восстановленные. Наиболее интенсивная водная миграция характерна для анионов CrO_4^{2-} и HCrO_4^- , образующих хорошо растворимые соединения с основными катионами природных вод в обстановках с высокими значениями Eh. При снижении Eh до значений 350–450 мВ происходит образование малорастворимого соединения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($\text{PP}=6.7 \cdot 10^{-31}$) и Cr_2O_3 (Крайнов, 1987).

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах содержание хрома колеблется от нескольких десятых долей микрограмма в литре до нескольких микрограммов в литре, в загрязненных водоемах оно достигает нескольких десятков и сотен микрограммов в литре. Соединения Cr(VI) и Cr(III) в повышенных количествах обладают канцерогенными свойствами. Соединения Cr(VI) являются наиболее опасными (Вредные химические вещества, 1989). Содержание их в водоемах санитарно-бытового использования не должно превышать ПДК для Cr(VI) 0.05 мг/л, для Cr(III) 0.5 мг/л (Сборник санитарно-гигиенических нормативов, 1991).

1.3. Способы минимизации негативного воздействия дренажных потоков на окружающую среду

Известно несколько способов очистки техногенных вод от ионов металлов (Zhuang, 2009).

1.3.1. Химическое осаждение

Химическое осаждение - эффективный и широко используемый способ благодаря простоте методики и дешевизне реагентов. При осаждении химикаты реагируют с ионами металлов, образуя нерастворимые осадки. Полученные соединения отделяются от воды фильтрованием или отстаиванием.

Осаждение гидроксидов металлов

Чаще металлы осаждают в виде гидроксидов добавлением кальцийсодержащих реагентов: в основном, известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (А.с. СССР 1161479; А.с. СССР 1244104; Baltpurvins

et al., 1997;), оксида кальция (А.с. РФ 2052324; А.с. РФ 887473; Mirbagheri and Hosseini, 2005), известняка (Патент РФ 2191750; Hammarstrom et al., 2003). Осаждение металлов в этих случаях происходит гидролитически, при защелачивании растворов до рН 8-11 металлы переходят в форму гидроксида, образуя флоккулы. При интенсивном перемешивании процесс флокуляции происходит быстрее с укрупнением частиц. В процессе осаждения гидроксида практикуют добавление коагулянтов: квасцы, соли железа, и органические полимеры могут повышают эффективность удаления металлов из сточных вод (Charerntanyarak, 1999). Достоинствами данного метода являются низкая стоимость и простота контроля рН. Недостатками гидролитических методов является недостаточная глубина осаждения, а также необходимость введения операций отделения твердой фазы и нейтрализации сильнощелочных сбросных растворов, дополнительного захоронения большого количества образованных соединений. Кроме того, в сложных и многокомпонентных растворах могут содержаться амфотерные металлы, которые в щелочном диапазоне рН остаются в растворе, а присутствие комплексообразующих агентов будет препятствовать осаждению гидроксидов.

Осаждение сульфидов металлов

Для образования труднорастворимых сульфидов металлов в загрязненные воды добавляют сульфид-ион. Известны способы, в которых в качестве осадителей используется сероводород (Фишман Г.И., Литник А.А., 1971), растворимые соли сульфидов (полисульфида кальция, Патент США WO91/16269) или сульфид, полученный бактериальным восстановлением сульфат-ионов, содержащихся воде (Патент РФ 2178391; Патент РФ 2089638; Gadd 2010). Достоинствами сульфидного метода является возможность получение металлов при дальнейшей обработке осадка (А.с. СССР 1288164), более глубокая очистка раствора из-за низких произведений растворимости образованных соединений, широкий диапазон рабочих рН, маленькие объемы неамфотерных осадков (Özverdi and Ermem, 2006). Недостатки - использование токсичных реагентов, сложность восстановления металлов в присутствии бактерий (при биологической обработке), в многокомпонентном растворе не обеспечивается селективное осаждение металлов.

Образование хелатных комплексов

При химическом осаждении альтернативой токсичным вышеописанным реагентам является добавление хелатирующих компонентов для выведения металлов из промышленных вод. Широко используются осадители: тримеркаптотриазин калия, дитиокарбомат, содиумдиметилдитиокарбомат (А.с. СССР 1792923; Fu et al., 2006; Патент РФ 2085518). Для более эффективного осаждения (более 99%) металлов из раствора синтезируются на базе этих

соединений новые осаждающие агенты (Liu and Zhang, 2006). Явным недостатком этого метода является дороговизна используемых реактивов.

Добавление металлических материалов

При добавлении металлических материалов (никелевый песок или железный скрап) происходит цементация вредных примесей, ионы металла, находящиеся в растворе, осаждаются, а внесенный металл растворяется (Патент РФ 2011639). Преимуществом данных методов является высокая скорость осаждения и относительно длительная эксплуатация загрузки. Для метода цементации железом из-за кинетических и диффузионных ограничений характерно довольно высокое остаточное содержание металлов в растворе (Патент РФ 2074123).

1.3.2. Ионный обмен

Ионообменные процессы широко используются для удаления металлов из промышленных стоков из-за высокой эффективности и скорости реакций. *Ионообменные смолы* имеют особенность обменивать свои катионы на ионы металлов из техногенных растворов (Alyüz and Veli, 2009). Наиболее распространены катионообменные сильнокислые смолы с группами сульфоновой кислоты и слабокислые смолы с карбоксильными группами. При прохождении техногенных растворов через колонку с ионообменной смолой водород из сульфоновых или карбоксильных групп заменяется на катион металла. Эффективность извлечения металлов данным способом зависит от ряда факторов: pH, температуры, концентрации металлов и времени контакта раствора со смолой. К достоинствам данного метода относятся высокая эффективность и возможность селективного отделения металла. К недостаткам – дороговизна материалов и сложность регенерации смол.

Природные силикатные минералы, *цеолиты* нередко используются для удаления металлов. Многие экспериментальные исследования показывают, что цеолиты имеют возможность катионного обмена с ионами тяжелых металлов из водных растворов (Motsi et al., 2009; Ostroski et al., 2009; Taffarel and Rubio, 2009). Клиноптилолит является одним из наиболее часто исследуемых природных цеолитов, поскольку имеет избирательность при извлечении металлов. Достоинствами данного метода являются дешевизна и легкая доступность материалов. Существует ряд сообщений об использовании цеолита и монтмориллонита как ионообменного вещества, но их возможности по сравнению с ионообменными смолами ограничены, и чаще встречается применение этих материалов в лабораторных экспериментах, а не в промышленных процессах.

1.3.3. Сорбция

Сорбция в настоящее время признается наиболее экономически выгодным способом очистки техногенных вод от металлов. Поскольку процессы обратимые, то сорбенты могут быть регенерированы с помощью десорбции.

Сорбция углем

Уголь (активированный) - сорбент, широко используемый для удаления тяжелых металлов и других примесей (Jusoh et al., 2007; Kang et al., 2008, Guo et al., 2010). Его высокая результативность объясняется, главным образом, немалым количеством микропор и большой площадью поверхности. Недостатки данного метода – необходимость предварительной подготовки сорбента и сложность регенерации.

Углеродные нано-сорбенты

Углеродные нано-трубки были открыты в 1991 году. Их свойства, как новых сорбентов, широко изучались и было доказано, что они обладают большим потенциалом для удаления ионов металлов из техногенных стоков: свинца (Wang et al., 2007; Kabbashi et al., 2009), кадмия, хрома (Pillay et al., 2009), меди (Li et al., 2010) и никеля (Kandah and Meunier, 2007). Механизмы, посредством которых ионы сорбируются на трубках, являются очень сложными и объясняются электростатическим притяжением, сорбционным осаждением, химическим взаимодействием между ионами металлов и поверхностными функциональными группами углеродных нанотрубок (Roa et al., 2007). При высокой эффективности материалы обладают немалой стоимостью и сложным процессом изготовления сорбентов.

Природные сорбенты

Как сорбенты рассматриваются чистые материалы: торф (Ludwig and Simon, 1983), глина (Schlege, 2001, Гаськова и др., 2009, Гаськова и Кабанник, 2009), бурый уголь (Mohan and Chander, 2006); и модифицированные - сульфированный бурый уголь (Ibarra and Moliner, 1984), древесные опилки, модифицированные полисульфидами натрия или аммония (А.с. СССР 1696399) или органическими хелатообразующими соединениями (А.с. СССР 1495307); глины, модифицированные соляной кислотой и гидроксидом натрия (Vengris et al., 2001).

Преимущество методов, использующих природный барьер, – дешевизна материалов. Однако для этих способов существенна начальная концентрация металлов, поскольку материалы в естественном виде быстро теряют свою эффективность при очистке высокоминерализованных и многокомпонентных растворов. Таким образом, данный метод работает только с малыми концентрациями металлов в растворе, и может быть использован для доочистки растворов. Модифицированные материалы более эффективны в осаждении металлов, но им требуется предварительная механоактивация.

Биосорбенты

Биосорбция металлов из водных растворов – новая и быстроразвивающаяся методика. Основные преимущества биосорбции – это высокая эффективность при небольшой стоимости сорбентов. Обычно используются следующие материалы: неживая биомасса (кора, криль, панцири крабов); биомасса водорослей; микробная биомасса (бактерии, грибы, дрожжи), неживой растительный материал (картофельные очистки, опилки, шелуха кофе и цитрусовые корки) (Apiratikul and Pavasant, 2008). Неживые материалы по сути являются отходами, а живые легко воспроизводятся. Большинство таких исследований носят чаще экспериментальный характер. При работе с живой биомассой есть ограничения по содержаниям токсичных компонентов, превышение которых приведет к гибели организмов.

1.3.4. Фильтрация

Современные технологии используют мембраны для очистки технологических вод от металлов посредством фильтрации, обратного осмоса и электродиализа (Shahalam и др., 2002; Murthy and Chaudhari, 2008; Landaburu-Aguirre et al., 2009). Достоинство метода - возможность очищать высокоминерализованные растворы, содержащие широкий ряд химических элементов, но появляется необходимость построения и обслуживания отдельного технического узла.

1.3.5. Коагуляция и флокуляция

Коагуляция и флокуляция с последующим осаждением и фильтрацией используются для извлечения металлов из техногенных вод.

В качестве коагулянтов используют алюмосиликаты (Пат. РФ 2177908), смешанные соли алюминия (Пат. США JP60-034796(A)), сульфат и хлорид железа (Эль Samrani др. 2008). Для образования мостиков между частицами осадка и формирования флоккул большого размера в очищаемые растворы добавляют полимеры, например, полиакриламид (Duan et al., 2010). Использование коагулянтов обеспечивает, как правило, высокую степень очистки, определяемую произведением растворимости образующихся соединений. Существенными недостатками данного способа являются использование дорогих реагентов, невозможность регенерации материала, узкий диапазон работы коагулянта, необходимость дополнительной стадии фильтрования или центрифугирования осадков.

1.3.6. Электрохимическая обработка

Электролиз дает возможность селективного получения металла из раствора, но обычно дренажные воды содержат недостаточные для промышленного получения концентрации металлов, то есть оказываются ниже 25-35 г/л (Зарецкий, Сучков, 1980). Из-за дорогостоящего оборудования и потребления электроэнергии этот метод очистки ранее не получил широкого распространения в мировой практике, но строгие экологические нормативы к качеству сточных

вод заставили исследователей рассмотреть методы электрохимической обработки (Oztekin and Yazicigil, 2006)

Электрокоагуляция – процесс генерации коагулянтов *in situ* из железных (алюминиевых) электродов путем растворения при электролизе. На аноде происходит растворение металла, а на катоде образует газообразный водород. Применяется для удаление ионов металлов из сточных вод посредством совместного осаждения гидроокисей (Heidmann and Calmano, 2008).

Электрофлотация – удаление загрязняющих веществ на поверхность водоема на пузырьках водорода/кислорода, полученного при электролизе воды. Электрофлотация с алюминиевым электродом используется для удаления железа, никеля, цинка, свинца и кадмия из промышленных вод (Belkacem et al., 2008).

1.3.7. Комбинированные методы, сочетающие цементацию (восстановление) и гидролитическое осаждение:

- последовательная фильтрация кислых сточных вод (рН 4.0-5.0) через слои порошка железа, измельченной силикатной глыбы, алюминиевой стружки и коагуляция известковой водой до рН 9-14 (А.с. SU 1838249);
- очистка сточных вод от соединений меди посредством коагуляции, фильтрации через металлический алюминий при рН 7.5-8.5 и доочистки ионным обменом (Патент Р 2051124).

Недостатками данных методов являются сложность и многостадийность процессов. Методы разработаны для очистки вод от соединений меди, но не включают в себя этапы извлечения полученной восстановлением металлической меди. Преимущество - длительное использование одной загрузки (до 6 месяцев).

Известен способ очистки травильных растворов от меди, включающий цементацию (восстановление) меди на отходах алюминия с последующим отделением осадка (Патент РФ 2042643). Данный метод позволяет очищать отработанные кислые и щелочные травильные растворы и заключается в следующем. Травильные растворы сливают до рН 3-5, разбавляют водой в 1.3-2 раза, затем добавляют серную кислоту до рН 1-2 и определяют количество меди в растворе, при необходимости раствор разбавляют водой до концентрации меди 20-60 г/л. После чего загружают алюминиевую стружку в количестве, равном 0.8-1.2 от количества меди в растворе. Температура раствора не должна превышать 90°C.

Известны способы поэтапной очистки отработанных кислых и щелочных травильных растворов от меди, включающие цементацию меди на металлическом алюминии с последующим отделением осадка (А.с. СССР 1650742, А.с. СССР 685721).

Способ (А.с. СССР 1650742) направлен на выделение меди из отработанных медно-аммиакатных и медно-хлоридно-перекисных травильных растворов с помощью технической

установки и заключается в следующем. Из накопителя травильная смесь поступает в реактор, снабженный мешалкой и паровой рубашкой (температура 100-110°C), туда же подается соляная кислота для создания pH 4-5. Из реактора отводят смесь газов подачей сжатого воздуха. После реакции восстановления меди раствор попадает в фильтр-пресс, где отделяют медь. Фильтрат отправляют на доочистку 30% раствором NaOH до pH 8,2-9,8. Образовавшийся осадок оксида меди фильтруют.

Недостатком данного способа является использование дополнительного оборудования, которое обеспечивает процесс восстановления меди при повышенных температурах и давлении. Данная работа направлена на очистку однокомпонентных растворов от меди, и в конечном результате мы получаем слабощелочной раствор, содержащий порядка 10-25 г/л ионов алюминия (поскольку амфотерный гидроксид алюминия растворяется при pH выше 7.8), который поступает в промышленные стоки.

1.4. Использование геохимических барьеров для защиты окружающей среды

Защита открытых водоемов и водотоков, а так же подземных вод от загрязнения предусматривает решение основного вопроса – предупреждение фильтрации агрессивной сточной жидкости через ограждающее сооружение или перехват фильтрующихся вод путем дренажа оснований накопителей. Наиболее радикальным средством является создание противofiltrационных экранов естественного или искусственного происхождения, выполненные из грунтовых (торф, суглинки, глина) и негрунтовых (полимерные пленки, асфальтобитум) материалов (Томаков, 1994).

В течение последнего десятилетия для защиты подземных вод от неорганических загрязнителей в зарубежной литературе разрабатываются и используются проницаемые реагирующие барьеры (Permeable Reactive Barrier, Blowes et al., 2000). Материалы подбирают таким образом, чтобы обеспечить протекание геохимических реакций, в результате которых происходит разрушение и стабилизация загрязняющих соединений на длительные периоды времени. Важно, чтобы смеси материалов, используемые для осаждения токсикантов, не теряли свойство проницаемости после аккумуляции вторичных соединений (Blowes et al., 2003).

Перельманом А.И. в 1961 году было введено понятие «геохимический барьер» - участок земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение миграционной способности химических элементов, ведущее к их накоплению.

По генетической классификации А.И. Перельмана все геохимические барьеры биосферы разделяются на два основных типа — природные и техногенные. И те и другие располагаются на участках изменения факторов миграции. В первом случае смена факторов, а соответственно и

смена одной геохимической обстановки другой обуславливаются природными особенностями конкретного участка биосферы. Во втором — такая смена геохимических обстановок происходит в результате антропогенной деятельности.

Типы барьеров разделяются на классы: физико-химические, биогеохимические, механические и социальные (только у техногенного типа). Наиболее важные механические геохимические барьеры: аэродинамический, гидродинамический, фильтрационный. Интересны и разнообразны физико-химические барьеры, они в целом оказывают значительно большее влияние на природные процессы и концентрирование химических элементов. Выделяют окислительные (кислородные) (А), сероводородные (сульфидные) (В), глеевые (С), щелочные (D), кислые (Е), испарительные (F), сорбционные (G) физико-химические барьеры.

Эффективность геохимического барьера определяется его градиентом и контрастностью. Градиент барьера – это скорость нарастания изменения параметров среды по направлению миграционного потока:

$G = (m_1 - m_2)/l$, где l – протяжённость барьера, m_1 и m_2 – геохимические параметры среды до и после барьера (параметры любые – кислотность, окислительно-восстановительный потенциал, давление и т.д.).

Контрастность барьера – отношение величин геохимических параметров в направлении потока до барьера и после него:

$$S = m_1 / m_2.$$

Интенсивность накопления химических элементов на барьере увеличивается с ростом контрастности и градиента (случай постепенного изменения параметров среды можно рассматривать как барьер с очень малым градиентом, потому повышение содержания химических элементов будет незначительным).

В данной работе под понятием «геохимический барьер» понимается материал, на которых происходит смена физико-химических условий и, как следствие, снижение подвижности, осаждение химических элементов.

Примерами геохимических барьеров могут служить следующие природные материалы: донные отложения (Silva, 2001; Galan, 2003), известняк (Hammarstrom, 2003), глина (Schlegel, 2001; Sezer, 2002; Limousin, 2006), минералы (Wright, 1990; Сухарев, 2002; Czurda, 2002); и искусственные материалы: углеродные волокна (Park, 2007), цементная пыль (Doye, 2002), зола (Blissett, 2012), биотический апатит (Conca, 2006), ионообменные смолы и силикагели (Шимко, 1994), модифицированные гуматами сорбенты (Smolyakov et al., 2015).

1.4.1. Осаждение металлов из кислого дренажного раствора при помощи известняка

Традиционный способ выведения металлов из техногенных растворов в осадок – это взаимодействие потока с природными карбонат содержащими веществами на основе кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ или сидерита FeCO_3 . Сначала происходит нейтрализация свободной серной кислоты:

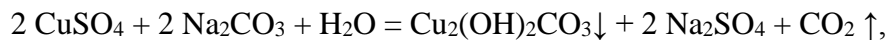


а затем происходят обратимые реакции перехода сульфатных форм металлов в карбонатные:



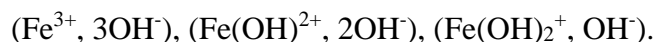
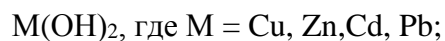
Образующиеся карбонаты металлов труднорастворимы, их произведения растворимости (ПР) значительно ниже по сравнению с карбонатом кальция ПР (CaCO_3) = $5 \cdot 10^{-9}$: $2.5 \cdot 10^{-10}$ для CuCO_3 , $3.5 \cdot 10^{-11}$ для FeCO_3 , $1.45 \cdot 10^{-11}$ для ZnCO_3 , 10^{-12} для CdCO_3 , $7.5 \cdot 10^{-14}$ для PbCO_3 . Поэтому при взаимодействии растворенных форм металлов с карбонатными породами будет происходить осаждение карбонатов (Жариков и др., 1998).

Кроме того, при взаимодействии K_2CO_3 или Na_2CO_3 с растворимыми солями меди, цинка, свинца образуются гидрокарбонаты:



$\text{ПР}(\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3) = 1.7 \cdot 10^{-34}$, $\text{ПР}(\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2) = 3.5 \cdot 10^{-46}$, $\text{ПР}(\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) = 3.5 \cdot 10^{-46}$ (Карапетьянц, 1992).

После первичной нейтрализации раствора при повышенных значениях pH могут образовываться гидроксо-соединения металлов:



При правильном выборе физико-химических условий можно эффективно управлять соосаждением металлов с гидроксо- и карбонатными фазами, сорбцией на вновь образующихся поверхностях.

Искусственные барьеры на основе карбонатных материалов должны обладать не только высокой эффективностью, но в то же время характеризоваться высокой фильтрационной способностью. Последнее особенно актуально в связи с тем, что объем новообразованной твердой фазы при нейтрализации раствора может превышать объем исходных твердых фаз. Следовательно, объем межзернового пространства будет уменьшаться, что приведет к снижению скорости фильтрации. Описаны примеры образования гипса и гидроксидов железа (III) на поверхности зерен известняка при его взаимодействии с сульфатными железистыми растворами.

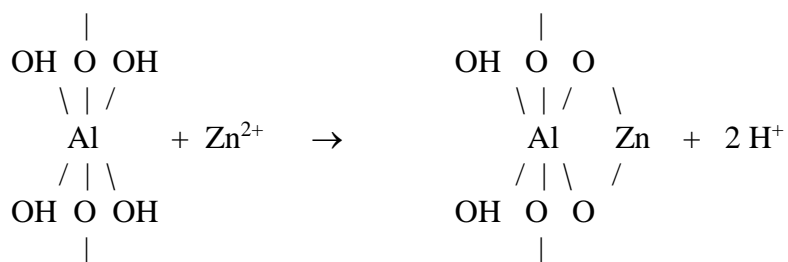
При прохождении такого кислого раствора через известняк фиксировалась эффективная нейтрализация pH до значений 7, но через некоторое время среда снова становилась кислой. Это как раз связано с образованием вокруг зерен корок гипса и Fe-Al гидроксид-сульфатов толщиной 10-30 мкм. Все это приводит к снижению скорости реагирования раствора с известняком и уменьшает его способность подщелачивать среду (Hammastrom et al., 2003).

1.4.2. Осаждение металлов из кислого дренажного раствора при помощи глин

Глины часто используют в качестве природных хемосорбционных барьеров, предотвращающих попадание металлов и радионуклидов из гидроотвалов в подземные воды (Schlege, 2001, Sezer, 2002; Limousin, 2006; Гаськова и Кабанник, 2009).

Глинистые минералы представлены водными силикатами со слоистыми решетками, состоящими из слоев кремнекислородных тетраэдров, образующие гексогональные конфигурации и соединенные с октаэдрическими слоями. Абсорбция обусловлена наличием некомпенсированных связей в глинистых минералах и является частью процессов ионного обмена. Суть обмена состоит в том, что коллоиды поглощают из водных растворов катионы или анионы, одновременно выделяя эквивалентное количество ионов (нормальную ссылку). Способность глинистых минералов стехиометрически связывать катионы металлов, обменивая их на другие катионы, называют емкостью катионного обмена (ЕКО). Наименьшей ЕКО обладает каолинит, наибольшей – монтмориллонит и вермукулит (Зверев, 1993).

При пропускании через колонку алюмосиликата раствора соли металла ион водорода переходит в раствор, металл замещает его в ионите:



В большинстве случаев ионный обмен обратим. Глинистые коллоиды лучше сорбируют металлы в щелочной среде, поскольку в кислой собираванные металлы вытесняются водородом (Алексеевко, 2000). Различают физическую и химическую сорбцию. Первая происходит за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул адсорбата с адсорбентом, образования водородных связей и т.д. Процесс химической адсорбции (хемосорбции) протекает за счет образования химических связей между адсорбатом и адсорбентом (Бажин и др., 2000).

В зависимости от структурного типа и состава глин (монтмориллониты и каолиниты), механизм катионного обмена на поверхности этих минералов резко различается и зависит от

условии среды в процессе взаимодействия раствора с поверхностью (рН, температура, ионная сила и состав раствора). При этом доминирует один из двух механизмов: либо катионного обмена, либо образования поверхностных хемосорбционных комплексов (Limousin et al., 2007).

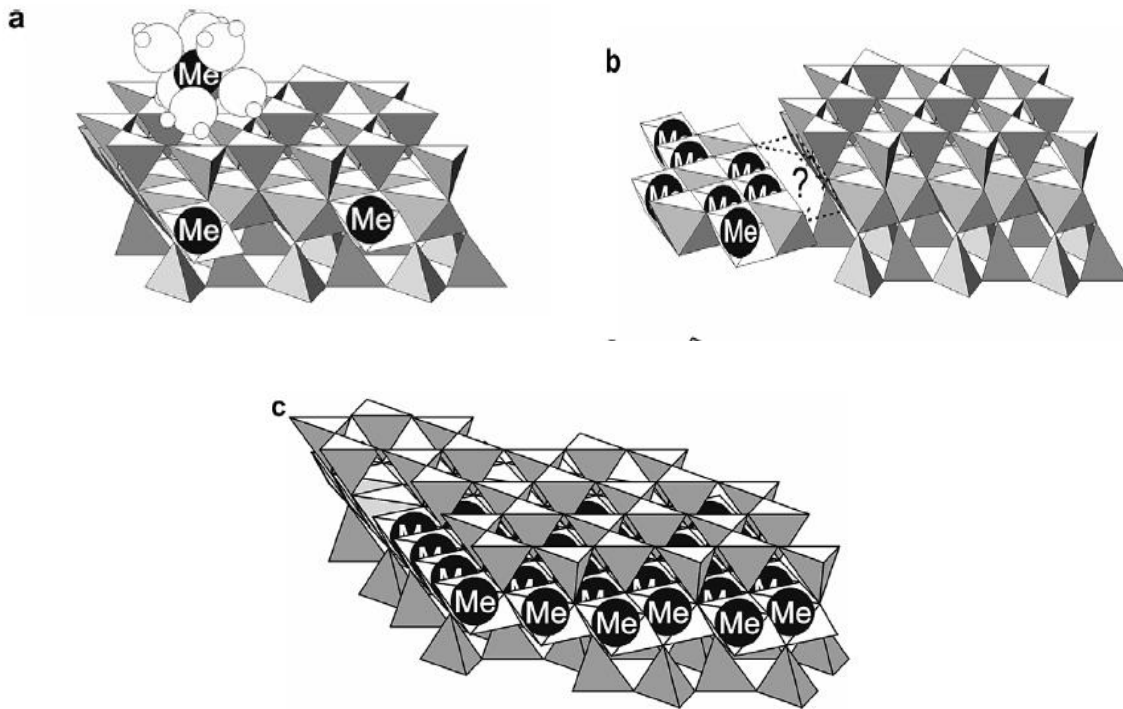


Рис. 1.3. Механизмы сорбции на глинистых минералах

Рисунки 1.3 а, b и c иллюстрируют различные сорбционные механизмы ионов металлов на глинистых минералах: (а) адсорбция с помощью внешних сферических поверхностных комплексов на обменных участках, расположенных на плоскостях спайности (гидратированный металл) и на внутренних поверхностных комплексах на краях (дегидратированный металл); (b) включение металла в кристаллическую решетку путем со-осаждения; (c) образование новой твердой фазы.

Изучаются возможности применения глауконитов (водных силикатов калия, железа, алюминия) для очистки водной среды от техногенного загрязнения. Сухарев Ю.И. в качестве неорганического сорбента использовал глауконитовый концентрат, полученный из минерала Каринского месторождения (Челябинская область). Исследования показали, что изотермы сорбции катиона цинка и железа имеют Лэнгмюровский характер, в то время как катион меди (II) имеет линейный характер изотермы сорбции (Сухарев, 2001).

1.4.3. Осаждение металлов из кислого дренажного раствора при помощи фосфоритов

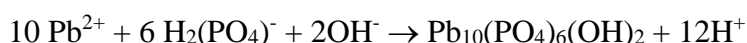
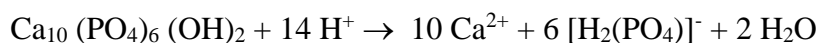
Больше десяти лет в зарубежной литературе используются апатиты, как геохимический барьер для металлов и радионуклидов (Starr and Cherry, 1994; Tratnyek et al., 1997). Апатиты - природные минералы, которые остаются стабильными на протяжении миллионов лет. Это

доказывают исследования Wright et al. (1990), группа ученых проводила работы по изучению микроэлементного состава апатитов, и пришла к выводу, что все апатиты индивидуальны и хранят в себе металлы и радионуклиды, извлекаемые из морской воды, на протяжении длительного времени при экстремальных pH и температурах (500 °C).

В работе Conca и Wright (2006) использовали натуральный биогенно-осажденный апатитный материал $(Ca_{10-x} Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2)$ где $x < 1$, который является вторично переработанными рыбьими костями, как геохимический барьер для защиты от кислого дренажа, содержащего Zn, Pb, Cd, Cu, и сульфат-ион. Результатом исследований стали следующие цифры: 90 тонн апатита извлекает около 4550 кг цинка, 91 кг свинца, 45 кг кадмия, и около 90% металлов иммобилизуется в первых 20% барьера, выстеленном на дне дренажного потока.

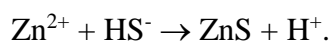
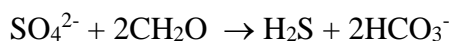
Фосфориты применяются для извлечения ряда металлов Pb, U, Cd, Zn, Cu и Al путем химического связывания и образования новых фосфоритных минералов и других соединений с низкой растворимостью. Осаждение элемента зависит от его природы и концентрации. В апатите замещается небольшое, но достаточное количество поверхностного PO_4 с образованием твердого соединения металл-фосфорит, такого как, например, пироморфит $(Pb_5(PO_4)_3Cl)$. Этот процесс в растворах с высокой концентрацией металла протекает через гомогенное образование ядер металл-фосфорит, а при низких концентрация происходит гетерогенное образование ядер со схожей структурой. В природе для металлов характерно гетерогенное образование.

Для Pb реакция протекает в два шага, растворение апатита и осаждение пироморфита:



Растворение апатита - реакция буферизующая pH до 6-7 единиц.

Третья реакция, которая происходит при взаимодействии металла с фосфоритами - это поверхностная хемосорбция. Четвертая- это образование нерастворимых сульфидов металлов за счет деятельности SO_4 - редуцирующих бактерий благодаря содержанию в апатите процента органики. Для цинка характерна реакция с участием сульфатредуцирующих бактерий и органическим углеродом:



CH_2O в этой реакции служит электронным донором и источником углерода для бактерий.

Для Pb, U, Ce, Pu, Mn характерен механизм осаждения на апатитовой минеральной структуре, а для Zn, Cd, Cu и других переходных металлов - адсорбция и осаждение на не-апатитовых минералах.

1.4.4. Осаждение металлов из дренажного раствора при помощи почв и донных отложений

Почвы являются сложным природным объектом, и их сорбционная способность зависит от минералогического состава и количества органического вещества. Материальным носителем катионообменной способности почв является почвенно-поглощающий комплекс (ППК) – это совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающей ионообменной способностью (Зверев, 1993).

На характер перераспределения металлов в профиле почв оказывает влияние комплекс почвенных факторов: гранулометрический состав почв, реакция среды, буферность почв, содержание органического вещества, катионообменная способность, сумма поглощенных оснований, наличие геохимических барьеров, удельная поверхность почв и др.

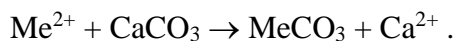
Поглощение металлов почвами существенно зависит от реакции среды. Было обнаружено, что в кислой среде преимущественно сорбируются свинец, цинк, медь, в щелочной – кадмий и кобальт.

Сорбционные свойства минеральной части почв обусловлены глинистой фракцией, представленной смесью различных глинистых минералов: слоистые алюмосиликаты, оксиды и гидроксиды элементов. К глинистым минералам относят каолиниты, смектиты, иллиты, хлориты, вермикулиты.

Металлы легко сорбируются глинистыми минералами. Сорбция происходит как на поверхности минеральных частиц, так и внутри её, между слоистыми пакетами. Реакция поглощения ионов металла, например, цинка, на боковых гранях кристаллов глинистых минералов происходит с вытеснением протонов и понижением pH (Разворотнева, 2002).

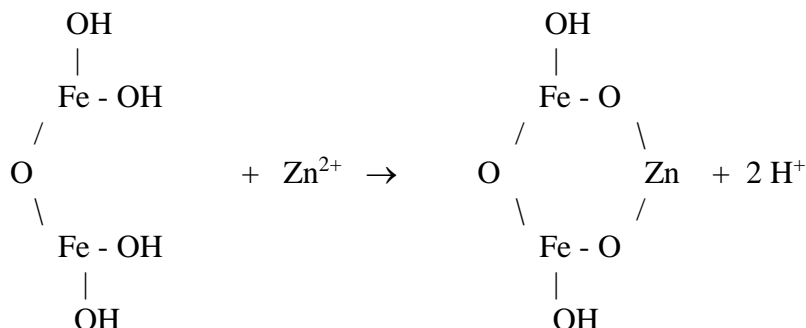
Адсорбированные на поверхности частиц металлы всегда способны к ионному обмену, тогда как металлы, расположенные между слоями, могут переходить из обменного состояния в необменное. В минералах с подвижной решеткой возможности обмена возрастают при увеличении межплоскостного расстояния, что происходит при повышенной гидратации. Кроме того, поглощение катионов металлов происходит путем изоморфных замещений и закрепления в решетке. Так, алюминий решетки монтмориллонита $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может замещаться на Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} .

Большое влияние на состояние металлов в почвах также могут оказать анионы, присутствующие в почвах в сравнительно высоких концентрациях, к ним следует отнести CO_3^{2-} , OH^- , S^{2-} , PO_4^{2-} и SO_4^{2-} . Многие элементы могут осаждаться с карбонатами или сорбироваться на оксидах железа, марганца и алюминия, которые оседают на поверхности карбонатных частиц. В почвах карбонаты могут стать основными поглотителями металлов за счёт образования труднорастворимых солей металлов по реакции (Белицина и др., 1988):



Наибольшее сродство к карбонатам наблюдается у Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U, Zn.

Оксиды и гидроксиды железа обладают высокой адсорбционной способностью, максимум её наблюдается в пределах величины pH от 4 до 5 (Войткевич, 1975):



Различные исследователи приводят неодинаковые ряды предпочтительной сорбции на оксидах железа (Иванов, 1996):

Cu > Zn > Co > Pb > Mn (Швейртманн, Тейлор, 1977);

Cu > Pb > Zn > Co > Cd (Форбес и др., 1976);

Pb > Zn > Cd > Tl (Гидд и др., 1973).

Комплексообразование ионов металлов с неорганическими лигандами (хлоридами, сульфатами, карбонатами и гидрокарбонатами) влияет на уровень концентрации и соотношение их соединений в почвах аридной зоны, образование комплексов с анионами органических кислот активно протекает в почвах гумидной зоны.

Органическое вещество почвы способствует выведению излишних масс металлов из миграционных циклов на длительное время. Из опыта Шлихтинга (1995) следует, что в 1 кг гумусовых кислот может закрепляться 65-85 г меди. Органические соединения с хелатирующими свойствами, согласно Меллору и Мэлей (1948), наиболее прочно связывают медь, менее прочно – цинк и слабо – марганец. Комплексообразование металлов с органическими кислотами, в том числе с гуминовыми и фульвокислотами, зависит от молекулярной массы органических соединений, от природы элемента (атомный вес, валентность), его концентрации и лигандов, от pH. С повышением pH комплексообразование металлов возрастает. При изменении pH от 4 до 6 количество комплексообразующих центров увеличивается почти в 4 раза, соответственно возрастает количество металлов, связанных в комплекс. По результатам экспериментов Кендорф и Шнитцер (1980), построены следующие ряды активности захвата металлов гуминовыми кислотами в зависимости от pH среды:

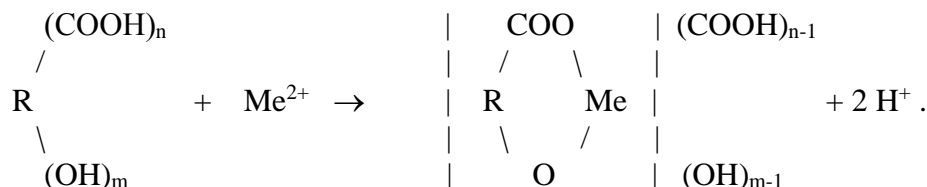
pH = 2.4 Hg > Fe > Pb > Cu = Al > Ni > Cr = Zn = Cd = Co = Mn;

pH = 3.7 Fe > Al > Pb > Cu > Cr > Cd = Zn = Ni > Co = Mn;

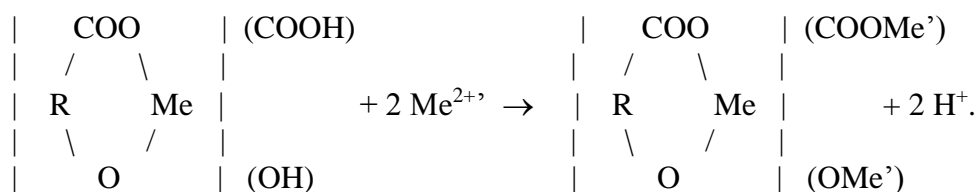
pH = 4.7 Hg = Fe = Pb = Cu = Al = Cr > Cd > Ni = Zn > Co > Mn;

pH = 5.8 Hg = Fe = Pb = Al = Cr = Cu > Cd > Zn > Ni > Co > Mn.

Металлы, адсорбированные гумусом, наиболее активно связываются с карбоксильными (-COOH) и фенольными (-OH) группами, замещая водород. При этом образуются хелаты, в которых металл входит в анионную часть молекулы органического вещества. Схема образования комплекса следующая (Панин, 2002):



Комплекс может также присоединить металл в обмен на H^+ во внешних функциональных группах:



Рассмотрев выше процессы взаимодействия металлов со всеми компонентами почв, можно перейти к оценке экранирующей способности грунтовой толщи. Представление о величине сорбционной емкости можно получить путем проведения лабораторных исследований - статических экспериментов. В этих экспериментах раствор взаимодействует с грунтом нарушенной структуры, в значительной степени диспергированным, так что каждая частица грунта находится в контакте с раствором, поэтому получаемые значения поглощения характеризуют максимальную сорбционную способность. В естественных условиях взаимодействие потока загрязненных вод с грунтами несколько иное. Отличие заключается в том, что в грунтах ненарушенной структуры поверхность частиц, входящая в соприкосновение с раствором, много меньше общей поверхности, что объясняется наличием связанной воды, заземленного воздуха и агрегированным состоянием грунта. Это обуславливает низкое значение активной пористости при высоком значении общей пористости, что сказывается на процессе миграции поллютантов. В этом случае наиболее надежным способом оценки поглощающей способности и миграционных параметров является эксперимент в динамическом режиме, где через образец с ненарушенной структурой пропускается раствор солей металлов. На выходе собирается фильтрат и определяется концентрации токсичных элементов. В результате определения изменения концентраций во времени строятся выходные кривые, позволяющие

определить величину сорбционной емкости грунта. В большинстве случаев результаты, полученные в статических условиях, в 2 – 5 раз превосходят данные динамических опытов.

Донные отложения, как и почвы, - неравновесные динамические биокосные системы, содержащие органические остатки и огромное количество микроорганизмов. В.И. Вернадский находил глубокую аналогию донных осадков с почвой. «...что это подводные почвы, где гидросфера занимает место атмосферы...» (Перельман, 1979). Для них характерны горизонты, окислительно-восстановительная зональность, геохимические барьеры. Но в отличие от почв для отложений характерно постоянное увлажнение, и в их формировании не принимают участия высшие растения. Все это определяет меньшее разнообразие и большую однородность донных осадков в пространстве.

По аналогии с почвами, способность к катионному обмену донных отложений будет определяться органической, неорганической и органобиологической компонентами. То есть, при прохождении дренажных растворов через донные отложения, скорее всего, будут протекать многие из вышеописанных реакций взаимодействия с карбонатными и глинистыми минералами, органическими кислотами.

1.5. Извлечение металлов из раствора методом электролиза

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих в растворе или расплаве электролита, при пропускании через него электрического тока. Многие металлы, такие, как медь, цинк, никель, хром, железо, серебро и золото и др., получают электролизом водных растворов. Электролизу должны подвергаться очищенные от вредных примесей водные растворы электролитов, которые перед этим должны проходить специальную подготовку. Приготовление электролита состоит из следующих стадий: подготовка руды или концентрата с целью перевода металла, подлежащего извлечению, в растворимую форму; растворение (выщелачивание) руды; очистка полученного раствора от вредных для электролиза примесей; корректировка электролита. Все эти операции составляют общее понятие – гидрометаллургия. Если для процесса электролиза используют водные растворы, полученные путем гидрометаллургической переработки концентратов, то электролиз осуществляется с нерастворимым анодом. На катоде получают чистый металл, а на аноде происходит регенерация кислоты, которая возвращается в цикл для выщелачивания металла. Этот прием электролиза называют процессом электроэкстракции металлов (Зарецкий, 1980).

В промышленности бедные окисленные медные руды (около 1% Cu) или смешанные окисленносульфидные руды трудно подвергаются обогащению и их перерабатывают гидрометаллургическим путем. Технологический процесс состоит из трех операций: выщелачивание руды, приготовления электролита и электролиза. Для выщелачивания руды

применяют либо метод перколяции, либо кучное выщелачивание, подземное выщелачивание или выщелачивание пульпы в агитаторах. Полученные растворы подвергают очистке обработкой их известняком. При этом железо и алюминий выделяются в виде гидроксидов, которые сорбируют примеси мышьяка, сурьмы и фосфора (Зарецкий, 1980). К раствору CuSO_4 добавляется H_2SO_4 и электролит направляют на электролиз с нерастворимым анодом, в качестве которого применяются сплавы свинца с серебром или сурьмой. Катодами являются медные листы.

Обычно в промышленном электролизе питающий раствор содержит 25-35 г/л меди Cu^{2+} , а отходящий 10-15 г/л. (Зарецкий, 1980). На ряде зарубежных заводов и наших предприятий для извлечения и концентрирования из сточных вод меди и цинка используются ионообменные смолы – искусственные высокомолекулярные органические полиэлектролиты, обладающие ионообменными свойствами (Лебедева, 1975). Таким образом, в наших экспериментах было решено исследовать возможность концентрирования меди из кислых сульфатсодержащих растворов Беловского цинкового завода ионитом КУ-2-8 - универсальный катионит на сырьевой основе стирола и дивинилбензола с активными группами – SO_3H , величина сорбционной емкости этой смолы наиболее высока при $\text{pH} = 4-5$ (Лебедева, 1975). Исходя из ряда значений коэффициента внутренней диффузии $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$, построенного Ивановским и Васильевым (Подчайнова, 1990), КУ-2-8 показывает большую эффективность сорбции катионитом меди по сравнению с цинком и железом.

В настоящее время разработано большое количество методов очистки техногенных растворов от ионов металлов, и достаточно подробно описаны процессы, происходящие при взаимодействии кислых растворов с природными веществами. Но малое количество исследователей работают с реальными многокомпонентными дренажными водами, чаще оценка эффективности осаждения материалами элементов проводится на основании экспериментов с модельными растворами. Анализ литературных источников показал уникальность состава исследуемых в данной работе техногенных растворов, в Мировой практике не встречаются дренажные растворы со схожими «экстремальными» физико-химическими параметрами, остается малоизученным вопрос очистки таких техногенных водотоков. Кроме того, накоплено мало данных по выведению анионогенных элементов (сурьмы и мышьяка) из слабощелочных техногенных потоков.

Обзор проведенных исследований техногенных растворов рассматриваемых типов в России показывает, что они характеризуются недостаточной изученностью вопроса депонирования химических элементов компонентами природной среды (почвами и донными отложениями) в условиях высокой антропогенной нагрузки.

Необходимо установить закономерности изменения физико-химического состава техногенных растворов разных типов со временем, дать оценку депонирующей способности почв и донных отложения района складирования отходов. Безусловно, конечной целью каждого подобного исследования является разработка способов минимизации вредного воздействия складированных отходов горнорудного производства на окружающую среду и здоровье человека.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны несколько хранилищ сульфидсодержащих отходов горнорудного производства и связанные с ними техногенные водные объекты: Комсомольская золото-извлекательная фабрика (пос. Комсомольск), Харитоновский карьер Салаирского горно-обогатительного комбината (г. Салаир), клинкеры пирометаллургической переработки руд Беловского цинкового завода (г. Белово), пиритовые пески Карабашской обогатительной фабрики (долина р. Сак-Елга, г. Карабаш). Выбор объектов обусловлен широким диапазоном физико-химических параметров (рН, Eh), концентраций химических элементов в техногенных растворах и различными способами формирования водных объектов (гидроотвал, карьерное озеро, пруд-отстойник, река) (табл. 2.1, 2.2). Перечисленные хвостохранилища расположены в Кемеровской и Челябинской областях (рис. 2.1), которые характеризуется высоким уровнем промышленного развития и неблагоприятной экологической обстановкой, поэтому поиск методов минимизации вредного воздействия техногенных потоков на окружающую среду приобретают все большую актуальность.

1. Вода Комсомольского гидроотвала - пример техногенного раствора с нейтральными и слабощелочными значениями рН (7.5-8.5), в котором содержатся повышенные концентрации токсичных анионогенов (n 10-1 мг/л As, Sb). Содержание сульфатов в растворе порядка n г/л, Fe – n мг/л.
2. Воды Харитоновских карьерных озер характеризуются слабокислыми значениями рН (4.5 - 5.5) и концентрациями металлов (Cu, Zn, Al) порядка n мг/л и сульфатов n 10² мг/л.
3. Дренажный раствор с отвалов Беловского цинкового завода обладает кислыми значениями рН (3.0 - 4.5) и высокими концентрациями Cu, Zn (n г/л), сульфат-иона n 10 г/л, при небольших содержаниях железа – n 10-1 мг/л.
4. Воды реки Сак-Елга, дренирующие отходы Карабашской обогатительной фабрики кислые рН \approx 2.0 - 3.0, содержание металлов Cu, Zn порядка n мг/л, высокие концентрации ионов Fe (n 10² мг/л) и SO₄²⁻ (n г/л) (табл. 2.2.).



Рис. 2.1. География объектов исследования

Характеристики объектов исследования

Объект	Возраст, лет	Тип перерабатываемых руд	Состав вещества отходов, %					
			Fe	Cu	Zn	Pb	Cd, г/т	As, Sb, г/т
Комсомольское хвостохранилище	70-75	золото-арсенопирит-кварцевые	6.45	0.15	0.10	0.04	2.34	0.21 0.09
Харитоновский карьер	80	Сульфидно-баритовые с высоким содержанием пирита и блеклых руд	-	-	-	-	-	-
Клинкеры Беловского цинкового завода	85	Сфалеритовый концентрат барит-полиметаллических руд	15	2.0	1.0	0.15	75	0.035 0.075
Отходы Карабашской обогатительной фабрики	85	Отходы флотационного обогащения сульфидных руд	7.7	0.37	0.33	0.23	3.2	- -

Таблица 2.2.

Характеристики техногенных растворов

Объект	рН техногенных растворов	Суммарная концентрация металлов, мг/л	Суммарная концентрация сульфат-иона, г/л	Концентрация Fe, мг/л
Комсомольский гидроотвал	7.5 – 8.5	2.4	1.1	4.9
Харитоновское карьерное озеро	4.5 – 5.5	6.1	0.33	0.17
Беловский дренаж	3.0 – 4.5	2500	9.2	50
Карабашский дренаж	2.0 – 3.0	560	8.1	530

2.1. Комсомольский гидроотвал

Комсомольский золотоизвлекательный завод (пос. Комсомольск, Кемеровская область) был введен в эксплуатацию в 1937-1940 гг. Золото-арсенопирит-кварцевые руды перерабатывались цианированием, производилось извлечение золота из сурьмяных кеков (продукт переработки антимонитовых концентратов выщелачиванием). По объему кеки составляют незначительную часть (руда / кеки = 200 / 1), но характеризуются высокими содержаниями металлов, As, Sb. Хвостохранилище представляет собой котловину, заполняющуюся общим стоком золотоизвлекательного завода. Количество накопленного материала составляет порядка 1 млн. м³. Твердое вещество отходов состоит из кварца, полевого шпата, кальцита и сульфидных минералов (пирит, сфалерит, галенит, пирротин и арсенопирит). В результате складирования отходов над поверхностью твердой части образовалось техногенное озеро площадью порядка 100 тыс. м², со средней глубиной около 2 м. Оно пополнялось за счет поступления обеззолоченных растворов, жидкой фазы репульпированного кека и природных стоков. В твердом веществе хвостохранилища содержится $n \cdot 10^{-1}$ % As, Sb, Zn, Cu и n % Fe. Дренаж хвостохранилища нейтрализуется химическим способом (добавлением железного купороса) от цианидов, металлов и мышьяка, далее сток сбрасывается в р. Воскресенка. На сегодняшний день не огороженное техногенное озеро, к сожалению, является местом отдыха, купания и рыбной ловли для местного населения (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Комсомольский гидроотвал

2.3. Харитоновские карьерные озера

Харитоновские озера возникли в результате затопления отработанных карьеров Троицкого месторождения (Салаирское рудное поле), которое состоит из шести рудных линз. Длина их по простиранию достигает 250 м, мощность 1÷15 м. Руды преимущественно сульфидно-баритовые

с высоким содержанием пирита. Месторождение обрабатывалось в 1930-1938 годы, в результате чего и возник старейший из рассматриваемых Харитоновский карьер глубиной около 70 м и протяженностью – 300 м. За счет затопления части карьера образовалось три небольших озера глубиной до 3 м, с площадями поверхности около 1000 м² (рис. 2.3).

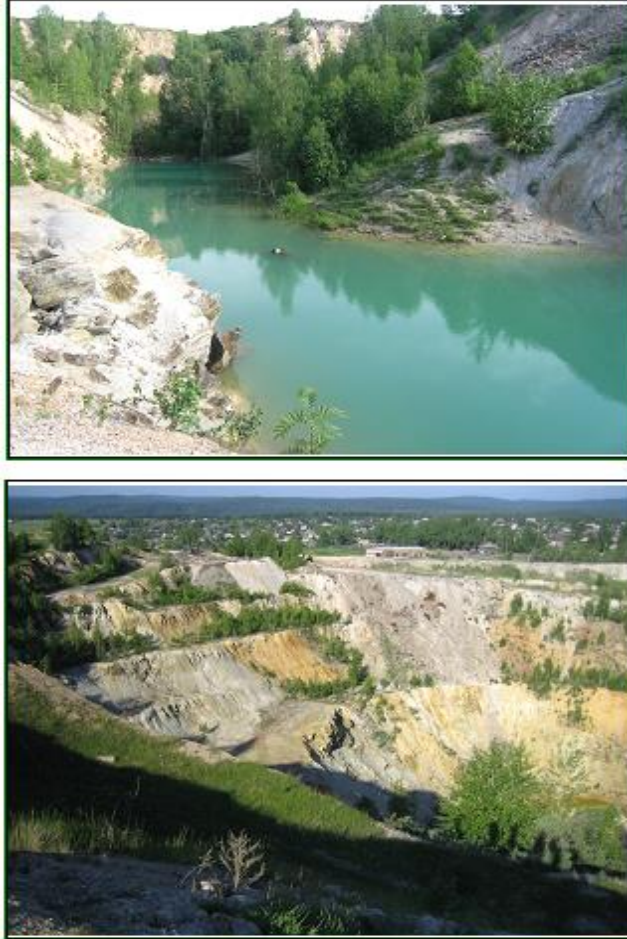


Рис. 2.3. Харитоновские карьерные озера

2.3. Отвалы клинкеров Беловского цинкового завода как источник дренажного потока

Беловский цинковый завод (БЦЗ) начал свою работу в 30-х годах прошлого века и до 1990 года стабильно производил до 10000 тонн Zn и попутно - до 30000 тонн H_2SO_4 ежегодно. Отходы БЦЗ – продукт пиromеталлургической переработки цинкового концентрата Салаирской свинцово-цинковой фабрики. Его сульфидная часть состоит преимущественно из сфалерита ZnS , галенита PbS и небольших количеств пирита FeS_2 и халькопирита $CuFeS_2$. Окончательным отвальным продуктом производства является клинкер – сыпучий крупно-среднезернистый материал, содержащий значительное количество меди (до 3%) и цинка (1.5 %). За период 1950-1994 гг. было накоплено 600-700 тыс. тонн отходов, складированных на территории завода в виде отвала высотой до 15 метров. Вдоль подножия отвалов протягивается канава, собирающая дренажные растворы. Поток, вытекающий из дренажной канавы, впадает в расположенный рядом пруд-отстойник (рис. 2.4). Который характеризуется слабокислыми значениями pH, высокой минерализацией раствора и своеобразным составом донных осадков, формирующихся за счет осаждения гидрогенных минералов.



Рис. 2.4. Беловский пруд-отстойник

2.4. Карабаишская обогатительная фабрика

Карабаш является старейшим гордонобывающим районом Южного Урала. В 1910 году в Карабаше был построен и сдан в эксплуатацию медеплавильный завод. В начале XX в. город стал крупным центром добычи и переработки комплексных (Cu, Zn, Pb, Ag, Au) руд, сырье на переработку поступало из разных месторождений Западной Сибири, Урала и Казахстана, что обусловило разнообразный состав отходов. До 1958 года пиритные хвосты, являющиеся отходами обогатительного производства, сбрасывались в русло реки Сак-Елга (рис. 2.5), в

результате чего здесь на протяжении примерно 3 км образовалась техногенная пиритная залежь площадью около 2.5 км² при мощности шламов от 0.3 до 2.0 м (Мехренина, 2001; Кораблев, 2002).

При размыве бортов реки на поверхности речного среза образуются сульфатные выцветы. В паводковый период и при ливневых дождях сульфаты интенсивно растворяются и сносятся в реки Сак-Елга, Миасс, а далее в Аргазинское водохранилище. С середины прошлого века отработанный материал складировался в хвостохранилищах «Новое» и «Старогоднее». Сегодня в Карабашских отвалах накоплено около 9 млн. т. отходов обогащения, состоящих из пирита (до 25 мас. %), силикатных фаз (кварца, слюды, обломков пород — до 42 мас. %), кроме того, в хвостах присутствуют халькопирит, сфалерит и другие минералы. Вследствие интенсивного накопления количество металлов в донных осадках реки Сак-Елга и дренажного ручья, впадающего в неё, сопоставимо с содержанием в материале отходов (в среднем 10% железа, 590 г/т меди, 510 г/т цинка, 220г/т свинца, 3.8 г/т кадмия). Соответственно, в поверхностных водах реки, а особенно в иловых растворах регистрируется высокий уровень указанных элементов, превышающий предельно допустимые концентрации на 2-3 порядка (Ожерельева, 2003; Бортникова и др., 2005).

Рис. 2.5. Река Сак-Елга после впадения дренажного потока с Карабашской обогатительной фабрики

2.5. Фоновые объекты. Климат Кемеровской области

В качестве фонового объекта Кемеровской области было выбрано Гавриловское водохранилище, созданное искусственно путем запруживания р. Гавриловка в 5 км севернее г. Салаир. Выбор обуславливался типом водного объекта, поскольку все техногенные водоемы этой области статичные (гидроотвал, пруд-отстойник, карьерные озера). Водоохранилище расположено на известняковом основании (нижнекембрийские известняки гавриловской свиты),

удалено от промплощадок и в наименьшей степени испытывает техногенное воздействие от карьеров и обогатительных фабрик, но находится в том же регионе (Рис. 2.6)

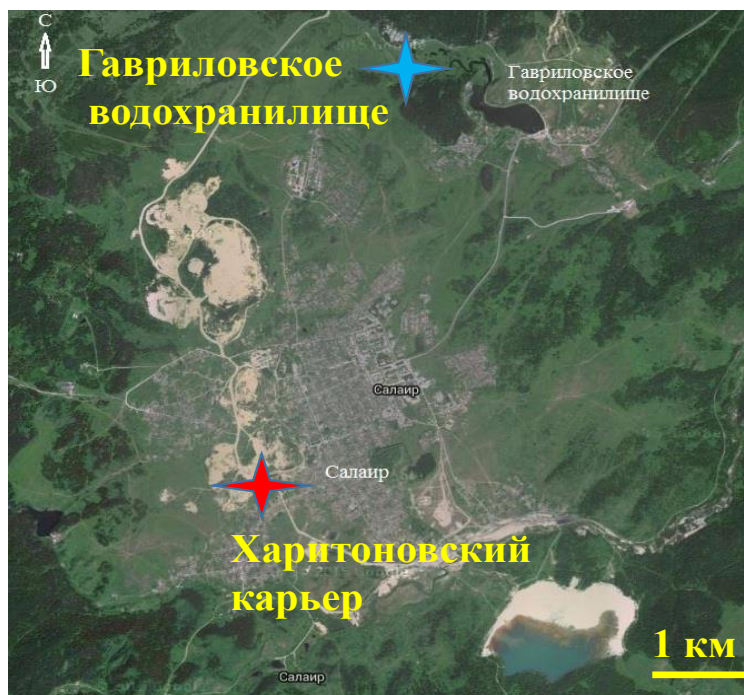
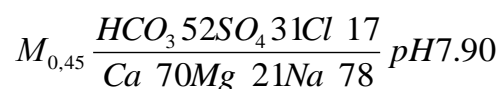


Рис. 2.6. Карта расположения Гавриловского водохранилища

Вода Гавриловского водохранилища слабощелочная, значение $pH = 7.9$. По классификации Алекина (1970) относится к гидрокарбонат-сульфатному классу кальций-магниевому типу:



По сравнению с кларковыми значениями (средние концентрации для речной воды, по Тэйлору и Мак-Леннону, 1988), в воде водохранилища существенно превышены концентрации почти всех элементов, которые были определены. Особо следует отметить 4 элемента, содержания которых превышают ПДК. Это кадмий, никель, сурьма и мышьяк. Следовательно, несмотря на то, что Гавриловское водохранилище не имеет видимой связи с месторождениями рудного поля, фон данной местности по ряду элементов гораздо выше, чем кларковый уровень, и для некоторых (Cd, Sb, Ni, As) превышает уровень токсичности. В список элементов, концентрации которых значительно выше, чем средние в речной воде, попадают не только характерные для руд металлы и анионогены, но также и некоторые редкие породообразующие, что также вносит определенный вклад в общий геохимический фон.

Климат Кемеровской области резко континентальный, от ветров востока и юга она защищена горами, но открыта северным и западным потокам ветров. Западные ветра с Атлантики приносят зимой сильные снегопады и метели. Арктические вторжения приносят похолодания в

течение всего года. Зима продолжительная - около 5 месяцев, с ноября по конец марта. Основное количество атмосферных осадков выпадает осенью и первую часть зимы. В данном районе Кемеровской области за год выпадает обычно более 500 мм осадков. Лето длится три месяца, устанавливается теплая и ясная погода, осадков выпадает мало в виде коротких дождей, случаются засухи. Самый жаркий месяц июль.

За период 2005-2013 гг. зимой выпадало более 100% от нормы осадков, только зима 2011-2012 года была очень бедна снегами, выпало всего 52% осадков от нормы. За установленный период лета были жаркими на 1-2 градуса выше средних летних температур, только в 2006 и 2013 годах выдались холодными летние месяцы (Рис.2.7).



Рис. 2.7 Отклонение фактической средней температуры летом от температуры, характерной для данного региона, и количество осадков, выпадающее за зиму в процентах относительно нормы

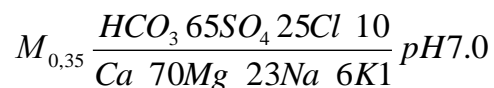
В качестве фонового объекта Челябинской области была выбрана р. Миасс - река на Южном Урале, правый, самый крупный приток реки Исеть (бассейн Иртыша). Длина реки составляет 658 км. Площадь бассейна 21 800 км², средний расход воды около устья 15.4 м³/с. Воды Миасса подвергаются антропогенному воздействию и в значительной мере загрязнены в районе Челябинска, в воде регистрируется серьезное превышение предельной допустимой концентрации азота аммонийного (до 30 ПДК), фосфатов (до 8 ПДК), железа (до 11 ПДК), нефтепродуктов (до 7 ПДК).

В качестве фонового объекта была выбрана р. Миасс, находящаяся в этом же регионе и испытывающая минимальное техногенное воздействие (рис. 2.8).

Воды реки Миасс нейтральные-субщелочные, значение $pH = 6.5-8.5$. По классификации Алекина (1970) воды относятся к гидрокарбонатно-сульфатному классу кальций-магниевого типа с общим содержанием солей 350 мг/л:



Рис. 2.8. Карта расположения реки Миасс



По сравнению с кларковыми значениями (средние концентрации для речной воды, по Тэйлору и Мак-Леннону, 1988), в воде реки Миасс превышены содержания железа. Следовательно, несмотря на то, что место отбора проб находилось на удалении от объектов исследования, фон данной местности по элементам и сульфат-иону выше, чем кларковый уровень.

В качестве модельного водоема было выбрано Новосибирское водохранилище (рис. 2.9), по основным параметрам представляющее собой типичный пресный водоем. Новосибирское водохранилище — искусственный водоём на реке Обь. Водохранилище возникло после завершения строительства плотины ГЭС в 1957—1959 годах. Находится на территории Новосибирской области и Алтайского края. Площадь — 1082 км², объём — 8,8 км³, длина — около 200 км, зимой замерзает.

По классификации О.А. Алекина воды водохранилища относятся к гидрокарбонатному классу, кальций-магниевого типа ($HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2+}$), т.е. к наиболее распространенным поверхностным водам малой минерализации. Содержание трех основных ионов (HCO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+}) превышает 90 % эквивалентов в этих водотоках:

$$M_{0,19} \frac{HCO_3 \ 90SO_4 \ 10}{Ca \ 60Mg \ 22(Na + K) \ 18} pH7.30$$

По данным Департамента природных ресурсов и охраны окружающей среды Новосибирской области за 2010-2014 г.г. р.Обь и Новосибирское водохранилище относятся в разных частях к 2 и 3 (А и Б) классам качества воды (от слабо до очень загрязненной). Полевая лаборатория ИНХ СО РАН находится в Караканском бору, на отдалении от технологических объектов и антропогенного воздействия.

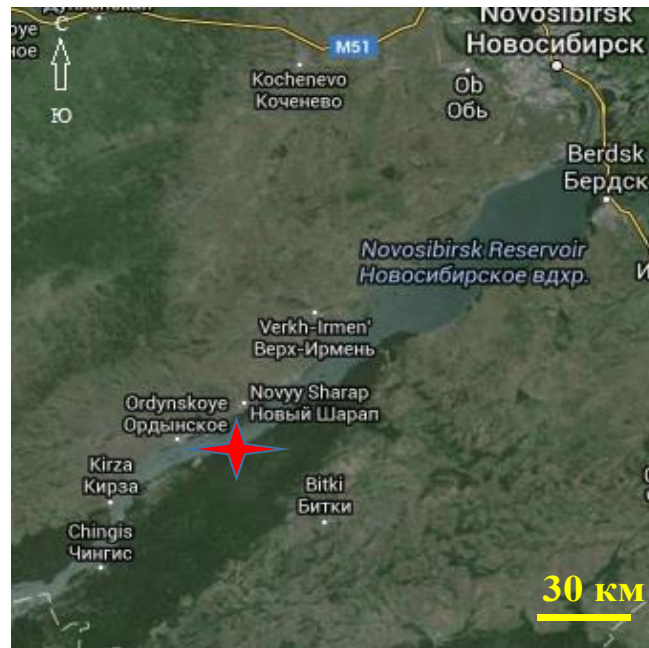


Рис. 2.9. Место проведения экспериментов на Новосибирском водохранилище

ГЛАВА 3. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы исследований включают сбор фактического материала (вещество отходов, техногенные растворы, природные материалы), анализ образцов на общий химический, элементный и минеральный состав, термодинамическое моделирование химических форм нахождения элементов в растворе, натурные и лабораторные эксперименты для определения механизмов взаимодействия сульфидные отходы – вода и дренажный поток – природный материал (рис. 3.1).

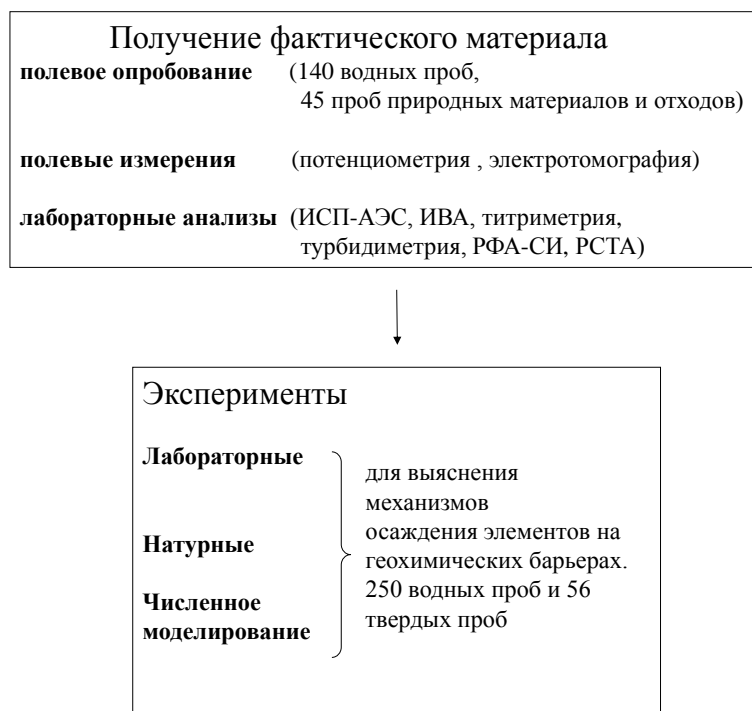


Рис. 3.1. Схема методов исследования

Все работы осуществлялись в последовательности:

1. Полевое опробование техногенных вод и полевые измерения значений pH и Eh в отбираемых водных пробах на месте, фильтрование и консервирование проб для последующего анализа на микроэлементы и лабораторных экспериментов.
2. Полевое опробование складированных отходов горнорудного производства.
3. Измерение концентраций
 - основных макроанионов (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) титриметрическими и турбидиметрическим методами;
 - макро- (Ca, Mg, K, Na, Al, Si) и микроэлементов (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, As, Sb) методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в водных пробах.

4. Анализ природных материалов и вещества отходов рентгенофлюоресцентным (РФА) и рентгенофлюоресцентным с синхротронным излучением (РФА-СИ) на содержание ряда элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na, P, Ba, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Ag, As, Sb).
5. Определение минерального состава вещества отходов и природных материалов рентгеноструктурным анализом (РСТА).
6. Определение серы сульфидной (метод Эшка) и карбонатов в веществе отходов (титриметрическим методом).
7. Лабораторные эксперименты
 - по взаимодействию сульфидных отходов с природной водой и прохождению дренажных потоков через барьеры из различных материалов.
 - по очистке дренажного раствора электрохимическими методами.
8. Натурные эксперименты, моделирующие выведение металлов из воды реального водоема при помощи барьера из природных материалов.
9. Термодинамическое моделирование
 - для расчета химических форм нахождения элементов в растворе при помощи WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991) и VMINTEQ (Gustafsson, 2002).

В следующих разделах главы раскрывается каждый из этапов работы, приводится теоретическая основа используемых методов, описывается аппаратура и точная процедура аналитических работ, приводятся ошибки измерений, что необходимо для получения достоверных результатов анализа проб сложного состава.

3.1. Пробоотбор и пробоподготовка

В ходе летних полевых работ 2006 - 2014 г.г. были отобраны образцы техногенных вод и складированных отходов.

Отбор водных проб

Водные пробы отбирали согласно схемам опробования (рис. 3.2 - 3.5) с глубины 40-50 см в предварительно двукратно промытую отбираемым раствором полиэтиленовую бутылку емкостью 1.5 л под крышку для полного химического анализа. Порцию 200 мл пробы фильтровали через фильтр 0.45 мкм, раствор помещали в пластиковый сосуд, подкисляли перегнанной концентрированной азотной кислотой до $pH \leq 2$ (для нейтральных и слабощелочных образцов) для измерения общего содержания металлов в растворенной части пробы. Хранили пробы не более 14 суток при температуре окружающей среды (ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ Р 51593-2000).

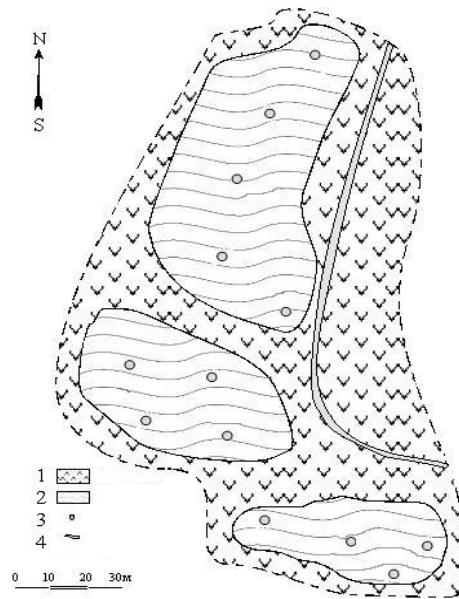


Рис. 3.2. Схема опробования Харитоновских карьерных озер
 1 – карьерные стенки, 2 – озеро, 3 – место отбора проб воды, 4 –
 дорога технологического транспорта.

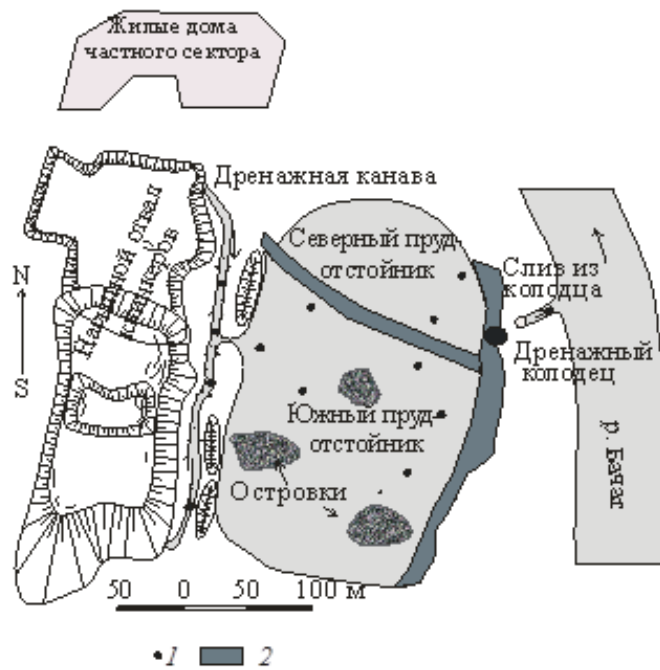


Рис. 3.3. Схема опробования Беловского пруда-отстойника.
 1 – места отбора проб воды; 2 насыпная дамба

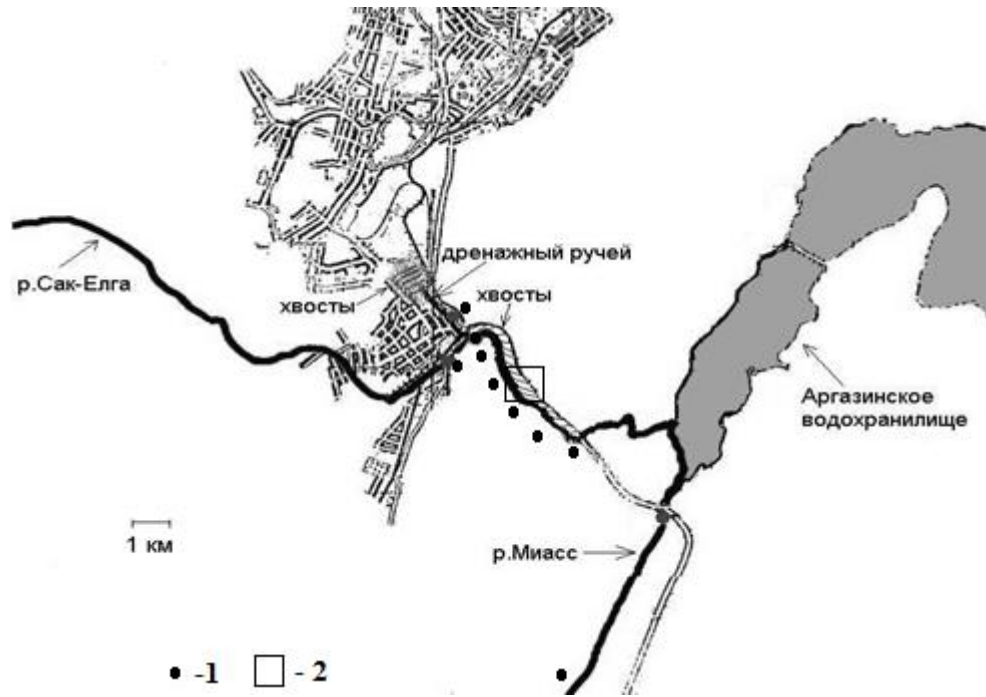


Рис. 3.4. Схема опробования дренажного потока Карабашской обогатительной фабрики и реки Сак-Елга. 1 – места отбора водных проб; 2 – место геофизического профилирования

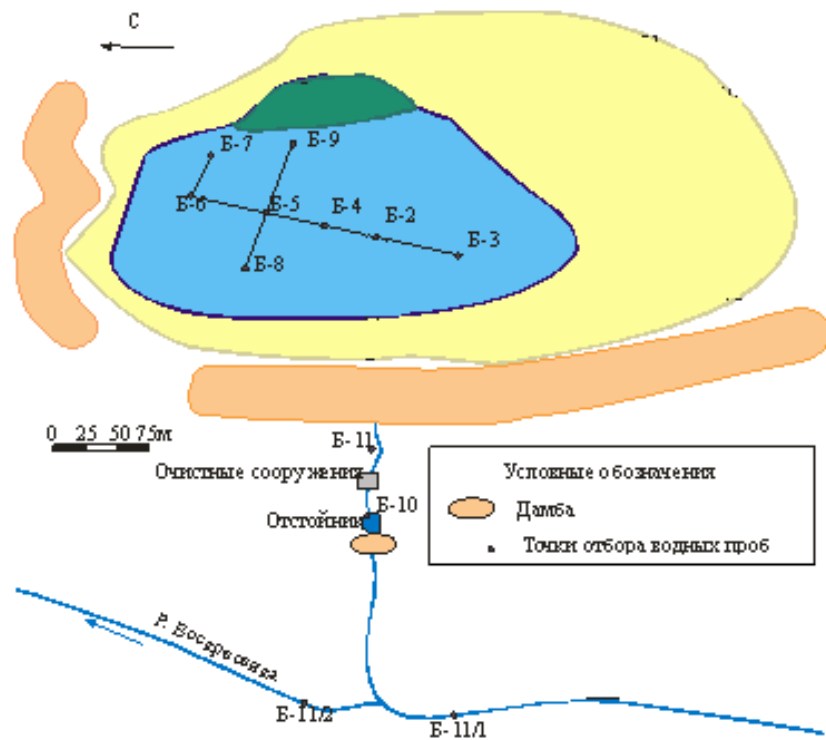


Рис. 3.5. Схема опробования Комсомольского гидроотвала

Отбор проб вещества отходов

Пробы вещества отходов отбирались с площади $\sim 0.25 \text{ м}^2$ по $\sim 5 \text{ кг}$ после снятия верхнего слоя (около 10 см) и помещались в полиэтиленовые пакеты. В полевых условиях материал был высушен, тщательно гомогенизирован и расквартован. В лабораторных условиях вещество анализировалось на содержание макро- и микроэлементов (РФА-СИ), минеральный состав (РСТА), так же определялась сера сульфидная и содержание карбонатов.

3.2. Методы определения состава растворов.

3.2.1. Потенциометрический метод определения значений рН и Eh.

Сразу после отбора проб и в ходе проведения экспериментов измеряли значения рН растворов потенциометрическим методом на портативном приборе фирмы «HANNA» HI 9025C.

Анализатор HI 9025C – это микропроцессорный рН-метр в водонепроницаемом прочном корпусе с встроенной защитой от электрических полей, обеспечивающий стабильную работу в экстремальных условиях. Прибор адаптирован к методу градуировочного графика. Метод заключается в построении зависимости ЭДС электродной системы от концентрации градуировочных (стандартных) растворов с известным значением рН, с последующим нахождением рН анализируемого раствора по измеренному в нем значению потенциала электродной системы. При этом градуировочный график строится микропроцессором прибора автоматически на основе введенных в него значений ЭДС электродной системы в стандартных растворах и соответствующих им значений рН. Значение рН анализируемого раствора находится из измеренного потенциала (E) с использованием графика. Точность измерений составляет ± 0.01 рН (табл. 3.1)

Таблица 3.1.

Характеристики прибора HI 9025C

Параметр	ед. рН	Потенциал, мВ
Диапазон измеряемых значений	0÷14	$\pm 400 \pm 1999$
Разрешение	0.01	1
Точность	± 0.01	± 1

Температура растворов оказывает влияние на активность ионов и, как следствие, на значение ЭДС, развиваемой электродом. Это означает то, что в одном и том же растворе, находящемся при разных температурах, электродная система выработает, а прибор зафиксирует разные значения ЭДС. Температуры растворов, в которых производятся измерения, чаще всего

отличны от температуры растворов при градуировке. Для корректного сопоставления результатов измерений и получения истинных значений рН необходим учёт разности температур. Используемый рН-метр обеспечивает такой учёт с помощью режима автоматической температурной компенсации результатов измерений. К прибору подключены температурный датчик и стеклянный электрод. Последний состоит из измерительного электрода в растворе тетраоксалата калия ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и внутреннего электрода сравнения в растворе хлорида калия.

Перед измерением рН исследуемых растворов проводится калибровка прибора по стандартным растворам с известными значениями рН (рН=3.56; рН=4.01; рН=6.86; рН=9.18). Электрод и температурный датчик промываются дистиллированной водой, помещаются в анализируемый раствор. Капли воды перед помещением электрода в раствор удаляются фильтровальной бумагой. Проводится измерение при комнатной температуре (+21+220С).

Окислительный потенциал E_h системы - потенциал полуэлемента, измеренный по отношению к стандартному водородному полуэлементу, причем ЭДС стандартного водородного элемента при всех температурах считается равной нулю (Гаррелс и др., 1968). Измерения E_h проводились при помощи анализатора фирмы «HANNA» HI 9025C. Использовался комбинированный платиновый электрод с одноключевым хлорсеребряным электродом сравнения Ag/AgCl в полимерном корпусе, заполненном гелевым электролитом. Перед работой индикаторная часть электрода обезжиривалась спиртом, тщательно промывалась дистиллированной водой и осушалась фильтровальной бумагой. В качестве выходного сигнала датчик выдает значение потенциала, образующегося на поверхности платинового электрода в результате электронного обмена между благородным металлом и анализируемой средой в ходе окислительно-восстановительных процессов. Точность измерений составляет ± 0.2 мВ (табл. 3.1).

Соотношение значений рН и E_h , установленное стандартной методикой фирмы «HANNA» (Instruction manual, 1996) описывается выражением

$$E_h = 0.98 - 0.06 \text{ рН.}$$

Перед работой индикаторная поверхность электрода протиралась замшей для снятия механических загрязнений, обрабатывалась спиртом, а затем промывалась дистиллированной водой, насухо вытиралась бумажным фильтром и помещалась в анализируемый раствор на глубину 4 см не более, чем через 15 секунд после отбора пробы. В течение 30 секунд снимались показания анализатора, в таблицу результатов записывалось среднее значение E_h .

3.2.2. Турбидиметрический метод определения ионов SO_4^{2-} в водных пробах

Концентрация сульфат-ионов в водных растворах измерялась по стандартной фотометрической методике (РД 52.24.405-95). Определение основано на измерении

интенсивности помутнения раствора при добавлении BaCl_2 и образовании осадка BaSO_4 . Для стабилизации суспензии сульфата бария в реакционную смесь вводят глицерин или этиленгликоль, а для понижения растворимости осадка – этиловый спирт. Определению мешают взвешенные, окрашенные и опалесцирующие вещества.

Раствор осадителя готовили смешиванием 50 мл 5% раствора BaCl_2 с 150 мл глицерина и 150 мл этилового спирта в конической колбе вместимостью 500 мл. Подкисляли раствор до значения $\text{pH} = 3.00$ раствором HCl 1:1 и оставляли на 1-2 сут. в темном месте, накрыв колбу часовым стеклом. После отстаивания раствор осадителя переливали в темную склянку с притертой пробкой. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняли предварительным фильтрованием пробы через фильтр «синяя лента». Возможность осаждения хлоридом бария других анионов (карбонатов, сульфитов, фосфатов) устраняли в процессе анализа при подкислении пробы раствором соляной кислоты 1:1.

Для анализа отбирали 5 мл пробы в сухую коническую колбу на 50 мл, добавляли каплю соляной кислоты 1:1 и перемешивали. Через 2 минуты при непрерывном перемешивании приливали в колбу 5 мл раствора осадителя и продолжали перемешивание содержимого еще 10-15 с. Через 40 минут измеряли оптическую плотность пробы при 315 нм на фотоколориметре ФЭК-3 в кювете длиной 2 см относительно дистиллированной воды. Одновременно выполняли анализ холостой пробы, используя 5 мл бидистиллированной воды. Оптическую плотность измеряли при длине волны 315 нм. Лине́йная зависимость оптической плотности от концентрации сульфатов наблюдается в диапазоне 0-50 мг/л. Ошибка определения составляет 10 % (РД 52.24.405-95).

3.2.3. Титриметрический метод определения концентраций Cl^- - ионов в водных пробах

Определение содержаний хлоридов в водных пробах проводили титриметрическим методом с солью серебра (РД 33 – 5.3.04 - 96). Метод основан на образовании труднорастворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой воде. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором – хроматом калия – с образованием красновато – оранжевого осадка хромата серебра. Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде ($\text{pH} = 7\div 10$), поскольку в кислой среде не образуется хромат серебра, а в сильнощелочной возможно образование оксида серебра Ag_2O .

В коническую колбу вместимостью 250 мл помещали пробу воды 100 мл. Пробу подщелачивали раствором гидроксила натрия 0.4 % до $\text{pH} = 7\div 10$. Добавляли 1 мл раствора хромата калия и при непрерывном перемешивании медленно титровали из бюретки 0.05 моль/л раствором нитрата серебра.

При титровании вначале появлялся белый осадок AgCl. При приближении к концу титрования возникала оранжевая окраска, скорость исчезновения которой замедлялась по мере титрования. Конец титрования определяют по не исчезающей при перемешивании оранжевой окраске, появляющейся при добавлении одной капли раствора AgNO₃. Для установления конечной точки титрования использовали «свидетеля», в качестве которого выступала недотитрованная проба приблизительно с таким же содержанием хлоридов, что и в анализируемой. Повторяли титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями составляло не более 0.05 мл при объеме AgNO₃ менее 5 мл и не более 0.1 мл при объеме AgNO₃ более 5 мл, за результат принимали среднее значение объема нитрата серебра. В противном случае повторяли титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки выполняли титрование холостой пробы – 100 мл дистиллированной воды.

Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой воде находили по формуле:

$$C = \frac{35.35 \cdot (V - V_{\text{холост}}) \cdot C_k \cdot 1000}{V_m}$$

где С – массовая концентрация хлоридов в воде, мг/л; V – объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл; V_{холост} – объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; С_к – концентрация раствора нитрата серебра, моль/л эквивалента; V_т – объем пробы воды, взятый для титрования, мл; 1000 – коэффициент пересчета на литр. В диапазоне содержаний хлоридов 1-10 мг/л, в котором находятся все анализируемые в данной работе пробы, погрешность составляет ± 25 %, что соответствует норме, установленной в ГОСТ 27384-2002.

3.2.4. Титриметрический метод определения концентраций HCO₃⁻ ионов в водных пробах

Концентрации гидрокарбонатов в пробах определялись титриметрическим методом (Лурье, 1973). Определение основано на взаимодействии HCO₃⁻ ионов с сильной кислотой с образованием слабой угольной кислоты, диссоциирующей в растворе на H₂O и CO₂.

В коническую колбу вместимостью 250 мл помещали пробу воды 100 мл. Добавляли 2 капли 0.05 % раствора индикатора метил-оранжа, раствор приобретал светло-желтую окраску. Пробу с индикатором титровали 0.1 М раствором соляной кислоты до достижения точки эквивалентности, которая определялась по не исчезающей при перемешивании ярко-оранжевой окраске. Содержание гидрокарбонатов в пробе рассчитывалось по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 0.1 \cdot 1000}{V}$$

где С – концентрация гидрокарбонатов, мг*экв/л; а – объем кислоты, израсходованной на титрование, мл; V – объем пробы, мл.

3.2.5. Измерение концентраций Ca, Mg, K, Na, Al, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, As, Sb, Cr в водных пробах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Содержание этих элементов в водных пробах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС или ICP - AES аналитики Л.Б. Трофимова, С.Ф. Нечепуренко) в аналитическом центре ИГМ СО РАН на приборе IRIS Advantage производства фирмы Thermo Jarell Ash Corporation.

Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении анализируемой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем. Интенсивность спектральных линий при характеристических для каждого элемента длинах волн регистрируется фоточувствительным устройством, измеряется и обрабатывается компьютерной системой (ГОСТ Р 51309-99).

Метод позволяет измерять массовые концентрации элементов в широком диапазоне концентраций (табл. 3.2.). Для определения более высоких содержаний элементов пробу воды разбавляют не более чем в 100 раз.

Таблица 3.2.

Диапазон измеряемых концентраций элементов методом ИСП-АЭС

Элемент	Диапазон измеряемых концентраций, мг/л
Ca	0.003 - 50
Mg	0.003 - 50
K	0.05 - 500
Na	0.01 - 500
Fe	0.01 - 50
Cu	0.002 - 50
Zn	0.001 - 50
Cd	0.003 - 10
Pb	0.1 - 10

Границы относительной погрешности измерений по ГОСТ Р 51309-99

Элемент	Массовая концентрация, мг/л	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, %
Железо	0.05÷0.5	25
	0.5÷5.0	15
	5.0÷50	10
Кадмий	0.0001÷0.001	30
	0.001÷1.0	25
	1.0÷10	10
Калий	0.1÷500	15
Кальций	0.01÷50	10
Магний	0.05÷1.0	20
	1.0÷50	10
Медь	0.001÷0.01	50
	0.01÷50	20
Натрий	0.1÷1.0	20
	1.0÷50	15
	50÷500	10
Свинец	0.001÷0.01	50
	0.01÷0.1	25
	0.1÷10	20
Цинк	0.005÷0.01	35
	0.01÷0.1	25
	0.1÷50	15

Примечание: Стандарты Са 9943, К 9924 содержат по 1000 ± 0.002 мг/л определяемого элемента. В работе использовались разбавленные до концентрации 4 мг/л образцы. Стандарт IV содержит Ag, Al, В, Ва, Вi, Са, Cd, Со, Cr, Cu, Fe, Ga, In, К, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn в растворе азотной кислоты (1 моль/л) в концентрациях 1000 ± 10 мг/л каждого элемента. Для проверки точности результатов стандартный раствор разбавляли до концентрации 1 мг/л по каждому элементу.

3.2.6. Рентгенофлуоресцентный анализ с синхротронным излучением (РФА-СИ) для определения содержаний микроэлементов в твердых образцах

Содержания микроэлементов в твердых пробах определяли с использованием рентгенофлуоресцентного анализа с синхротронным излучением РФА-СИ (Барышев и др., 1986) на станции ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (аналитик Колмогоров Ю.П.). Использование синхротронного излучения (СИ) как источника рентгеновских квантов, позволяет существенно улучшить параметры традиционного метода рентгенофлуоресцентного анализа. Высокая интенсивность СИ позволяет снизить время проведения анализа или сильно уменьшить требования к размерам и массе образцов, сократить размер анализируемой области. Естественная поляризация СИ в горизонтальной плоскости позволяет уменьшить фон, вызванный рассеянным образцом излучением, и улучшить предел обнаружения. Широкий спектр СИ позволяет выбирать энергию возбуждающих квантов для оптимального анализа интересующих элементов.

Основные технические параметры: 1) диапазон энергии возбуждения: 10 – 45 кэВ; 2) рентгенооптическая схема - однокристалльный монохроматор по схеме Брега, кремний 111; 3) размер области анализа - от 0.1 до 4 мм; 4) время набора РФА-спектра 1 с – 1 час; 5) детектор - Oxford Instruments, $E=135$ эВ (5.9 кэВ), энергетический диапазон 2 – 45 кэВ; 6) частота регистрации квантов до 100 кГц; 7) предел обнаружения - 0.01 ppm при использовании полосового дисперсионного фильтра $t=1$ час; 0.1 ppm в обычном режиме для элементов, регистрируемых по К-сериям, $t=5-10$ мин; 1 ppm в сканирующем режиме, $t=10-20$ сек; 0.2-10 ppm для элементов, регистрируемых по L-сериям, $t=5-10$ мин. Чувствительность определения элементов на базе СИ – 0.1 г/т. Ошибка определения составляет 15-20%.

Измерения были проведены при энергии активации 30 keV. Применялся метод внутренних стандартов, обработка эмиссионных спектров проводилась с помощью программы AXIL. Стандартные образцы RUS-1 (медно-цинковая руда СТ СЭВ 2028-79), РУС-2 (медно-колчеданная руда СТ СЭВ 2029-79), РУС-3 (медно-цинковая руда 793-76), РУС-4 (медно-цинковая руда 794-76) были выбраны в качестве образцов сравнения для анализа состава вещества хвостов (Арнаутов, 1990).

3.2.7. Рентгеноструктурный метод определения фазового состава образцов

Рентгенографический анализ является одним из основных методов исследования состава и структуры твердых соединений. В ряде случаев он дает уникальную информацию о фазовом составе и строении вещества, которая не может быть получена с помощью других аналитических методов.

Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизированным излучением (аналитик к.г.-м.н. Н.А. Пальчик). Для работы с небольшими количествами

вещества, отдельными зернами минералов и монокристаллами используется ИРИС - источник рентгеновского излучения и камеры Дебая, Гандольфи. Для идентификации фаз используется программный комплекс PD Win, содержащий сведения о 75000 соединений.

Для проведения рентенографических работ исследуемое вещество (0.05 - 0.5 гр) истирается в пудру и наносится на специальные держатели. Анализируемый материал не расходуется и может быть использован для дальнейших исследований.

3.2.8. Методика определения общей серы, сульфатов в веществе отходов

Суммарное содержание серы ($Sc_{\text{сум}}$) определяется из навески, которая спекается в муфеле при 800 °C со смесью Эшка (200 г Na_2CO_3 и 400 г MgO). Спек переводится в горячий раствор и кипятится 5 мин. После фильтрования раствор подкисляется соляной кислотой, сульфат-ион осаждается хлоридом бария в виде сульфата бария и взвешивается (Стукалова, 1959). Количество серы в форме сульфатов ($Sc\text{-т}$) определяется из навески 0.5 г, которая кипятится в 10%-ной HCl . Раствор фильтруется, сульфаты осаждаются $BaCl_2$, и затем весовым методом определяется содержание $Sc\text{-т}$. Содержание серы в форме сульфидов ($Sc\text{-д}$) рассчитывается как разница $Sc\text{-д} = Sc_{\text{сум}} - Sc\text{-т}$ (Сера....., 1986). Пределы обнаружения серы в форме сульфатов и общей – 0.01 %. Погрешность определения 10%.

3.2.9. Методика определения содержания карбонатов в веществе отходов

Навеска пробы 0.5 г. разлагается раствором соляной кислоты (1:4) на холоду, выделившийся диоксид углерода поглощается раствором гидроксида натрия, карбонат-ион осаждается раствором хлорида бария, а свободные гидроксид-ионы титруются соляной кислотой по фенолфталеину (Титриметрическое определение..., 1986). Содержание карбонатов рассчитывается по разности между количествами соляной кислоты, пошедшими на титрование раствора гидроксида натрия до и после поглощения им диоксида углерода. Для контроля правильности анализа используются государственные стандартные образцы, аттестованные на содержание диоксида углерода в интервале 0.1 – 47%.

3.2.10. Термодинамический расчет форм нахождения элементов в растворе

Формы нахождения металлов в растворе определяли по результатам численного моделирования при помощи программы и базы данных WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991) и программы VMINTEQ (Gustafsson, 2002). Программа WATEQ4F предназначена для выявления форм нахождения элементов в растворе и расчета индексов насыщения различных минеральных фаз в природных низкотемпературных водах. База данных WATEQ4F содержит около трехсот минералов и четырехсот компонентов в растворе. При расчетах в качестве исходной информации используются результаты анализа растворов: содержание макро- и микроэлементов, температура, значения pH и Eh среды. Индексы насыщения позволяют оценить степень

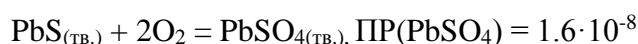
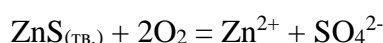
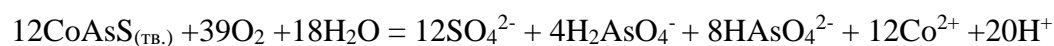
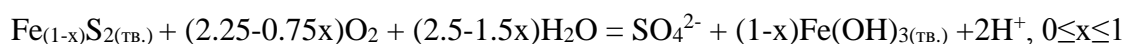
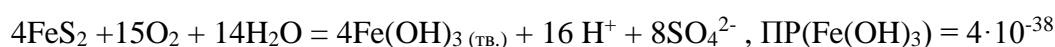
неравновесности системы, которая в соответствии с законами формальной кинетики определяет скорости протекания реакций растворения и осаждения возможных твердых фаз.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

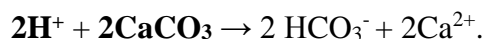
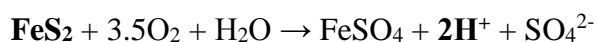
В следующих разделах главы раскрывается подробное описание методики лабораторного и натурного моделирования техногенных систем, оценки потенциальной опасности отходов, а также условия экспериментов по извлечению металлов из раствора и очистке техногенных стоков.

4.1. Методика расчета значения кислотопродуцирующего/нейтрализующего потенциалов вещества отходов

Кислотопродуцирующий потенциал (КП) – величина, соответствующая максимальному количеству кислоты, способной образовываться в результате сопряженного с гидролизом окисления сульфидов по следующим реакциям (Sobek et. al., 1978):



Величина кислотопродуцирующего потенциала (КП) рассчитывалась по содержанию серы в форме сульфидов (Morin, 1990; US EPA, 1994), и единицей измерения являлась условное количество карбоната кальция (в килограммах на тонну вещества), необходимое для нейтрализации кислоты. В природной среде при pH 7 - 8.5 карбонаты находятся в форме HCO_3^- , потому для нейтрализации 2 молей протонов, образованных в процессе гидролиза 1 моля окисленного сульфида железа, понадобится 2 моля кальцита (Abrosimova et al., 2015):



$$\begin{aligned} \text{КП} = n(\text{CaCO}_3) &= 10 \times \eta(\text{CaCO}_3) = 10 \times 100 \times \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}}} = 10^3 \times \frac{\nu(\text{CaCO}_3) \times M(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}}} = \\ &= 10^3 \times \frac{2\nu(S_{\text{sulfide}}) \times M(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}}} = 10^3 \times 2 \times \frac{m(S_{\text{sulfide}}) \times M(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}} \times M(S_{\text{sulfide}})} = 10 \times \eta(S_{\text{sulfide}}) \times 2 \times \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(S_{\text{sulfide}})} = \\ &\approx 20 \times \eta(S_{\text{sulfide}}) \times \frac{100}{32} = \eta(S_{\text{sulfide}}) \times 62.5 \end{aligned}$$

где

$n(\text{CaCO}_3)$ – условное содержание карбоната кальция в веществе (кг/т или г/кг),

$\eta(\text{CaCO}_3)$ – условное содержание карбоната кальция в веществе (вес. %),

$m(\text{CaCO}_3)$ – условная масса карбоната кальция в определенной массе вещества (г),

m_{total} – масса вещества (г),

$\nu(\text{CaCO}_3)$ – условное количество молей карбоната кальция (моль),

$M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса карбоната кальция (100 г/моль),

$\nu(\text{S}_{\text{sulfide}})$ – количество молей серы в форме сульфидов в веществе (моль),

$m(\text{S}_{\text{sulfide}})$ – масса серы в форме сульфидов в веществе (г),

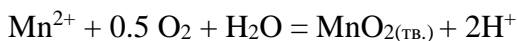
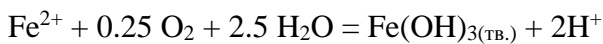
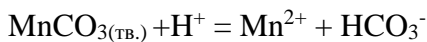
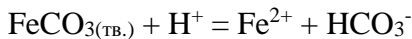
$M(\text{S}_{\text{sulfide}})$ – молярная масса серы в форме сульфидов (32 г/моль),

$\eta(\text{S}_{\text{sulfide}})$ – содержание серы в форме сульфидов в веществе (вес. %).

Нейтрализующий потенциал (НП) используют для количественной оценки способности вещества нейтрализовать кислые дренажные стоки (Sobek et al., 1978; Skousen et al., 2002, Edelev, 2013). Реакция нейтрализации:



Часто значения НП рассчитывают исходя из содержания карбонатных минералов в веществе. При таком подходе существует возможность переоценить нейтрализующую способность пробы при значительном содержании карбонатов железа и марганца в связи с их последующим окислением и гидролизом по следующим реакциям:



В данной работе величина (кислото)нейтрализующего потенциала (НП) рассчитывалась по содержанию углерода в форме карбонатов в веществе (Lengke et al., 2010), и единицами измерения её являлось условное количество карбоната кальция (в килограммах на тонну вещества). Расчет величины нейтрализующего потенциала проводился по формуле на основании значений содержания углерода в форме карбонатов.

$$\begin{aligned} \text{НП} = n(\text{CaCO}_3) &= 10 \times \eta(\text{CaCO}_3) = 10 \times 100 \times \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}}} = 10^3 \times \frac{\nu(\text{CaCO}_3) \times M(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}}} = \\ &= 10^3 \times \frac{\nu(\text{C}) \times M(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}}} = 10^3 \times \frac{m(\text{C}) \times M(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{total}} \times M(\text{C})} = 10 \times \eta(\text{C}) \times \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{C})} = \end{aligned}$$

$$= 10 \times \eta(C) \times \frac{100}{12} \approx \eta(C) \times 83.3$$

где

$n(\text{CaCO}_3)$ – условное содержание карбоната кальция в веществе, кг/т = г/кг,

$\eta(\text{CaCO}_3)$ – условное содержание карбоната кальция в веществе, вес. %,

$m(\text{CaCO}_3)$ – условная масса карбоната кальция в определенной массе вещества, г,

m_{total} – масса вещества, г,

$\nu(\text{CaCO}_3)$ – условное количество молей карбоната кальция, моль,

$M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса карбоната кальция (100 г/моль),

$\nu(C)$ – количество молей углерода в форме карбонатов в веществе, моль,

$m(C)$ – масса углерода в форме карбонатов в веществе, г,

$M(C)$ – молярная масса углерода (12 г/моль),

$\eta(C)$ – содержание углерода в форме карбонатов в веществе, вес. %.

Разница между величинами КП и НП называется фактическим кислотопродуцирующим потенциалом: ФКП= КП-НП (Sobek et al., 1978). В зарубежных работах исследователи не пришли к единому мнению критерия прогноза образования кислых и нейтральных дренажных вод по величине значения ФКП. Считают, что кислые воды образуются, если ФКП превышает -20, -10, 0, 5 кг CaCO₃/т, а нейтральные и слабощелочные – ФКП < -80, -30, -20, -15, -12, -2.3 кг CaCO₃/т (Skousen et al., 2002; Lengke et al., 2010).

4.2. Методика проведения экспериментов по взаимодействию техногенных растворов с геохимическими барьерами

Таблица 4.1

Схема проведения экспериментов с геохимическими барьерами

Объект	Тип раствора	Эксперименты
Комсомольский гидроотвал	реальный раствор	Динамические по взаимодействию с геохимическими барьерами: почвой и донными отложениями.
Харитоновское карьерное озеро	реальный раствор	Динамические по взаимодействию с геохимическими барьерами: почвой, донными отложениями, известняком, фосфоритами.
Отходы Беловского цинкового завода	реальный раствор	<ul style="list-style-type: none"> - динамические по взаимодействию с геохимическими барьерами: почва, донные отложения, известняк, фосфориты. - статические по взаимодействию с разными типами глин и фосфоритами. - статический эксперимент по десорбции с разных типов глин и фосфоритов -электролиз с разными параметрами. - цементация с алюминиевой фольгой, дюралюминиевой стружкой, железной стружкой. - натурный эксперимент по извлечению меди.
	выщелоченный раствор	<ul style="list-style-type: none"> - динамические по взаимодействию водного раствора с геохимическими барьерами: почва, донные отложения, известняк, фосфориты. - динамический по взаимодействию сернокислой вытяжки с известняком
Отходы Карабашской обогатительной фабрики	реальный раствор	Динамический эксперимент по взаимодействию с карбонатным и глинистым барьерами
Новосибирское водохранилище	часть реальной экосистемы	Натурный эксперимент моделирующий загрязнение металлами и выведение их из раствора барьерами на основе донных отложений и глин

4.2.1. *Динамический эксперимент по взаимодействию воды Комсомольского гидроотвала с геохимическими барьерами*

В конические воронки на подложку из синтетической плотной ткани помещались 70 г природного материала, приготовленного и отобранного по методике описанной выше. В качестве барьеров взяты почва и донные отложения (минеральный состав в табл. 4.2). В воронку приливали по 100 мл техногенного раствора. После каждой порции раствора в фильтрате измеряли значения рН и Eh. Момент завершения эксперимента отслеживали по изменению рН раствора, когда эта величина достигала исходного значения опыты завершались. В ходе эксперимента отобрали по 5 проб для определения концентраций микроэлементов (в том числе и As, Sb).

Таблица 4.2

Минеральный состав природных материалов

Материал	Минеральный состав	Место отбора
Почва	Основная фаза -кварц, плагиоклаз, полевой шпат. Примесь слюда, смектит, хлорит. Следы кальцит.	Кемеровская область, Гавриловское водохранилище
Донные отложения	Основная фаза -кварц, плагиоклаз. Примесь слюда, КПШ, кальцит. Следы хлорита.	Кемеровская область, Гавриловское водохранилище
Известняк	Основная фаза-кальцит, малая примесь Mg-хлорита, слюды, кварца, следы доломита, плагиоклаза, гематита	Россия, Новосибирская область, Искитимское месторождение
Фосфориты	Основная фаза фторапатит, кварц, доломит, примесь кальцита, талька, следы пирита	Казахстана, Каратауский фосфоритный бассейн, месторождение Чулактау
Глины	Основная фаза каолинит, кварц, примесь слюды, кальцита, следы гетита, плагиоклаза	Новосибирская область, Евсинское месторождение
Глины	Основные фазы- смектит и кварц, примесь калиевого полевого шпата, кальцита, слюды, следы каолинита и хлорита.	Красноярский край, Рыбинский район, Камалинское месторождение

При проведении экспериментов по прохождению дренажного потока через барьер оценивались:

1) соотношение вода/порода (В/П), равное отношению массы пролитой через барьер жидкости к массе карбонатного материала;

2) емкость поглощения $N = (C^0_{\text{раств}} - C^i_{\text{раств}}) * V/m$, где C^0 – исходная концентрация элемента в растворе, мг/л; C^i – текущая концентрация элемента в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса карбонатного материала в колонке, г. Емкость поглощения позволяет оценить количество того или иного элемента, осажденного на барьере в пересчете на 1 г материала. Так же емкость поглощения может быть рассчитана через изменение концентраций непосредственно в твердом веществе барьера $N = C^k_{\text{тверд}} - C^n_{\text{тверд}}$, где C^k и C^n конечная и начальная концентрация элемента в веществе барьера (тогда чаще выражается в г/т);

3) коэффициент фильтрации, равный отношению расхода протекающей жидкости (Q) к произведению площади сечения экспериментальной колонки (S) и градиента (J), $K_f = Q/(S * J)$. Градиент рассчитывался как $J = 1 + H/l$, где H – высота столба жидкости, l – высота образца в колонке. Коэффициент фильтрации позволяет оценить скорость прохождения дренажного потока через барьер. Скорость фильтрации: $V = K_f/t$ (см/сут).

4.2.2. Динамические эксперименты по взаимодействию воды Харитоновского карьерного озера с барьерами

В конические воронки на подложку из синтетической плотной ткани помещались 35г природного материала. В качестве барьеров взяты почва, донные отложения, известняки, фосфориты. В воронку приливали по 100 мл воды из озера. После каждой порции раствора в фильтрате измеряли значения рН и Eh. Момент завершения эксперимента отслеживали по изменению рН раствора, когда эта величина достигала исходного значения опыт завершался. В ходе эксперимента отобрали по 3 пробы для определения элементного состава и концентраций основных анионов (Cl^- , HCO_3^- и SO_4^{2-}). Вещество барьеров после эксперимента извлекалось из воронок, высушивалось, усредненная проба отдавалась на РФА-СИ для определения элементного состава.

4.2.3. Динамические эксперименты по взаимодействию воды Беловского пруда-отстойника с барьерами

В конические воронки на подложку из синтетической плотной ткани помещались 70г природного материала. В качестве барьеров взяты почва, донные отложения, известняки, фосфориты. В воронку приливали по 100 мл воды из пруда. После каждой порции раствора в фильтрате измеряли значения рН и Eh. Момент завершения эксперимента отслеживали по изменению рН раствора, когда эта величина достигала исходного значения опыт завершался. В

ходе эксперимента отобрали по 4 пробы для определения элементного состава и концентраций основных анионов (Cl^- , HCO_3^- и SO_4^{2-}). Вещество барьеров после эксперимента извлекалось из воронок, высушивалось, усредненная проба отдавалась на РФА-СИ для определения элементного состава.

4.2.4. *Статические эксперименты по взаимодействию воды Беловского пруда-отстойника с барьерами*

Статические эксперименты по взаимодействию растворов и барьеров проводили в течение 20 суток. В конические колбы наливали дренаж (объем раствора был постоянным и составлял 100 мл) и добавляли порцию барьера (0.5 г), далее перемешивали в течении 20 минут и оставляли отстаиваться на сутки. В ходе работы отслеживали изменение рН раствора. Во время эксперимента соотношение вода: порода (В:П) изменялось от 200:1 до 11:1. После завершения статического эксперимента раствор с глинистыми частицами фильтровали, твердый осадок барьера высушивали и в дальнейшем использовали для определения процента десорбции элементов с барьера.

В эксперименте *по десорбции* в конические колбы насыпали навеску 5 г. материала (глины и фосфориты), добавляли дистиллированную воду в соотношении В:П = 10:1, перемешивали, оставляли отстаиваться на сутки. По завершению эксперимента барьер отделили от раствора фильтрованием и высушили. Методом РФА-СИ были определены концентрации широкого круга элементов в глинах и фосфоритах до начала и после окончания экспериментов.

4.2.5. *Динамические эксперименты по взаимодействию выщелоченного раствора из отходов БЦЗ с барьерами*

В конические воронки на подложку из синтетической плотной ткани помещались 35 г природного материала. В качестве барьеров взяты почва, донные отложения, известняки, фосфориты. В воронку приливали по 60 мл раствора, приготовленного выщелачиванием отходов Беовского цинкового завода (отходы : вода 1 : 10). После каждой порции раствора в фильтрате измеряли значения рН и Eh. Момент завершения эксперимента отслеживали по изменению рН раствора, когда эта величина достигала исходного значения опыт завершался. В ходе эксперимента отобрали по 3 пробы для определения элементного состава и концентраций основных анионов (Cl^- , HCO_3^- и SO_4^{2-}). Вещество барьеров после эксперимента извлекалось из воронок, высушивалось, усредненная проба отдавалась на РФА-СИ для определения элементного состава.

В динамическом эксперименте с большой колонкой природный известняк, измельченный до фракции 0.1-0.25 мм, загружался в колонку диаметром 2.9 см. В колонку подавали модельный раствор приготовленный выщелочением из вещества отходов 0.005 М H_2SO_4 (соотношение

отходы : $H_2SO_4 = 1 : 10$). В течение 35-41 суток через каждые 3-5 сут на выходе из колонок фиксировался объем пролитой жидкости, измерялись значения рН и отбирались пробы для анализа на содержание Cu, Zn, Cd, Fe. После проведения экспериментов твердое вещество из колонок извлекалось, визуально выделяли слои разного состава, определяли их мощность, гранулометрический и элементный состав.

Таблица 4.3

**Условия проведения динамических экспериментов по взаимодействию
выщелоченного раствора из отходов БЦЗ с барьерами**

Раствор		Концентрация, мг/л	Время, сут	S, см ²	H, см	l, см
Сернокислая вытяжка из вещества отходов БЦЗ	Fe	23 г/л	35	2.89	45	7.0
	Cu	1 г/л				
	Zn	690				
	As	20				
	Sb	20				
	Cd	0.40				

Примечание: S-площадь сечения колонки, см², H-высота столба жидкости, см, l – высота образца, см.

4.2.6. Динамический эксперимент по взаимодействию воды реки Сак-Елга с глинами

В экспериментальных установках через навеску 600 г глины камалинской в течение 180 часов пропускали по 300 мл раствора из р. Сак-Елга (всего-4800мл). Фиксировались значения рН и отбирались водные пробы и проба глины для элементного анализа. Эксперимент продолжался до установления постоянных значений рН.

4.2.7. Динамический эксперимент по взаимодействию воды реки Сак-Елга с известняком

В экспериментальных установках через 200 г известняка фракции 0.25-0.50 мм в течение 180 часов (до постоянных значений рН) пропускали по порции 300 мл раствора (всего 6300 мл) из р. Сак-Елга. После каждого приливания фиксировались значения рН и отбирались водные и твердые пробы для анализа на микро- и макроэлементный состав.

4.3. Методика выполнения натурального эксперимента с мезокосмами

Метод мезомоделирования позволяет получать информацию о судьбе загрязнителя с момента его поступления в водоем, а также оценивать отклик водных организмов к загрязнению.

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 определёнными элементами. Эксперименты по мезомоделированию проводились под руководством к.х.н. Б.С. Смолякова в полевой лаборатории ИНХ СО РАН.

Устанавливались четырех идентичных мезокосма (объем 2 м³, глубина 3 м) в природном водоеме (залив Новосибирского водохранилища). Один из них всегда остается фоновым (никакие физико-химические параметры в фоновом мезокосме не регулируются), в другие три вводятся растворы солей металлов: Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, задавая исходные концентрации Cu, Pb, Cd. В ходе работы было проведено несколько серий экспериментов. Первая серия экспериментов была посвящена исследованию дополнительных порций донных отложений Гавриловского водохранилища на эффективность седиментационного канала выведения металлов из объема воды, а вторая - каолинитовых глин Евсинского месторождения.

В первой серии экспериментов было установлено три мезокосма (помимо фонового) с начальными концентрациями металлов Zn 2000, Cu 1000, Cd 200 мкг/л. рН природной воды в первом и втором мезокосмах оставались без изменений, а в третьем постоянно подкислили барбатируванием СО₂ до рН 6.5 (табл. 4.4). Во второй и третий мезокосмы добавили по 0.5 кг донных отложений (в расчете на 250 мг/л взвеси).

Во второй серии экспериментов было изучено влияние глинистых сорбентов на эффективность сорбции металлов. В качестве сорбентов использовали каолинитовую глину. В мезокосмы с концентрацией металлов Cu 250, Pb 250, Cd 50, Zn 500 мкг/л добавляли суспензию взвеси диаметром < 0.04 мм из расчета 50 мг/л. (табл. 4.5)

Все эксперименты проводились около двух недель. Седиментационные ловушки устанавливали на дно мезокосмов для сбора взвеси, осевшей в осадок за время эксперимента. На поверхности воды в мезокосмы помещали плавающие растения (водяной гиацинт *Eichhornia crassipes*), которые предварительно взвешивали, чтобы по окончании эксперимента по приросту массы судить о воздействии наших добавок на растения. По окончании эксперимента собранные в седиментационные ловушки осадки высушивали и взвешивали, с внутренней поверхности стенок мезокосмов отбирали перифитон, а с поверхности воды - растения. Эти образцы высушивали и методом ААС определяли содержание в них металлов. По результатам анализов всех частей гидроэкосистемы на содержание металлов составляли итоговый баланс распределения привнесенных химических элементов в объеме воды.

Условия проведения экспериментов с добавкой донных отложений в мезокосм

Номер мезокосма	рН	Начальная концентрация металлов, мкг/л			Добавка донных отложений
		Zn	Cu	Cd	
1	8.5	2000	1000	200	-
2	8.5	2000	1000	200	+
3	6.5	2000	1000	200	+

Таблица 4.5

Условия проведения экспериментов с добавкой глины в мезокосм

Номер мезокосма	рН	Начальная концентрация металлов, мкг/л				Добавка глины
		Cu	Pb	Cd	Zn	
4	8.5	250	250	50	500	-
5	8.5	250	250	50	500	+
6	6.5	250	250	50	500	+

На протяжении экспериментов в мезокосмах контролировали следующие параметры: рН воды, остаточная концентрация металлов в растворе $[Me]_w$ и на взвешенных веществах $[Me]_s$, содержащихся в 1 л воды.

Для этого отбирали пробы воды батометром с трех горизонтов глубины (на поверхности, 1.5 м и 2.5 м), пробы усредняли и фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм (МФАС-ОС-2, ЗАО НТЦ ВЛАДИПОР, Россия). Измерение рН со стеклянным электродом ЭСЛ 43-07 производили с помощью прибора АНИОН-210 (НПФ «Инфраспак», Новосибирск) с точностью 0.01 ед. рН. Сразу после отбора проб в фильтрате методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА-3, Екатеринбург) определяли концентрацию металлов $[Me]_w$. Фильтры высушивали для последующего определения $[Me]_s$ методом атомно-адсорбционной спектроскопии (Модель 3030 Perkin-Elmer с атомизатором HGA-600). Результаты анализов выражали в виде содержания $[Me]_w$ и $[Me]_s$ в 1 л воды.

Помимо минеральных взвесей, в седиментационном канале выведения металлов из объема воды участвуют планктонные организмы, способные извлекать металлы в процессах жизнедеятельности и удалять их из воды в донные отложения после отмирания. Очевидно, эффективность планктонного канала будет зависеть от воздействия поллютантов на функционирование этой группы организмов. Для оценки отклика сообщества фитопланктона на

загрязнение воды солями металлов при разных сценариях натуральных экспериментов в мезокосмах определяли интегральный параметр его функционирования – суточную первичную валовую продукцию по методу Бруевича:

$$P = \Delta[O_2]_{\max} + 0.85 \Delta[O_2]_n [n/24 - n], \text{ где } n - \text{ протяженность светлого периода суток.}$$

Первый член уравнения отражает кажущуюся продукцию кислорода $\Delta[O_2]_{\max}$ за время активного фотосинтеза от предрассветного минимума до послеполуденного максимума. Второе слагаемое, учитывающее одновременное его потребление, можно оценить из среднечасового снижения $\Delta[O_2]_n$ в ночное время (за счет дыхания и деструкции), между закатом и предрассветным минимумом.

На протяжении экспериментов в мезокосмах ежесуточно (на рассвете, в середине дня и на закате) отбирали пробы воды с поверхности, 1.5 и 2.5 м, в которых сразу измеряли концентрацию растворенного кислорода с таллиевым безмембранным датчиком. По уравнению рассчитывали значения P в каждом мезокосме и сопоставляли их с величиной P^0 в фоновом мезокосме. Это позволяло учесть вариации продукционной способности фитопланктона, обусловленные естественными факторами: освещенность, температура, сукцессионные явления. Значения первичной продукции P и P^0 выражали в мг углерода, содержащихся в сухой биомассе фитопланктона, генерированного в 1 л воды.

Другой биоаккумуляционный канал выведения металлов из объема воды обусловлен наличием в водоеме живых организмов с длительным периодом жизни, которые способны эффективно аккумулировать металлы. К таким организмам относятся высшие плавающие растения и перифитон.

Перифитон – сообщества гидробионтов, обитающих на твердом субстрате за пределами придонного слоя воды. В его состав входят бактерии, водоросли, простейшие. В нашей работе сообщества перифитона самопроизвольно выросли на внутренних стенках мезокосмов за время экспериментов. Перифитон способен аккумулировать металлы, поэтому по окончании экспериментов его собирали и проводили анализ на содержание элементов.

О влиянии повышенных концентраций элементов на функционирование высших плавающих растений можно судить по приросту биомассы за время эксперимента. Для этого растение взвешивают до и после эксперимента. Гиацинты способны хорошо извлекать металлы из растворов, поэтому по окончании эксперимента проводился их анализ на содержание металлов.

Определение содержания металлов в твердых образцах (осадках, взвеси, перифитоне и гиацинтах) проводили в химико-аналитическом центре ИГМ СО РАН (аналитик Бадмаева Ж.О).

4.4. Методика экспериментов по электролизу и цементации дренажного раствора

Таблица 4.6

Последовательность проведения электрохимических экспериментов

Электролиз	Дренажного раствора в стандартных условиях
Электролиз	Дренажного раствора при нагревании
Концентрирование	Дренажного раствора на катионите
Электролиз	Концентрированного раствора при нагревании
Цементация	Дренажного раствора с алюминиевой фольгой
Цементация	Дренажного раствора с алюминиевой стружкой
Цементация	Дренажного раствора с железной стружкой
Цементация	Дренажного раствора с алюминиевой фольгой, большеобъемный эксперимент <i>in-situ</i> .

4.4.1. Электроэкстракция меди из дренажного раствора в стандартных условиях

Была собрана электрохимическая ячейка (рис. 4.1), состоящая из катода – медной пластины, инертного анода – графитового стержня и источника постоянного тока Б5-50.

При комнатной температуре электроды опускались в 300 мл раствора, содержащего около 3.5 г/л меди с рН ~ 4.0 и суммарной концентрацией растворенных металлов около 5 г/л. При подаче тока на электроды протекали следующие реакции:

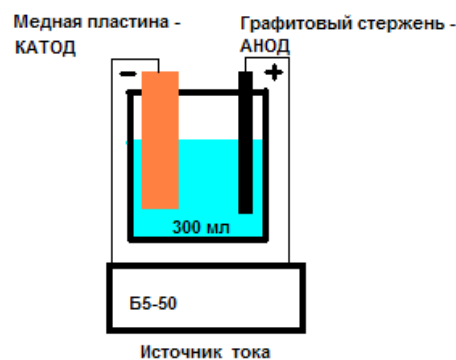


Рис.4.1. Схема электрохимической ячейки.

- на катоде восстановление меди $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$,
 - на аноде образование кислорода и регенерация протонов $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Были подобраны оптимальные условия: напряжение 5 В, плотность тока порядка 150 А/м².
Время продолжительности электролиза 3 часа.

Оценивались параметры:

- масса прироста медного катода путем взвешивания пластины до начала эксперимента и после

$$\Delta M = M_{\text{кон.}} - M_{\text{исх.}} ;$$

- процент извлечения металла через изменение концентрации металла в растворе

$$N = 100 * (C_{\text{кон.}} - C_{\text{исх.}}) / C_{\text{исх.}} ;$$

- потребление энергии, которое складывается из энергии потребленной на электролиз

$$W_{\text{el}} (\text{кВт}\cdot\text{ч/кг}) = \text{напряжение} * \text{ток} * \text{время} / M \text{ прироста катода}$$

и энергии, потребленной плиткой для подогрева раствора.

4.4.2. Электроэкстракция меди из дренажного раствора при нагревании

Для эксперимента была использована вышеописанная электрохимическая ячейка (рис. 4.1), состоящая из катода – медной пластины, инертного анода – графитового стержня и источника постоянного тока Б5-50 (напряжение 5 В, плотность тока порядка 150 А/м²). Электроды опускались в 300 мл раствора, в котором поддерживалась температура 50-60⁰С в ходе всего эксперимента (путем нагревания на электрической плитке). Время электролиза 3 часа.

4.4.3. Концентрирование меди

Пробное элюирование проводилось в колонке высотой 15 см и диаметром 1 см куда поместили 9 г ионообменной смолы КУ-2-8 (обменная ёмкость катионита 4.4 - 4.8 мг·экв/г по 0.1 н раствору CaCl₂). Смолу активировали 15 мл 10 % H₂SO₄ и три раза ополоснули 20 мл дистиллированной воды. Со скоростью 5 мл/мин через колонку прокапали 100 мл дренажного раствора с исходным pH ~ 4.0 и 3.5 г/л меди (рис.4.2). Смыв элементов в и регенерацию колонки проводили 10 мл 20 % H₂SO₄.

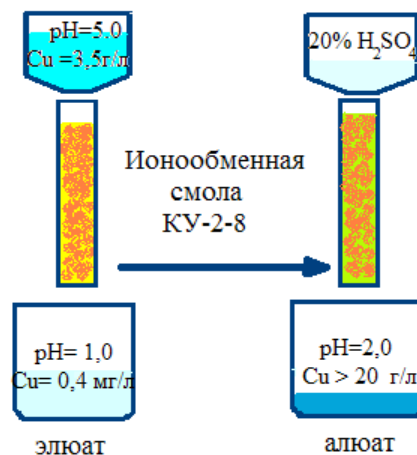


Рис 4.2. Схема элюирования.

По схеме предыдущего эксперимента только с большей колонкой (100 г смолы КУ-2-8) из 2 л исходного раствора pH~4.0 и 3.5 г/л меди было получено 300 мл концентрата, который в дальнейшем нами использовался для электролиза.

4.4.4. Электролиз концентрированного раствора

Для эксперимента была использована вышеописанная электрохимическая ячейка (рис. 4.1), состоящая из катода – медной пластины, инертного анода – графитового стержня и источника постоянного тока Б5-50 (напряжение 5 В, плотность тока порядка 150 А/м²). Электроды опускались в 300 мл раствора, полученного концентрированием. Время электролиза 3 часа при нагревании раствора до 50-60⁰С.

4.4.5. Извлечение металлической меди цементацией

Общая схема экспериментов с цементацией техногенного дренажного раствора отображена на рисунке 4.3.

Исходный раствор фильтруется от сора, определяется значение pH. При pH > 4 раствор подкисляется концентрированной серной кислотой до значений pH 3.0 - 3.5.

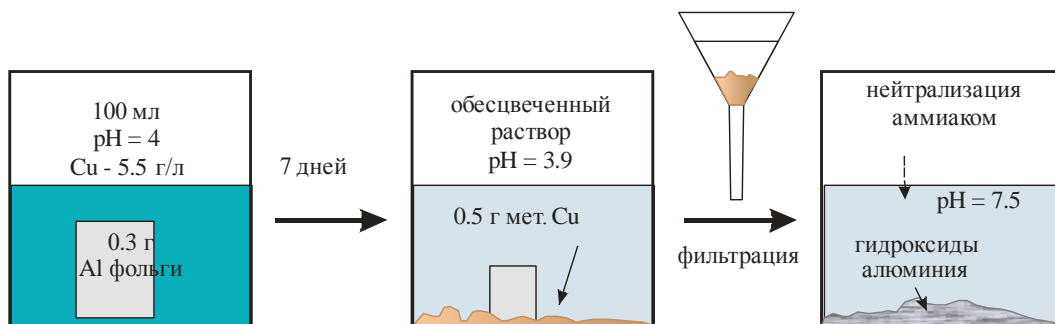


Рис.4.3. Схема экспериментов цементации меди

В раствор при комнатной температуре (20⁰С) вводятся металлические стружки или фольга. Причем экспериментально установлено, что количество металла для проведения цементации должно быть выбрано так, чтобы соотношение массы алюминия (железа) к массе меди в растворе с pH 3.0 - 4.0 было равно 0.8 – 1 : 1. При загрузке бóльшего количества стружек металл не используется при реакции и будет накапливаться в осадке. При загрузке металла в количестве, при котором соотношение массы алюминия (железа) к массе меди окажется ниже 0.8, цементация не пройдет до конца, что повлияет на эффективность извлечения меди. Поскольку помимо образования меди в растворе происходит восстановление протонов, и реакции проходят с выделением тепла, при большеобъемном эксперименте металл загружается порционно во избежание перегрева раствора и накопления взрывоопасного водорода.

После прохождения реакции (через 2 - 24 часа) и осаждения порошковая медь удаляется из раствора фильтрованием. Чистота полученной Cu будет зависеть от ионного состава сточных вод. На следующем этапе к полученному раствору добавляют 25 % водный аммиак, доводя величину водородного показателя до 7.5 единиц, при таких значениях весь растворенный металл осаждается в форме гидроксида (превышать значение pH выше 7.8 единиц не стоит, так как начинается растворение гидроксидов алюминия). Перемешивание раствора обеспечивает более быструю флокуляцию, при этом другие элементы, присутствующие в растворе, соосаждаются вместе с флокулами. Гидроксиды алюминия (железа) отделяют от раствора фильтрованием или декантацией после отстаивания смеси.

В эксперименте оценивался процент извлечения металла посредством изменение концентрации металла в растворе:

$$N = 100 \cdot (C_{\text{кон.}} - C_{\text{исх.}}) / C_{\text{исх.}}$$

Конечные концентрации металлов в растворе сравнивались с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (см. Приложение).

4.4.6. Цементация дренажного раствора алюминиевой фольгой

В стеклянный стакан объемом 200 мл наливают 100 мл отфильтрованного от сора (фильтр «Белая лента») кислого (pH 3.5) дренажного раствора. В раствор опускают 0.5 г алюминиевой фольги марки ФГ толщиной 0.2 мм. Реакция проходит с нагревом раствора и выделением водорода. Через сутки проведения эксперимента ярко-голубой раствор обесцвечивается, а фольга растворяется. На дне стакана выпадает в осадок порошковая медь. Остатки фольги извлекают. Порошковую медь отделяют от раствора фильтрованием (фильтр «Белая лента»).

На втором этапе эксперимента полученный раствор нейтрализуют 25 % раствором водного аммиака NH_4OH до pH 7.5. После нейтрализации фильтрата выпадают белые хлопья гидроксидов алюминия (III). Гидроксиды алюминия отделяются от раствора фильтрованием (фильтр «Белая лента»).

4.4.7. Цементация дренажного раствора алюминиевой стружкой

В стеклянный стакан объемом 200 мл наливают 100 мл отфильтрованного от сора (фильтр «Белая лента») кислого (pH 3.5) дренажного раствора. В раствор опускают 0.5 г алюминиевой стружки (отходы обработки алюминиевых деталей). Реакция проходит с нагревом раствора и выделением водорода. Через сутки проведения эксперимента ярко-голубой раствор обесцвечивается, а фольга растворяется. На дне стакана выпадает в осадок порошковая медь. Остатки стружки извлекают. Порошковую медь отделяют от раствора фильтрованием (фильтр «Белая лента»).

На втором этапе эксперимента полученный раствор нейтрализуют 25% раствором водного аммиака NH_4OH до pH 7.5. После нейтрализации фильтрата выпадают белые хлопья гидроксидов алюминия (III). Гидроксиды алюминия отделяются от раствора фильтрованием (фильтр «Белая лента»).

4.4.8. Цементация дренажного раствора железной стружкой

В стеклянный стакан объемом 200 мл наливают 100 мл отфильтрованного от сора кислого (pH 3.6) дренажного раствора. В стакан опускают 0.5 г железной стружки (отходы обработки изделий). Реакция проходит медленно, нагревание раствора и бурного выделения водорода не наблюдается. Через сутки проведения эксперимента ярко-голубой дренажный раствор обесцвечивается, значения pH раствора повышаются до 3.9 ед., а стружка растворяется. На дне стакана выпадает в осадок порошковая медь, но видны также гидроксиды железа. Остатки стружки извлекают. Порошковую медь отделяют от раствора фильтрованием (фильтр «Белая лента»).

На втором этапе эксперимента полученный раствор нейтрализуют 25 % раствором водного аммиака NH_4OH до pH 7.5. После нейтрализации фильтрата выпадают рыжие хлопья гидроксидов. Которые отделяются от раствора фильтрованием (фильтр «Белая лента»).

4.4.9. Цементация алюминиевой стружкой. Большеобъемный эксперимент

В полиэтиленовую бочку емкостью 120 л наливают 100 л предварительно отфильтрованного (через акриловую ткань для удаления сора) кислого раствора с pH 3.6. В раствор опускают 500 г алюминиевой фольги марки ФГ толщиной 0.2 мм. Реакция проходит бурно с нагревом раствора и выделением водорода. Через 2 часа проведения эксперимента ярко-голубой дренажный раствор обесцвечивается, значения pH раствора повышаются до 3.9 ед., а фольга растворяется. Выпадает в осадок порошковая медь. Остатки фольги извлекают из бочки. Порошковую медь сливают со дна бочки вместе с частью раствора.

На втором этапе эксперимента полученный раствор нейтрализуют 25% раствором водного аммиака NH_4OH до pH 7.5 (примерное соотношение 1:100). При нейтрализации фильтрата выпадают белые хлопья гидроксидов алюминия (III), для улучшения флокуляции раствор перемешивается. Раствор оставляется на 2 часа. После гидроксиды отделялись декантацией.

ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕНАЖНЫХ ПОТОКОВ, РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ С ПРИРОДНЫМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ БАРЬЕРАМИ И ЭЛЕКТРОЛИЗУ

5.1. Оценка опасности отходов через определение КП/НП

Значения кислотопродуцирующего и нейтрализующего потенциалов, показывая оценку способности вещества продуцировать и нейтрализовать кислоту, имеют практический смысл лишь при их сопоставлении. Сопоставление НП и КП с характеристиками будущих дренажных растворов затруднительно, так как для адекватной проверки требуется значительное время (годы) между определением КП и НП вещества отходов и пробоотбором реальных дренажных растворов. В условиях лаборатории проводятся эксперименты, ускоряющие процессы выщелачивания, – динамический (Sapsford et al., 2009) и пероксидный (или статический) (Jennings et al., 2000). Сделана попытка сопоставить прогнозную оценку с изменением состава дренажных растворов в течении 10 лет.

Сопоставление КП и НП (рис. 5.1) позволяет оценить состав стоков на будущий период по величинам кислотопродуцирующего и нейтрализующего потенциалов (КП/НП). Черная линия на диаграмме соответствует равенству КП=НП и нейтральным значениям pH водных вытяжек из этого вещества, то есть образующаяся кислота будет нейтрализовываться растворением имеющихся карбонатов. Скорее всего, первые годы существования хранилищ отходов в области равенства (КП=НП) могут быть сравнительно безопасны, но с истощением буферной емкости по этому показателю процесс пойдет в сторону подкисления среды, а,

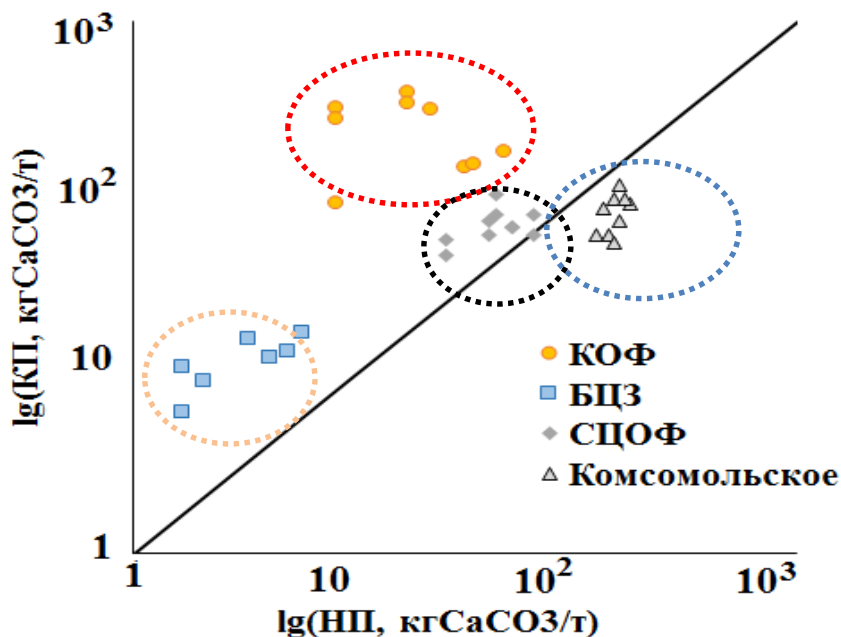


Рис. 5.1. Соотношение кислотопродуцирующего и нейтрализующего потенциалов в веществе исследуемых техногенных объектов

следовательно, и увеличения концентраций металлов в них. Примером таких отходов может служить вещество СЦОФ (отходов Салаирской свинцово-цинковой обогатительной фабрики). А поскольку это отходы переработки руд из Харитоновского карьера, то мы можем частично экстраполировать прогноз на дренажные воды Харитоновских озер, значения рН в котором на данный момент равны 4.5 - 5.0. Воды заполняют карьер с выходами рудных тел, в которых относительно высокое содержание сульфидной серы (0.34 моля на кг вещества) уравнивается 0.15 моль/кг карбонатного углерода

Область диаграммы выше линии эквивалентности соответствует отходам с высокой кислотопродуцирующей способностью, ниже – с преобладанием нейтрализующего потенциала.

Красная область на диаграмме соответствует веществу с высокими КП и низкими КН, при взаимодействии с водой образуются кислые стоки с высокими содержаниями металлов. К ним относятся отходы Карабашской обогатительной фабрики (КОФ). И судя по высокому содержанию сульфидной серы (1.1 моль/кг), такие отходы будут долгое время доокисляться и продуцировать кислые высокоминерализованные растворы.

Оранжевая область соответствует веществу с низким КП и практически нулевым НП. Например, клинкеры Беловского цинкового завода, в которых сульфидная сера окислена до сульфатной ($S_{\text{сульфид}} = 0.16$ моль/кг, $S_{\text{общая}} = 0.48$ моль/кг), а нейтрализующие агенты отсутствуют. При взаимодействии с водой сразу же образуются кислые стоки с высокими концентрациями металлов. В таких случаях можно рекомендовать рассмотрение хранилища как потенциального вторичного источника полезных компонентов, т.к. оно содержит металлы в легкоизвлекаемой форме. Но со временем произойдет вымывание сульфата и металлов, кислотность стоков и содержания элементов начнет падать. Уже на сегодняшний день рН Беловских растворов (рН = 4.0-4.5) выше рН Карабашского дренажа (рН = 2.5-3.0).

Синяя область соответствует веществу, в котором при невысоких концентрациях сульфидов достаточное содержание карбонатных минералов способно сдерживать кислотообразование. Из наших объектов примером такого хвостохранилища является Комсомольский гидроотвал. При взаимодействии отходов с водой будут продуцироваться нейтральные и слабощелочные растворы, но опасность таких растворов может заключаться в том, что подобный уровень рН увеличивает подвижность анионогенных элементов. 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 рН = 8.0 – 8.5.

Таким образом, определение параметров КП - НП позволяет предварительно классифицировать техногенные объекты по потенциальной опасности и прогнозировать токсичность связанных с ними техногенных растворов.

5.2. Химический состав воды техногенных водоемов

5.2.1 Комсомольский гидроотвал

Поверхностная вода Комсомольского хвостохранилища по данным 1997- 2014 гг. относится к кальций-магниевому типу, сульфатному классу. Формула Курлова отражает техногенную специфику поверхностной воды Комсомольского гидроотвала:

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

При невысокой минерализации и субщелочных рН растворы содержат высокие концентрации сульфата. Процентное соотношение катионов близко к природным значениям.

Значения рН воды в пространстве водоема и с годами колеблется в узких пределах 8.1 ± 0.2 , это связано с постоянством технологического процесса. Уровень концентраций основных ионов в растворе выше фоновых значений (Таб.5.1), поскольку мы имеем дело с техногенными и более минерализованными водами. Повышенное содержание натрия объясняется особенностью производственного процесса.

Таблица 5.1.

Основной ионный состав воды в Комсомольском гидроотвале, мг/л

Объект	рН	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻
Комсомольский гидроотвал *	8.02	72	16	18	3.3	230	54	7.6	17	2.1
Фоновый водоем **	6.5-8	37	6.7	5.6	1.0	25	140	10	Н.о.	Н.о.

Примечания: * - здесь и далее указаны средние значения для n=15 2006 г., ** - здесь в качестве фонового водоема выбрано Гавриловское водохранилище, расположенное на территории Гурьевского района в 5 км от г. Салаира

Содержание металлов в поверхностных водах не превышают ПДК и близки к фоновым значениям (рис. 5.2).

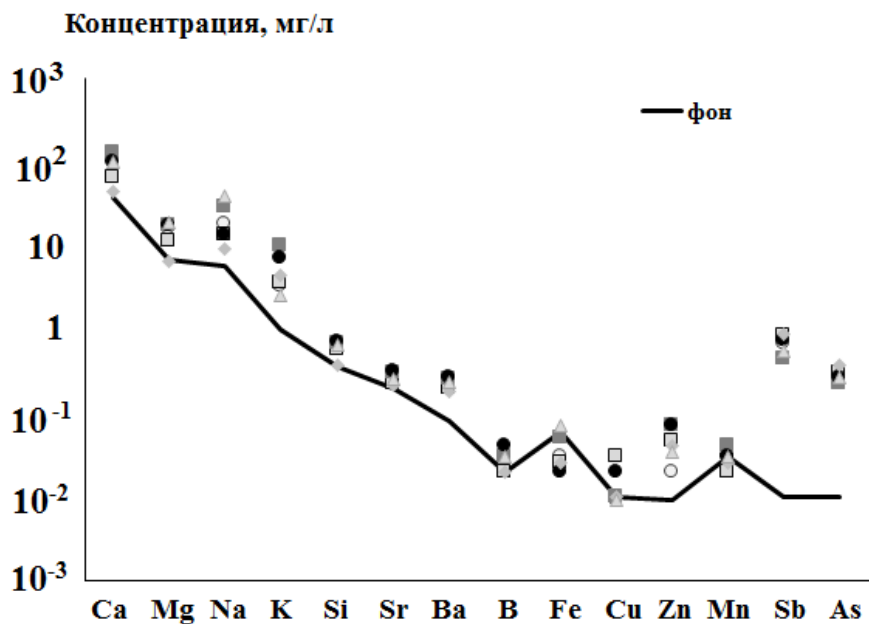


Рис. 5.2. Концентрация химических элементов в водах Комсомольского гидроотвала, мг/л

Наибольшее превышение над фоновыми и предельно-допустимыми значениями характерны для сурьмы и мышьяка. Их содержание примерно одинаково во всех пробах одного года и равно в среднем 0.29 мг/л As и 0.68 мг/л Sb (табл.5.2). Потому интересна тенденция в изменении концентраций именно этих металлоидов.

Таблица 5.2.

Элементный состав воды Комсомольского гидроотвала, мкг/л

Объект	Si	Sr	Ba	B	Mn	Fe	Zn	Ti	Cu	As	Sb
Комсом. гидроотв.	640	260	230	30	30	30	80	10	9	290	680
Фоновый водоем	360	200	80	20	<30	60	9	<10	10	<10	<10
ПДК*	Н.д.	1000	700	500	100	300	1000	100	1000	10	5
Класс опасности*	Н.д.	2	2	2	3	3	3	3	3	1	2

Примечания: *- здесь и далее указаны предельно допустимые концентрации и классы опасности химических элементов для водных объектов хозяйственного и бытового водопользования, ГН 2.1.5.1315-03

В 1996-1997 гг. содержание сурьмы было на порядок выше содержания мышьяка и составляло 3.6-4.0 мг/л, но в 2005 значение уменьшилось до 0.83 мг/л, а в 2006 году до 0.68 мг/л. То есть имеет место тенденция выведения сурьмы из растворов. Возможно это связано с большим сродством элемента с природными материалами. Концентрация мышьяка растет с годами, но меняется меньшими темпами: 0.2 мг/л в 1996 году и 0.32 мг/л в 2014. То есть имеет место

медленное накопление мышьяка в растворе, в то время, как после 1999 года после остановки производства содержание сурьмы в растворе упало на порядок (Таб. 5.3)

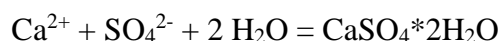
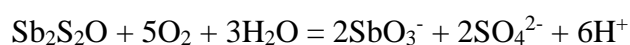
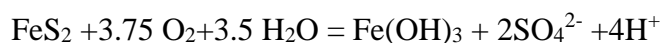
Таблица 5.3.

**Изменение концентраций мышьяка и сурьмы мкг/л в поверхностных водах
гидроотвала Комсомольского хвостохранилища**

Элемент	1996*	1997*	1998**	1999**	2005	2006	2014
As	200	120	180	140	300	290	320
Sb	3600	4000	11000	4800	830	360	500

*Прим. *- данные Бортникова С.Б. и др., 2006; **- данные Лазарева Е.В., 2003.*

Разрушение слабых циан-комплексов (за исключением комплексов Fe) в озере происходит только благодаря природным окисляющим агентам. К сожалению, полной трансформации в малотоксичные и нетоксичные компоненты (такие как CNO^- , CO_2) не происходит. Окисление минералов и переотложение металлов при взаимодействии воды гидроотвала и хвостов может быть показано реакциями:



Существенным фактором осаждения соединений мышьяка является их сорбция на гидроксидах железа (Deng, T., 2014). Поведение сурьмы подобно мышьяку, но она интенсивно сорбируется в еще более кислых растворах при $\text{pH} \leq 5$, потому большая часть этих металлоидов остается в слабощелочных растворах.

Результаты расчеты насыщенности воды Комсомольского гидроотвала по отношению к различным минеральным фазам, показали, что из техногенного раствора возможно образование арсената бария, барита, из железосодержащих минералов возможно осаждение ферригидрита, гётита, гематита, магнетита и $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_3$. Среди химических форм нахождения металлов преобладают аква-ионы для Zn и Mn 50-70%, гидроксокомплексы для Cu^{2+} (91%) и Fe^{3+} (до 100%). Доля сульфатных комплексов Zn и Mn не превышает 12%. Мышьяк большей частью (90%) находится в форме HAsO_4^{2-} и 10% H_2AsO_4^- . Сурьма в растворе находится в форме SbO_3^- .

5.2.2. Харитоновские карьерные озера

Воды карьерных озер характеризуются слабокислыми значениями pH, окислительной обстановкой (+0.5+0.7 В, рис. 4.1) и общей минерализацией до 1 г/л. Среди макро-катионов преобладают Ca и Mg, среди анионов – SO_4^{2-} (табл. 5.4). В озере так же определяется гидрокарбонат-ион. Концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} и SO_4^{2-} существенно превышают фоновые показатели практически во всех водоемах, Na^+ и K^+ – на уровне фоновых.

Таблица 5.4

Основной ионный состав воды карьерного озера, мг/л

Компонент	ХКО	Фон	ПДК
Ca^{2+}	75	37	н.д.
Mg^{2+}	22	6.7	50
K^+	2.5	1.0	н.д.
Na^+	2.4	5.6	200
SO_4^{2-}	340	25	500
Cl^-	2.9	10	350
HCO_3^-	37	140	н д.

По классификации Алекина (1970) исследуемые воды относятся к сульфатному классу, кальций-магниевому типу, что отражено в формулах Курлова:



Так же формула Курлова отражает техногенную специфику этих вод, цинк и алюминий входят в макрокомпонентный ряд.

Микроэлементный состав воды Харитоновских карьерных озер представлен группой элементов, переходящих в раствор в результате выщелачивания из вмещающих пород (Al, Si, Sr, Ba, B, Li), рудными компонентами (Zn, Fe, Mn, Cu, Pb) и примесями (Cd, Ni, Co). Доминирующие элементы среди породообразующих – Al и Si, среди рудных – Zn, Mn, Cu, Fe (табл.5.5).

Суммарные концентрации микроэлементов в карьерном озере порядка 10 мг/л. Концентрации Zn достигают уровня содержаний макрокомпонентов, а элементов- Cu, Pb, Fe, Mn – уровня породообразующих элементов (Sr, Ba, B) (рис. 5.3). В слабокислой обстановке концентрации многих микроэлементов выше фонового уровня, что, вероятно, связано с выщелачиванием элементов из карьерных стенок. Повышенные содержания Zn, Cu, Cd объясняются высоким содержанием соответствующих минералов в стенках карьера.

Микроэлементный состав воды карьерного озера, мг/л

Элемент	ХКО	Фон	ПДК	Класс опасности
pH	5.0	8.0	6.5-8.5	н.д.
Al	0.9	<0.10	0.20	3
Si	2.6	0.36	н.д.	н д.
Zn	4.5	0.009	1.0	3
Fe	0.26	0.060	0.30	3
Mn	0.92	<0.003	0.10	3
Cu	0.60	0.010	1.0	3
Pb	0.16	<0.10	0.010	2
Cd	0.030	<0.005	0.0010	2
Ni	0.020	<0.007	0.020	2
Co	0.006	<0.005	0.10	2

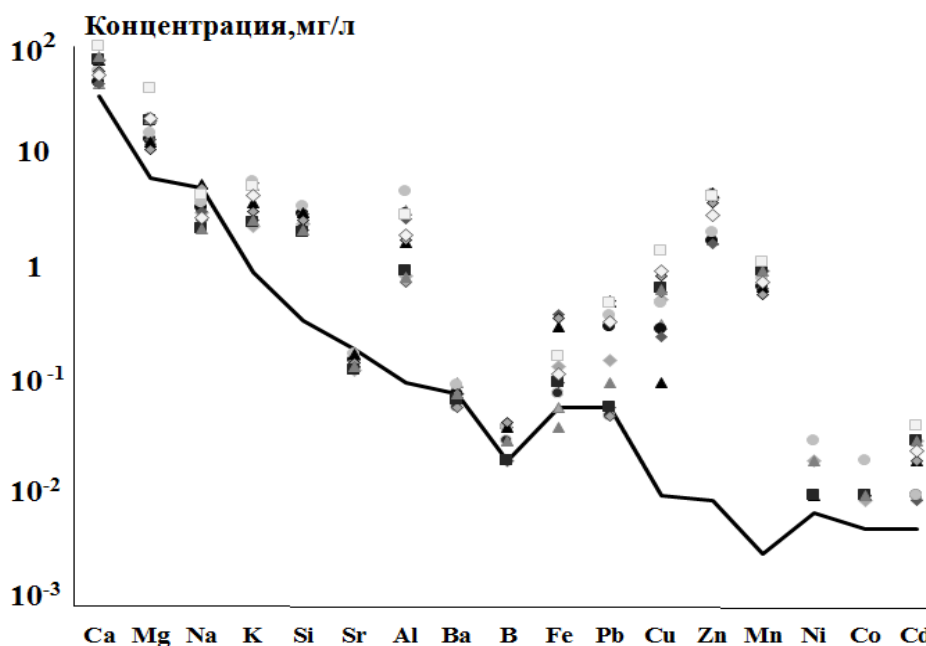


Рис. 5.3. Концентрации химических элементов в воде Харитоновских карьерных озер

Концентрации нескольких микроэлементов превышают ПДК (рис.5.4), причем аномалии в микроэлементном составе в несколько раз более выражены, чем в макрокомпонентном. Обращают на себя внимание высокие концентрации Cd, Pb, Mn, Zn, Al элементов 2-3 классов опасности, превышающие ПДК в 2-50 раз (Рис. 5.4). Поведение таких элементов, как Fe, Al и Mn можно объяснить изменениями pH в растворе: сначала оседают гидроксиды железа (при $\text{pH} \geq 3$), потому в водах железо не превышает ПДК; потом при $\text{pH} \geq 4.0$ начинается осаждение алюминия

в виде гидроксидов, но при данных $\text{pH}=4.5-5.0$, он не выпадает весь в осадок; а для осаждения гидроксидов марганца в озере не достаточно высокий уровень кислотного потенциала, потому имеет место значительное превышение по марганцу.

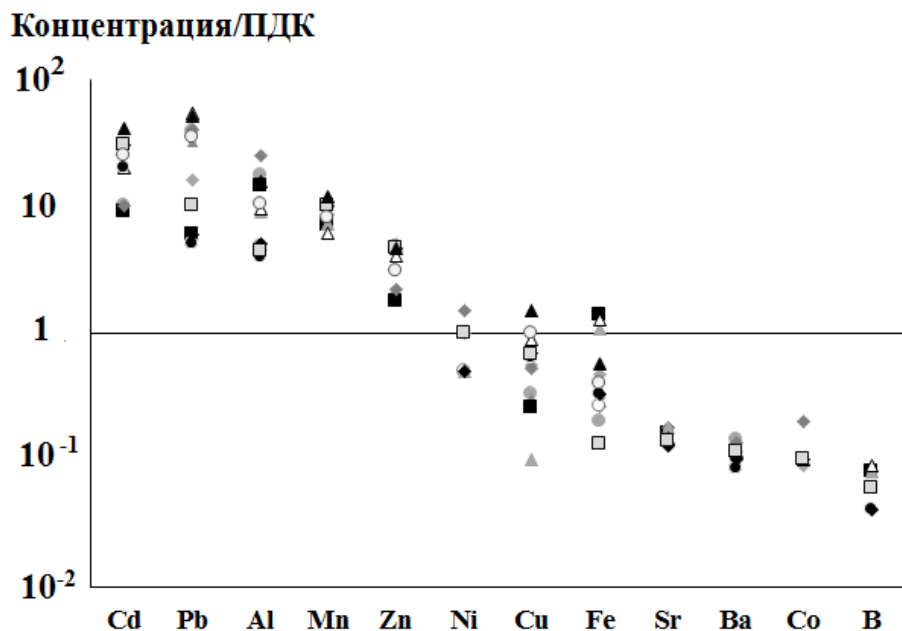


Рис. 5.4. Превышение ПДК различных элементов в воде Харитоновских карьерных озер

Химические формы нахождения элементов в растворе были определены по данным термодинамического моделирования при помощи программного комплекса WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991). Рассматривались основные химические формы элементов (акватированные ионы, сульфатные, гидрокарбонатные, карбонатные, оксидные и гидроксидные комплексы) в воде слабокислого карьерного озера. pH 5.0).

В слабокислых Харитоновских озерах распределение сульфатных и аква-ионных форм элементов отражена в следующем рисунке. Большая доля (около 60%) Al находится в сульфатных комплексах типа AlHSO_4^{2+} , AlSO_4^+ , $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$, 20% в виде аква-иона и 20% гидроксо-соединений AlOH^{2+} и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Ионы Fe^{2+} составляют 72 % от общего количества железа, доля сульфатных комплексов двухвалентного и трехвалентного железа типа $\text{FeSO}_{4\text{aq}}$, FeHSO_4^+ , FeHSO_4^{2+} , FeSO_4^+ составляет 16 %, оставшиеся 12% занимают гидроксо- и карбонатные формы ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeHCO_3^+ , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{aq}}$). При данных pH основной формой металлов Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Mn в растворе являются аква-ионы (50-80%), 15-35% составляют сульфатные комплексы типа $\text{MeSO}_{4\text{aq}}$, $\text{Me}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, также появляются гидрокарбонатные комплексы - MeHCO_3^+ , $\text{MeCO}_{3\text{aq}}$ (рис. 5.5).

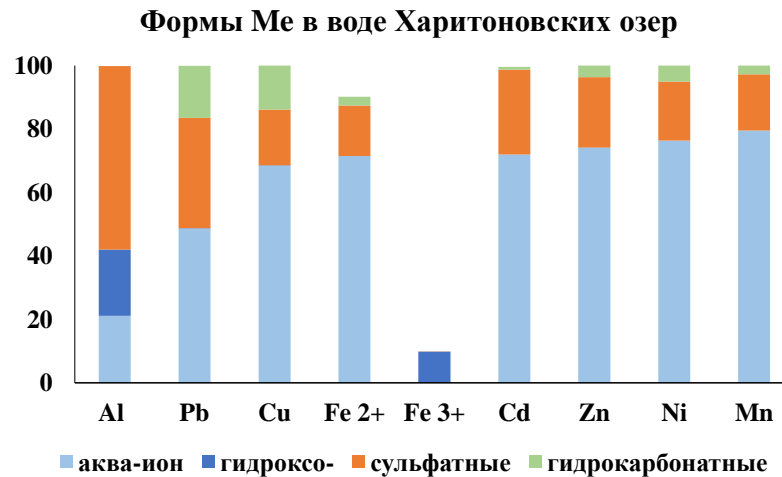


Рис. 5.5. Химические формы нахождения элементов в воде Харитоновских карьерных озер

Определение источников питания Харитоновских карьерных озер проводилось на основании данных об изотопном составе водорода и кислорода в пробах воды, взятых на разных глубинах (0 – 3 м) в 2013 году.

Изотопный состав водорода и кислорода в трех исследованных карьерных озерах Харитоновские укладываются в узкий диапазон значений: δD : от -91 до -99‰ и $\delta^{18}O$: от -10.6 до -12.2 ‰. Небольшой разброс значений изотопного состава обоих элементов указывает на единый источник питания и схожую эволюцию трех исследованных озер. В качестве фоновых значений изотопного состава H и O поверхностных водоемов данного региона были определены соответствующие значения δD и $\delta^{18}O$ в пробах воды Гавриловского водохранилища и реки Талмовая (точки ГАВД и Т соответственно, см. рис. 5.6). Как показано на рисунке 5.6 точки ГАВД ($\delta D=-109$ ‰; $\delta^{18}O=-14,3$ ‰) и Т ($\delta D=-116$ ‰; $\delta^{18}O=-16,0$ ‰) лежат на прямой, соответствующей глобальной линии метеорных вод. В метеорных водах наблюдается корреляция в распределении изотопов H и O, которая в большинстве случаев укладывается на прямую, соответствующую уравнению $\delta D=8\delta^{18}O +5$ (Хефс, 1983; Тейлор, 1977). Значения δD и $\delta^{18}O$ воды из трех карьерных озер немного отклонены от линии метеорных вод (группа точек справа от линии ЛМВ на рис. 5.6) и характеризуют более тяжелый изотопный состав водорода и кислорода, что указывает на заметное участие процесса испарения в гидрологическом цикле изучаемых озер. Близость полученных изотопных данных к линии метеорных вод указывает на то, что источником питания являются поверхностные стоки.

Сравнение изотопного состава водорода и кислорода в пробах воды, отобранных с поверхности и на глубине (3м) озера Харитоновское-3 показало заметное различие в изотопных значениях. Значения δD и $\delta^{18}O$ для проб воды с глубины (точка X-3 на рис. 5.6) обогащены тяжелым изотопом водорода и легким изотопом кислорода и равны -85,8‰ и -14,1‰

соответственно, по сравнению со значениями, характеризующими изотопный состав поверхностной воды, $\delta D = -98,0\text{‰}$ и $\delta^{18}O = -10,8\text{‰}$. Для проб, отобранных на глубине также зафиксирован изотопный состав растворенного неорганического углерода $\delta^{13}C = -12,5\text{‰}$ (высокий уровень сигнала), тогда как для поверхностных проб не удалось зафиксировать достаточный для изотопного анализа углерода сигнал. Кроме того, пробы с глубины отличаются более низким значением водородного показателя ($pH = 3.3$). Изотопный состав растворенного неорганического углерода в водных пробах Гавриловского водохранилища, принятого за фоновые для исследуемого района, составил $-8,4\text{‰}$. Различие в изотопном составе Н и О по глубине в большом Харитоновском озере, различие изотопного состава углерода между карьерным озером и принятым фоновым значением Гавриловского водохранилища указывает на стратификацию исследуемого озера, а также возможное присутствие дополнительного источника питания озера с наибольшим влиянием на глубине.

Поскольку питание озер происходит главным образом за счет атмосферных осадков и снеготалых вод, и огромную роль в изменении геохимического состава играет испарение, то для понимания процессов и установления зависимостей необходимо рассмотрение климатических условий Кемеровской области.

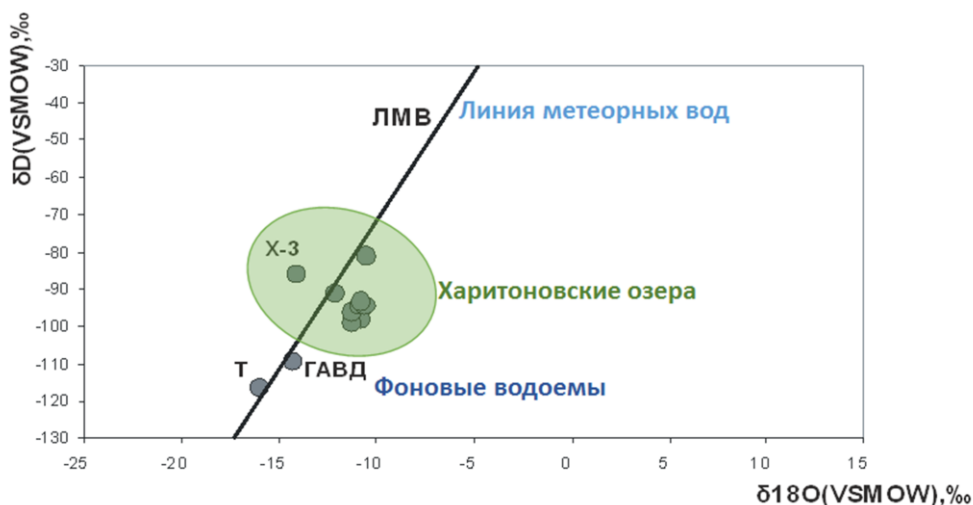


Рис. 5.6. Зависимость значений δD от значений $\delta^{18}O$ в исследуемых водоемах (Харитоновские карьерные озера, Река Талмовая, Гавриловское водохранилище). ЛМВ – линия метеорных вод. Точки: ГАВД – значения δD и $\delta^{18}O$ в пробах воды Гавриловского водохранилища, Т - значения δD и $\delta^{18}O$ в пробах воды реки Талмовая, Х-3 - значения δD и $\delta^{18}O$ в пробах воды, отобранных с глубины озера Харитоновское -3.

Временная динамика концентраций основных ионов и микроэлементного состава Харитоновских карьерных озер и её связь с климатическими условиями была рассмотрена на основании данных опробования озер в 2006 – 2013 гг. (табл. 5.6).

Таблица 5.6.

Изменение концентраций основных ионов и микроэлементов в водах карьерных озер Харитоновской группы с годами, мг/л

Компонент	Год				Фон	ПДК*
	2006 г	2007 г	2012 г	2013 г		
pH	5.0	4.5	4.4	4.3	6.5-8	н.д.
Ca ²⁺	75	64	100	56	37	н.д.
Mg ²⁺	22	18	42	23	6.7	50
K ⁺	2.5	4.2	5.6	4.7	1.0	н.д.
Na ⁺	2.4	3.6	4.7	3.0	5.6	200
SO ₄ ²⁻	340	330	430	210	25	500
Cl ⁻	2.9	2.4	2.7	1.7	10	350
HCO ₃ ⁻	37	32	27	30	140	н.д.
Al	0.90	2.2	3.1	2.1	<0.10	0.20
Cu	0.65	1.0	1.5	1.0	0.010	1.0
Fe	0.26	0.17	0.17	0.12	0.060	0.30
Mn	0.92	0.94	1.2	0.8	<0.003	0.10
Zn	4.5	3.5	4.6	3.1	0.009	1.0
Pb	0.16	0.34	0.52	0.35	<0.10	0.010
Cd	0.030	0.019	0.041	0.025	<0.005	0.001

* - здесь и далее указана предельно допустимая концентрация химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, ПДК для сульфат-иона указана для солей серной кислоты в пересчете на SO₄²⁻ (ГН 2.1.5.1315-03, 2003); н.д. – нет данных.

Результаты выявили уменьшение значений pH в водах Харитоновских озер с годами и увеличением концентраций сульфат-иона, что может быть объяснено усилением окислительных процессов сульфидных минералов. Концентрации гидрокарбонат-иона снижаются, происходит растворение образованных гидроксидов алюминия, освобождаются сорбированные на них ионы других металлов, ускоряется процесс выщелачивания Cu, Pb. Концентрация железа с годами

снижается, так как pH остается достаточно высоким для образования гидроксидов Fe (III) и выпадения их в осадок.

Четко прослеживается корреляция в изменении концентраций макрокомпонентов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и Zn^{2+} , как макро-иона) с количеством зимних осадков и/или средней температурой лета (табл. 5.7).

Таблица 5.7.

Коэффициенты корреляции между концентрациями микро- и макрокомпонентного состава растворов и условиями окружающей среды

	Ca	Mg	K	Na	SO ₄	Cl	HCO ₃	Al	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd
t	0.7	0.6	0.6	0.9	0.8	0,4	-0.6	0.7	0.8	-0.1	0.9	0.1	0.7	0.4
Осадки	-0.9	-1.0	-0.4	-0.6	-0.7	-0.7	0.4	-0.4	-0.6	-0.2	-0.8	-0.9	-0.5	-1.0
pH	0.09	-0.3	-0.3	-0.2	0.2	0.5	0.9	-0.8	-0.7	1.0	-0.1	0.4	-0.8	0.02

Процессы испарения и разбавления сезонными осадками так же вносят вклад в изменение концентраций Al, Cu, Mn, Pb и Cd. Для некоторых ионов металлов сильна корреляция только с климатическими условиями (Zn, Cd) (рис. 5.7), но концентрации некоторых элементов имеют сложную зависимость, как от pH раствора, так и от количества осадков и испарительных процессов (Al, Cu, Pb).

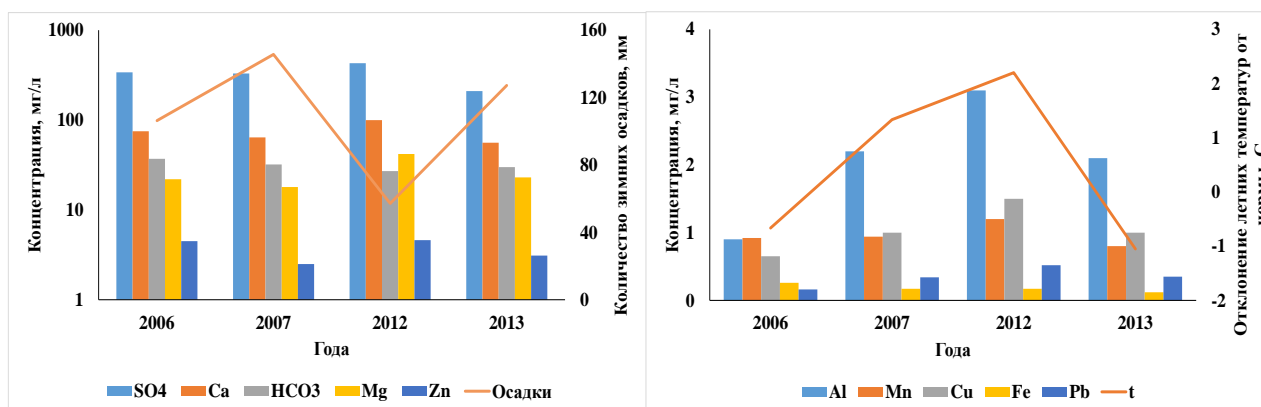


Рис. 5.7. Корреляция изменения концентраций макро- и микрокомпонентов в воде Харитоновских озер с количеством зимних осадков и отклонением от нормы летних температур

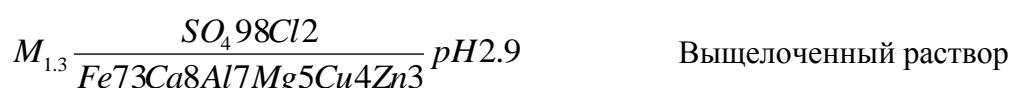
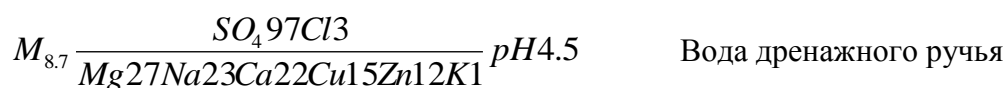
Сильнее всего зависимость концентрации компонентов в Харитоновских озерах от условий окружающей среды прослеживается в года с резкой сменой погод, например, 2012 и 2013 года. За месяцы формирования снежного покрова 2011- 2012 годах выпало всего 57 % от нормы осадков, последующее лето 2012 было рекордно жарким (в июне был побит температурный рекорд за десять лет), осенью отобранные пробы показали нам высокие концентрации сульфатов, кальция, магния, а также микроэлементов в техногенной системе. Зима 2012-2013 года была

сильно снежной, выпало – 127 % нормы осадков, а летом 2013 года температура воздуха была ниже нормы, что привело к увеличению объемов озер и уменьшению концентраций катионов и анионов. Наблюдалось уменьшение общей минерализации с 0.6 г/л до 0.3 г/л, анализ данных показал, что это произошло фактически из-за разбавления сезонными осадками.

5.2.3 Геохимический состав Беловского пруда-отстойника и модельного раствора

Основной ионный состав и общие характеристики Беловского пруда-отстойника.

Вода пруда-отстойника, собирающего дренажные растворы из-под насыпного отвала, принадлежит к сульфатному классу и относится к типу высокоминерализованных металлов – содержащих растворов. Приготовленный из отходов выщелачиванием раствор тоже имеет свою техногенную специфику. Формула Курлова демонстрирует различия данных растворов и чисто техногенное происхождение, когда металлы (Zn, Cu, Fe, Al) играют значимую роль в макро-ионном составе:



Очевидна разница в составе данных техногенных вод. Приготовленный из вещества отходов модельный раствор имеет более кислые pH, но значительно меньшую минерализацию. В катионном составе такого раствора преобладают ионы железа, выходят на уровень основных ионов так же Al, Cu, Zn, на уровне с Ca и Mg. В воде пруда-отстойника медь и цинк тоже проявляют себя, но они стоят в ряду после стандартных для природных вод ионов магния и кальция. В анионном составе оба раствора схожи: основное количество представлено сульфат-ионом с небольшой долей хлоридов (табл. 5.8).

Таблица 5.8.

Основной ионный состав дренажных вод и раствора выщелоченного из вещества отходов Беловского цинкового завода, мг/л

Раствор	pH	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe _{общ}	Мин., г/л
Дренажный	4.5	6 000	170	630	520	380	65	500	380	0.17	8.7
Выщелоченный	2.9	930	15	0.9	31	12	0.1	23	21	280	1.3
Фоновый	6.5- 8.0	25	10	5.6	37	6.7	1.0	0.01	0.009	0.06	0.2
ПДК	н.д.	500	350	200	350	500	н.д.	1.0	0.20	0.30	н.д.

Результаты анализов выявили коренное отличие между модельным и дренажным растворами. Свежий раствор выщелоченный из отходов БЦЗ содержит больше, чем меди и цинка, количества железа. В дренажных водах представлена обратная ситуация: очень высокие концентрации меди и цинка при практически полном отсутствии железа. Такое поведение Fe объясняется разницей в значениях pH.

В дренажных водах пруда-отстойника обнаружен широкий спектр химических элементов разных классов опасности в концентрациях значительно превышающих фоновые и предельно-допустимые значения (табл. 5.9).

Таблица 5.9.

Элементный состав вод пруда-отстойника и раствора выщелоченного из вещества отходов Беловского цинкового завода, мг/л

Раствор	Si	Sr	Ba	Al	Ni	Pb	Co	Cd	Be
Дренажный	24	2.1	0.07	8.6	5.3	1.2	4.8	6.8	0.0010
Выщелоченный	0.89	0.06	0.02	13	0.07	0.1	0.03	0.030	0.0010
Фоновый	0.36	0.2	0.08	<0.10	<0.007	<0.010	<0.005	<0.003	<0.0005
ПДК	н.д.	1.0	0.70	0.20	0.020	0.010	0.10	0.001	0.0002
Класс опасности	н.д.	2	2	3	2	2	2	2	1

Концентрации всего ряда определяемых элементов выше фонового уровня, что ожидаемо при такой высокой минерализации техногенного раствора. Суммарные концентрации микроэлементов в дренаже порядка 1 г/л. В воде пруда концентрации Cu и Zn находятся на уровне макрокомпонентов. Элементы- Ni, Cd, Co в дренаже достигают уровня породообразующих элементов (Si, Al). Модельный раствор по содержанию макроэлементов близок к фоновому водоему, но металлы (Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Co) выделяются из ряда, их суммарная концентрация составляет более 300 мг/л. В модельном растворе количества Fe превышают суммарное содержание Ca, Mg, K, Na. Соотношение концентраций металлов в модельном растворе аналогично таковому в дренаже, за исключением железа (рис. 5.8).

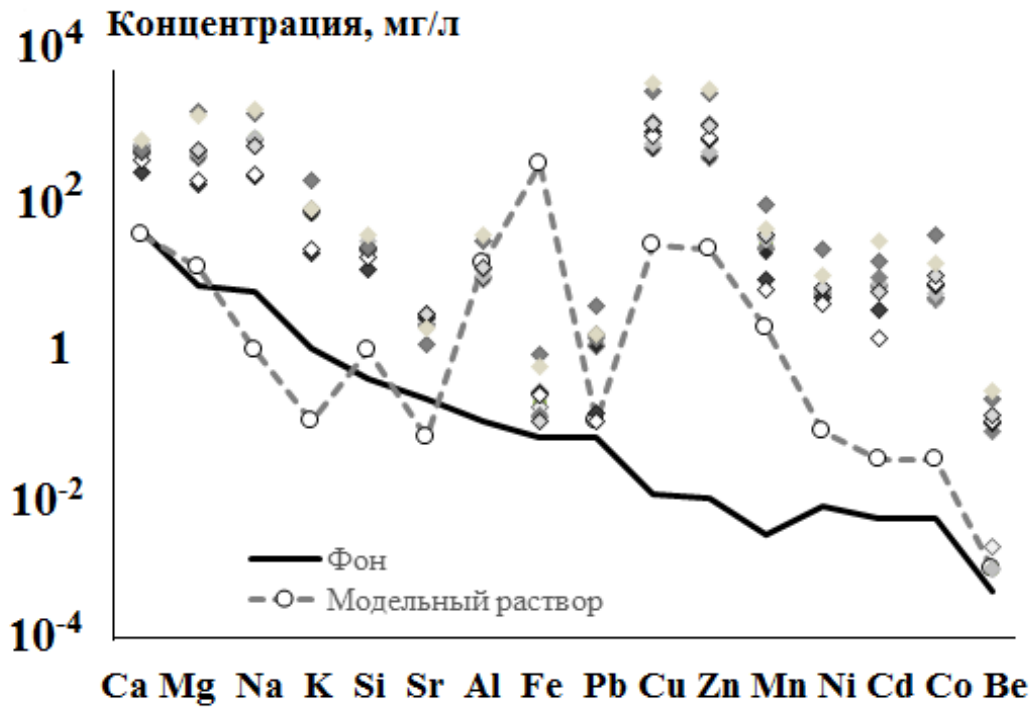


Рис. 5.8. Концентрации химических элементов в воде Беловского пруда-отстойника и модельного раствора, полученного выщелачиванием из отходов БЦЗ

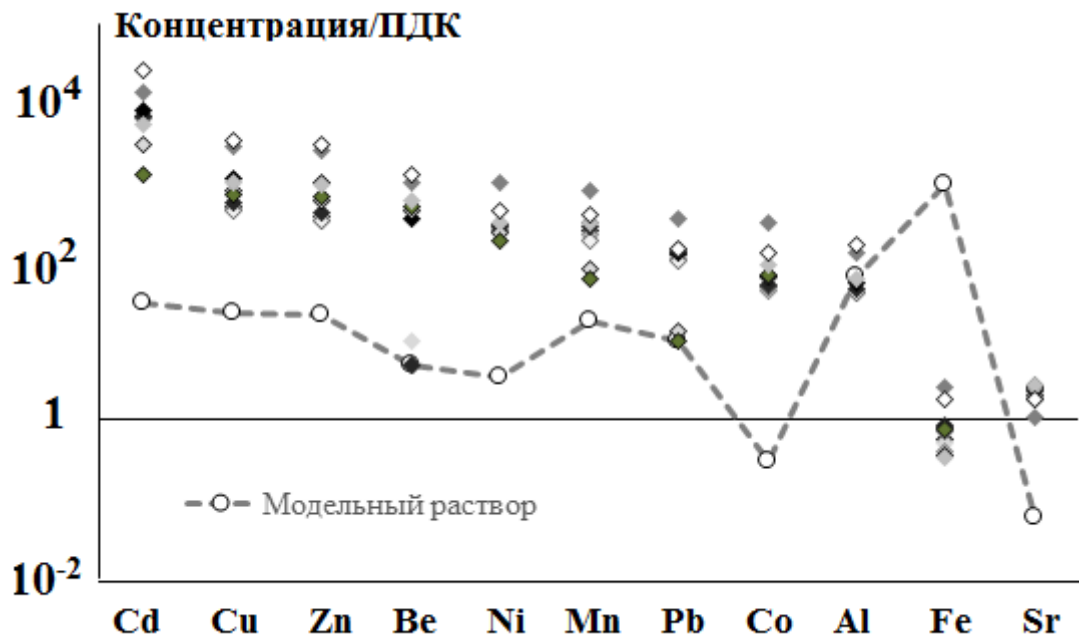


Рис. 5.9. Превышение предельно-допустимых концентраций элементов в воде Беловского пруда-отстойника и модельного раствора, полученного

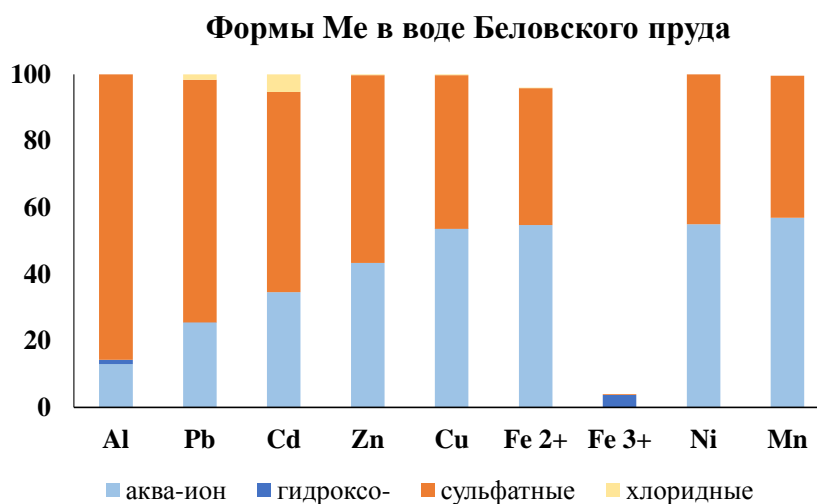
Вещество отходов Беловского цинкового завода содержит большие остаточные концентрации металлов (табл. 2.1), около 10 % металлов находятся в водорастворимых формах (Юркевич, 2004), что приводит к высоким значениям концентраций элементов в воде пруда-отстойника и модельного раствора.

В воде пруда-отстойника концентрации широкого ряда химических элементов превышают предельно допустимые концентрации: Cd, Cu, Zn, Be, Ni, Mn, Pb, Co, Al (Рис. 5.9.). Особое внимание привлекают к себе элементы 1 и 2 классов опасности: Be, Cd, Ni, Pb и Co, содержания которых превышают ПДК в тысячи и десятки тысяч раз. Высокие концентрации металлов в дренажных стоках достигают уровня таковых в производственных растворах, потому при нейтрализации данных техногенных вод целесообразно извлечение полезных компонентов, например, Cu и Zn (Bortnikova, ..., Saeva; 2011).

В модельном растворе концентрации почти всех металлов (Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Pb) превышают предельно допустимые в 4-30 раз, кроме железа, которое превосходит ПДК 1000 раз.

По данным термодинамического моделирования для ряда металлов (Pb, Cd, Zn, Cu, Mn, Ni) характерно пребывание в форме аква-иона Me^{2+} от 26 до 57%. Оставшиеся проценты металла пребывают в сульфатных формах: от 40 до 60 % в $MeSO_4(aq)$ для Cd, Zn, Ni, Cu, Mn, Pb; также у Zn, Pb, Cd появляется сульфатная форма $Me(SO_4)_2^{2-}$ в количествах 12-18%. У металлов степенью окисления +3 (Al, Fe) доля аква-форм 13 и 55%, соответственно, остальное составляют сульфатные формы ($MeSO_4^+$ и $Me(SO_4)_2^-$), а для железа еще характерны гидроксо-комплексы: $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$ (рис. 5.10).

Из раствора пруда-отстойника могут отлагаться: $AlOHSO_4$ урбанит, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ гипс, $CaSO_4$ ангидрит, гидроксиды железа и вторичные соединения металлов: $PbSO_4$ англезит,



$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ халькантит, $CuFeO_2$ купроферрит, близок к насыщению раствор по отношению к сульфатам цинка.

Изменение состава дренажных вод Беловского Цинкового завода со временем

С 2000 до 2011 г. происходило существенное изменение в состоянии отвала (процессы горения в нем прекратились), температура дренажных потоков снизилась, несколько менялся их состав (табл. 5.10).

Изменение значений рН и макро-компонентного состава дренажных вод, мг/л

Компонент	Год, месяц							Фон	ПДК
	2000 июнь *	2005 июнь	2006 июнь	2008 февраль	2008 июнь	2009 август	2011 июнь		
рН	4.4	5.8	4.5	3.3	4.6	3.5	3.6	6.5-8	н.д.
SO ₄ ²⁻ , г/л	4.2	1.7	6.0	20	15	27	30	25	н.д.
Cl ⁻	190	120	170	170	160	100	80	10	50
Na ⁺	450	210	630	920	510	1700	1800	5.6	200
Ca ²⁺	440	250	520	280	320	550	650	37	350
Mg ²⁺	130	110	380	700	430	1500	1600	6.7	500
K ⁺	51	21	65	120	70	200	250	1.0	н.д.
Zn ²⁺	540	150	380	1700	2800	4100	4500	0.009	0.20
Cu ²⁺	270	150	500	3000	4100	6000	6300	0.01	1.0
Fe _{общ}	3	0.18	0.17	15	0.11	7.8	10	0.03	н.д.
Минерализация, г/л	6.3	2.7	8.7	27	24	42	45	0.2	н.д.

Примечание: * по данным (Бортникова и др. 2006); н.д. – нет данных.

В 2000 г. растворы, собирающиеся в обводную канаву, а после в пруд-отстойник, были теплыми (30 – 45 °С), а среда - слабокислой (в среднем рН около 4.4) с высокими концентрациями сульфат-иона (до 4.2 г/л), цинка и меди (табл. 5.10). Содержание цинка превышает содержание меди в 2 раза. Но затем процесс горения отвала прекратился, окисление вещества замедлилось. И в 2005 г. Среда дренажных растворов стала нейтральной (рН = 5.8), существенно снизились содержания сульфатов (до 1.7 г/л), цинка (в 5 раз), меди (более, чем в 2 раза) и железа (на порядок, табл. 4.10). Через год летом 2006 года мы обнаружили тенденцию к снижению уровня рН до 4.5 и увеличению концентрации Cu и Zn, только теперь в растворе содержание меди превышало содержание цинка в 1.5 раза. Горение отвалов возобновилось. В 2008 г., когда опробование происходило в зимнее время, минерализация растворов оказалась более высокой, чем в растворах летнего периода, что объясняется вымерзанием воды (ведь на поверхности водоемов образовывалась толща льда) и концентрированием оставшегося раствора: содержания сульфат-ионов возросли в 8-10 раз, основных катионов (Mg, Na, K) - в 4 – 6 раз. Еще больший рост

концентраций обнаружился у металлов Fe (на 2 порядка), Zn, Cu (почти на порядок). С данного опробования концентрации меди и цинка стали значительно превосходить концентрации катионов Na, Ca, Mg, K. Но пробы лета 2008 продемонстрировали нам, что при разбавлении весенними и летними осадками в обводной канаве только рН нормализовался (до 4.6 единиц) и концентрации макро-ионов (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) немного снизилась, содержания меди и цинка же продолжали расти и составили, соответственно, 3.0 и 1.7 г/л. Дальнейшее опробование пруда показывает нам, что происходит плавное увеличение концентраций макрокомпонентов в 2-3 раза, а металлов - в 1.5 раза (рис. 5.11).

Поведение железа в ходе наблюдения за объектом может быть объяснено изменением рН, каждое снижение сопровождалось скачком концентрации Fe в растворе. Ежегодный рост концентраций Cu и Zn связан с высоким остаточным содержанием водорастворимых форм металлов в веществе отходов. Атмосферные осадки, дренажные отходы, вымывают элементы, но при данных значениях рН химически невозможно полное осаждение из раствора в донные осадки, а природные компоненты (биота и почвы) не способны регенерировать антропогенную нагрузку такого уровня.

Анализ данных показал, что нет закономерностей изменения концентраций компонентов с климатическими условиями. Поскольку из-за большого количества складированных отходов любое поступление осадков и испарительные процессы приводят только к росту концентрации металлов в дренажном растворе обводной канавы и пруда-отстойника.

Микроэлементный состав воды Беловского пруда-отстойника

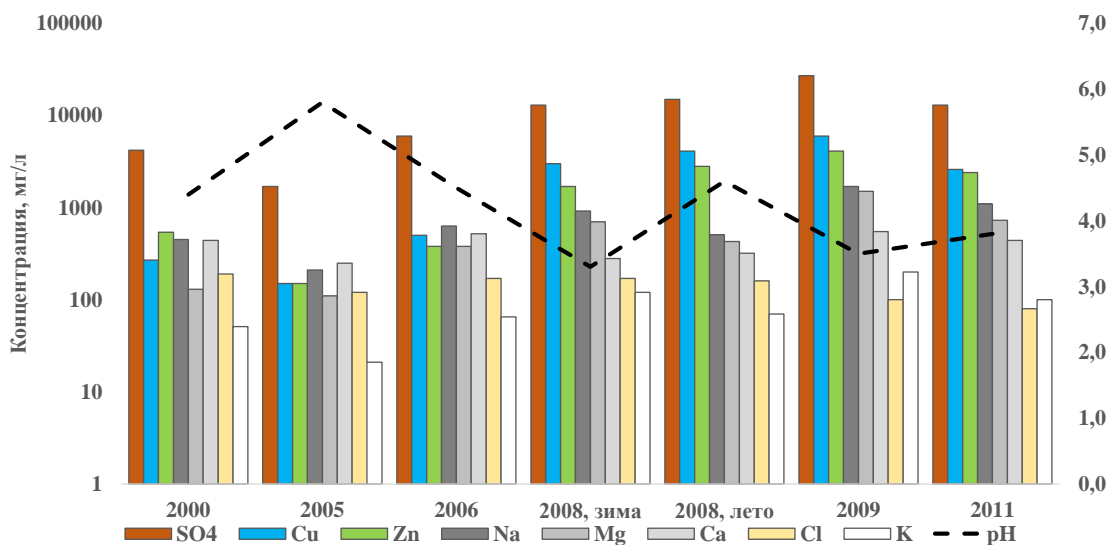


Рис. 5.11. Изменение концентраций макрокомпонентов в воде пруда-отстойника Беловского цинкового завода с годами

Концентрации металлов Al, Mn, Cd, Co, Ni, Pb в растворе обводной дренажной канавы в 2005 г. варьируют от 1.0 до 4.6 мг/л, что значительно превышает фоновые и предельно-допустимые значения (табл. 5.11, рис. 5.12).

Таблица 5.11.

Содержания некоторых элементов в дренажных растворах, мг/л

Элемент	Год, месяц					Фон	ПДК
	2005 июнь	2006 июнь	2008 февраль	2008 июнь	2009 август		
Al	2.5	8.6	200	7.5	330	н.о.	0.2
Mn	4.6	24	83	31	130	0.006	0.1
Cd	1.5	6.8	9.2	8.4	н.д.	0.020	0.001
Co	1.0	4.8	18	8.6	31	н.о.	0.1
Ni	1.2	5.3	21	6.0	36	0.096	0.02
Pb	н.д.	1.2	3.0	1.3	6.1	0.009	0.01
Be	н.д.	0.001	0.013	0.005	0.033	н.о.	0.0002

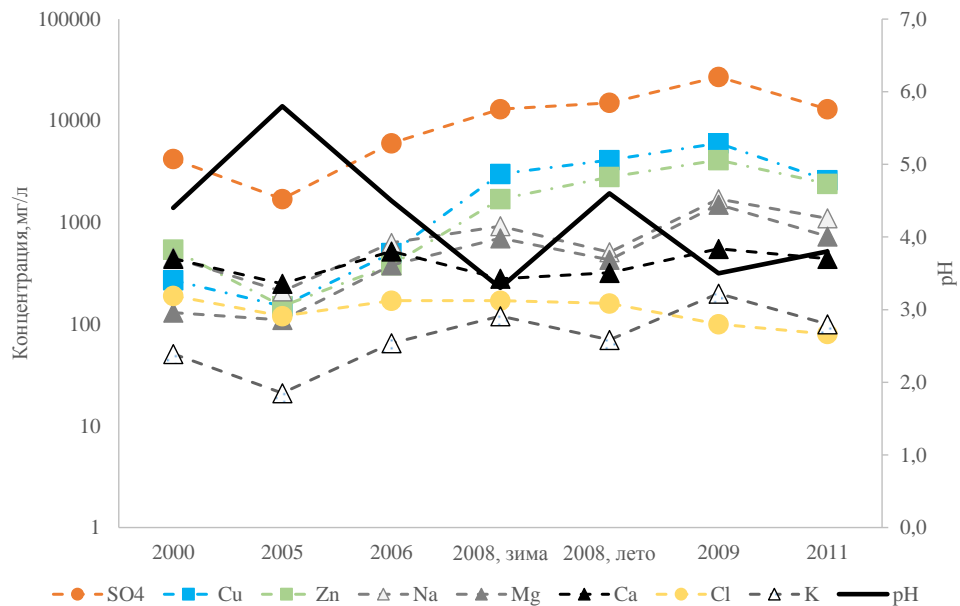


Рис. 5.12. Изменение концентраций некоторых микроэлементов в воде пруда-отстойника Беловского цинкового завода с годами

С 2005 года концентрации микроэлементов в воде пруда-отстойника растут, поскольку в 2006 году возобновилось горение отвала, усилились окислительные процессы происходящие в нем. Все эти реакции позволяют с легкостью вымывать атмосферным осадкам растворимые формы микроэлементов из отходов, и в 2006 году впервые был обнаружен Be- элемент первого класса опасности в воде дренажа. В микроэлементном составе более выражено отличие между

зимними и летними пробами 2008 года, то есть зимнее вымерзание концентрирует Al, Mn, Co, Ni, Pb, Be в 3-25 раз. За 6 лет содержание алюминия увеличилось в 130 раз, марганца, кадмия, кобальта, никеля, бериллия – в 20-30 раз, свинца – в 5 раз (табл. 5.11, рис. 5.12). Особо важно отметить, что элементы 1-го и 2-го классов опасности (Cd, Pb и Be) содержатся в растворе в экстремально высоких концентрациях и продолжают расти.

5.2.4 Геохимический состав вод реки Сак-Елга

Дренажный поток с мест складирования отходов Карабашской обогатительной фабрики характеризуется кислой реакцией среды (pH=2.2), повышенной минерализацией, и по своему основному ионному составу относится к сульфатному классу, магний-кальциевому типу. Техногенная специфика данного раствора такова, что содержание железа выходит на уровень макро-катиона – кальция, что и отражает формула Курлова:

$$M_{10.5} \frac{SO_4 100}{Mg 62 Ca 19 Fe 18 Mn 1} pH 2.2 \quad \text{Вода дренажного потока}$$

Для фонового водоема (река Миасс) характерен гидрокарбонатный кальций-магниевый тип минерализации, а общее содержание солей составляет 350 мг/л, что ниже, чем в техногенном ручье, в 30 раз (Таб. 5.12).

Таблица 5.12.

Основной ионный состав дренажных вод отвала Карабашской обогатительной фабрики, мг/л

Раствор	pH	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe _{общ}	Na ⁺	K ⁺	Мин., г/л
Дренажный	2.2	8100	отс.	9	1200	620	530	13	2.2	10.5
Фоновый	6.5-8.0	52	170	15	12	60	0.16	5.6	1.9	0.35
ПДК	н.д.	500	н.д.	350	500	350	0.30	200	н.д.	н.д.

Концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Co в дренажном потоке превышают предельно допустимые значения для водоемов (рис. 5.13). Содержание сульфат - ионов больше, чем предельно допустимое в водоеме в 16 раз

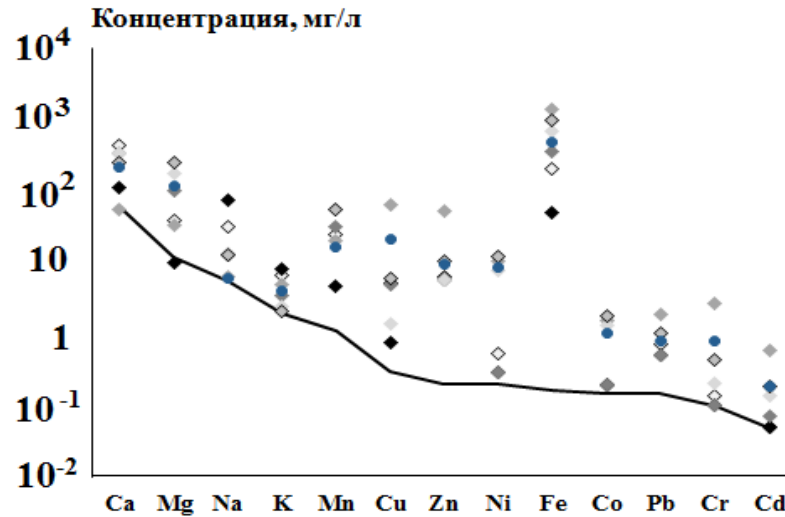


Рис. 5.13. Превышение концентраций элементов в водах реки Сак-Елга над ПДК

В кислых растворах реки металлы (Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Mn) находятся в аква-ионной форме Me^{2+} 28-60%, оставшаяся часть 40-60% составляют сульфатные соединения $MeSO_{4aq}$, у Pb, Zn, Cd 13-18% $Me(SO_4)_2^{2-}$. У Fe присутствует 3% $FeHSO_4^+$ (рис. 5.14).

В 2012 году отработана методология геохимического опробования хвостохранилищ с

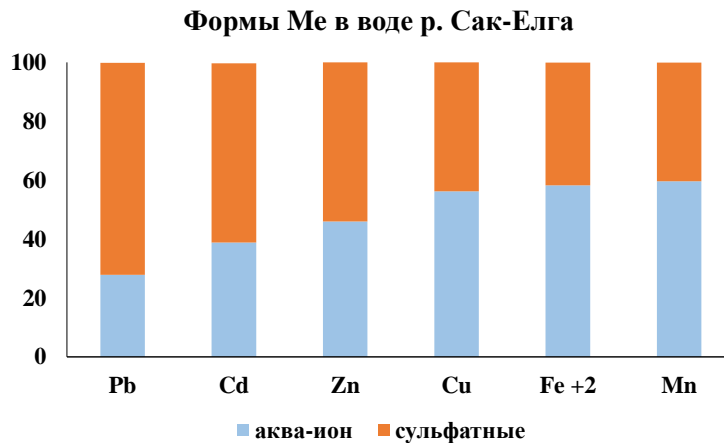


Рис. 5.14. Химические формы нахождения металлов в воде реки Сак-Елга.

учётom данных электроразведки, выделены наиболее интересные площадки для детальных исследований геоэлектрической зональности вещества. Метод электротомографии позволил выявить геоэлектрическую зональность пиритных песков в долине реки Сак-Елга, пути миграции высокоминерализованных поровых растворов высокой проводимости и общую площадь пиритовых песков в долине реки (рис. 5.15).

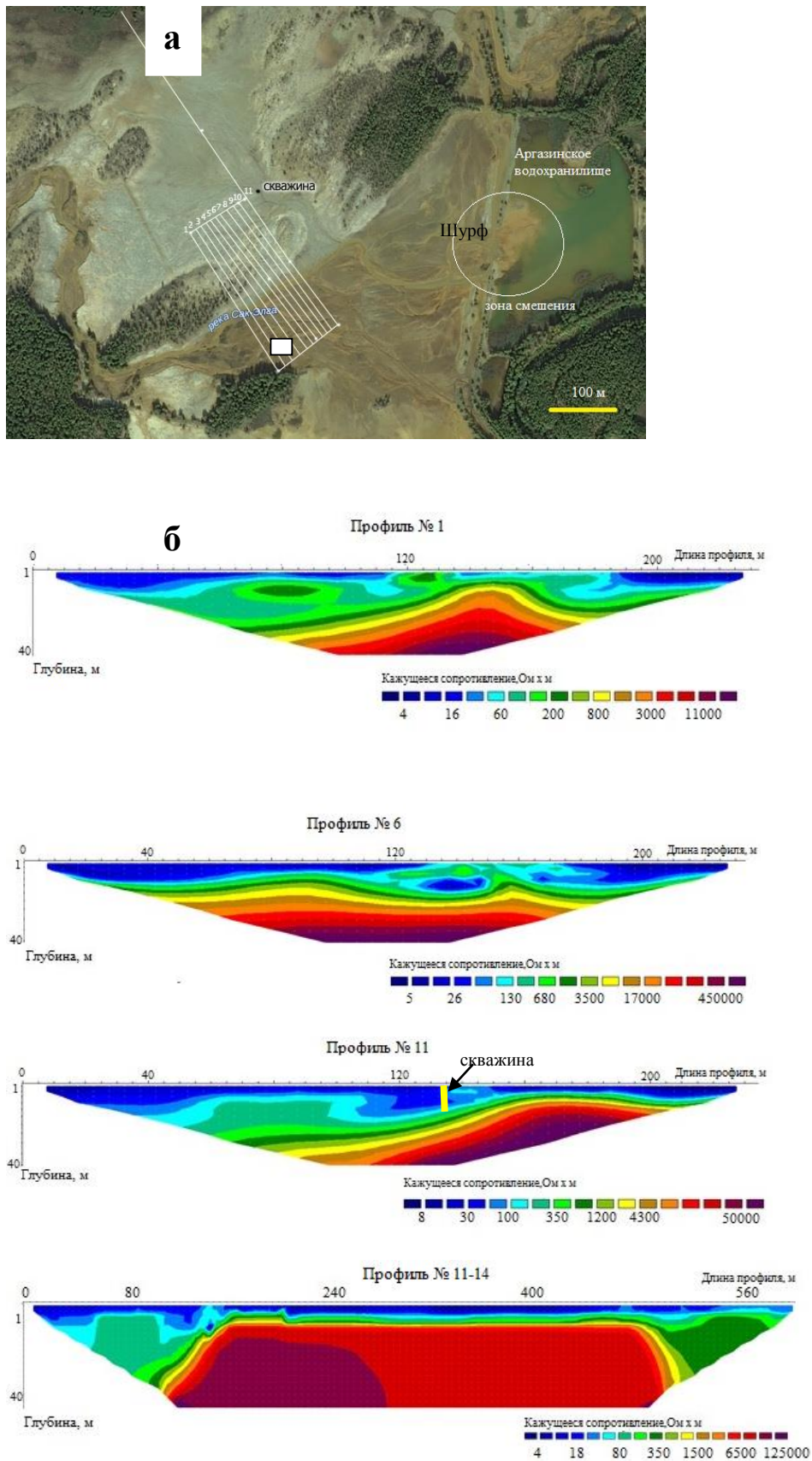


Рис. 5.15. Площадка на хвостохранилище «Пиритовые пески» в долине р. Сак-Елга и расположение скважины на профиле № 11 (а), геоэлектрические разрезы (б)

Низкое сопротивление до 10 Ом·м характерно для всей верхней части песков вплоть до 15-20 метров, как это видно на вертикальных разрезах, что соответствует горизонту грунтовых вод. Профиль № 6 на отметке около 120 м отображает просачивание поровых растворов по глубине. Можно сделать вывод, что токсичные высокоминерализованные растворы проникают не только в грунтовые, но и в речные воды и, как следствие, – в Аргазинское водохранилище (рис. 5.15). Геоэлектрический разрез по профилю № 11-14 с наложением друг на друга полукоды даёт представление о простирации пиритных песков в долине р. Сак-Елга: около русла реки (отметки 0-100 м) глубина залегания высокопроводящих грунтов около 40 м, вероятно, за счет просачивания высокоминерализованных поровых растворов, по мере удаления от русла слой высокопроводящих песков становится тоньше (около 1 м), ниже располагаются коренные породы (хлоритовые сланцы) меньшей проводимости, но простирается слой низкоомных пиритовых песков на всю длину профиля вплоть до отметки 590 м. Применение средств электроразведки позволяет оценить объем пиритовых песков на исследованной площадке 130 x 590 м около 467 м³. Зная концентрации металлов и других элементов в веществе отходов, можно оценить их запасы в хвостохранилище (Yurkevich, Saeva, Karin; 2015).

Сопоставление геоэлектрического разреза и данных о составе грунтовых вод свидетельствует о том, что проводящим зонам на глубинах 10-15 метров соответствуют высокоминерализованные грунтовые воды с высокими концентрациями металлов и сульфат-ионов, увеличивающихся вглубь (рис. 5.16). Концентрации сульфат-иона составляют 15 г/л, что в 3 раза больше, чем в пробах с пятиметровой отметки. Концентрации Zn, Ni на глубине 15 м на 2 порядка выше, чем на уровне 5 м, Cu, Co, Pb, Cr, Cd – на 1 порядок. Концентрации Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Cr, Cd и сульфат-иона в грунтовых водах значительно превышают ПДК для водных объектов хозяйственно питьевого водопользования (табл. 5.13): от 1-5 раз для Zn, Cu, Cr до 600 раз для Ni.

Совокупность данных электроразведки и геохимического опробования свидетельствуют о распространении высокоминерализованных растворов на глубину около 15 метров, несмотря на то, что мощность самих пиритовых песков составляет порядка 1 м. В результате загрязняются грунтовые воды, концентрации химических элементов в подвижных формах превышают предельно-допустимые в десятки и сотни раз.

Состав грунтовых вод из скважины в долине р. Сак-Елга, мг/л

Шифр пробы	К-4	К-5	К-6	ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
Глубина, м	5	10	15	-
pH	6.2	4.5	4.5	-
Eh, mv	330	400	440	-
γ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	5090	8590	10850	-
УЭС, ом*м	2	1	1	-
HCO_3^-	60	12	12	-
Cl^-	8.9	11	8.9	350
SO_4^{2-}	5300	11000	15000	400
Mg	1000	1800	2500	50
Ca	340	340	250	-
K	3.4	2.4	2.1	-
Na	13	14	13	200
Ni	<0.3	7.8	12	0.02
Zn	<0.2	5.8	10	1
Cu	<0.3	1.4	6.0	1
Co	<0.2	1.3	1.8	0.1
Pb	<0.5	0.82	1.0	0.01
Cr	<0.1	0.21	0.44	0.5(Cr ³⁺) / 0.05(Cr ⁶⁺)
Cd	0.07	0.14	0.19	0.001

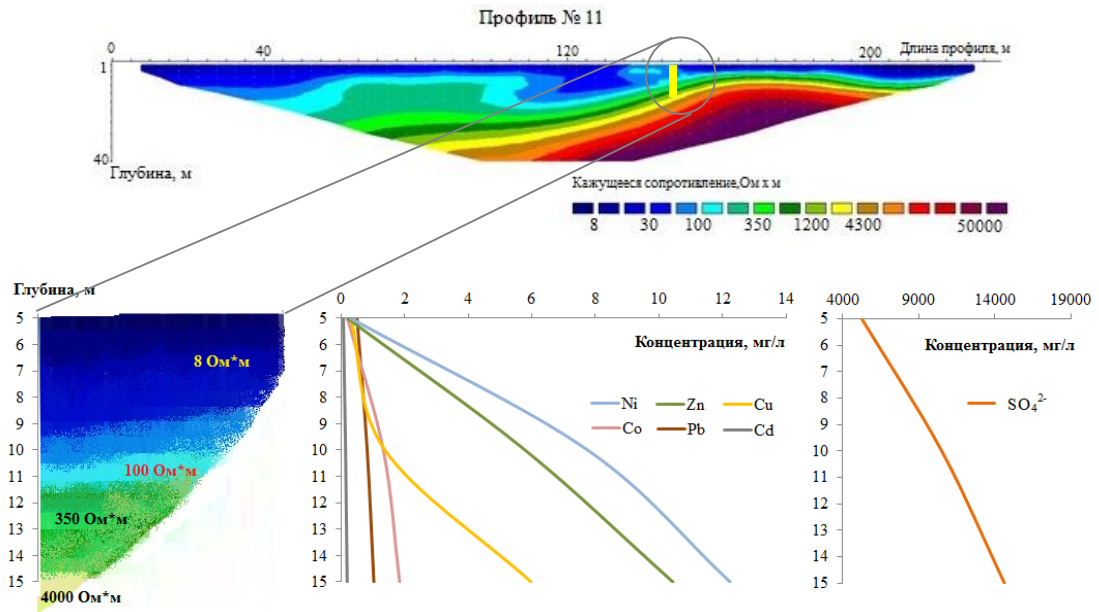


Рис. 5.16. Фрагмент геоэлектрического разреза по профилю № 11 в области бурения скважины и химический состав грунтовых вод

Рассмотрев техногенные водные объекты разных способов формирования можно заключить, что в изменение их физико-химического состава со временем есть закономерности, которые проще проследить в статичных водоемах (карьерное озеро, гидро-отвал), в динамичном водотоке-реке очень большое количество факторов, которые сложно учесть и спрогнозировать.

В кислых и слабокислых водах объектов, где есть возможность доокисления сульфидных рудных тел при истощении карбонатных минералов, происходит падения рН со временем и концентрации элементов, подвижных в кислой среде, растут. Зависимость химического состава от погодных условий прослеживается в статичных водоемах, так как в их питание большой вклад вносят атмосферные осадки. И поскольку, техногенные водные объекты часто характеризуются малой глубиной при больших площадях поверхности, то испарительные процессы тоже играют важную роль при изменении концентраций элементов в растворах.

5.3. Оценка эффективности барьеров из природных материалов

5.3.1 Оценка эффективности почв и донных отложений в осаждении мышьяка и сурьмы в слабощелочных растворах

Эксперимент по взаимодействию слабощелочной воды (рН 8.0) с геохимическими барьерами из почвы и донных отложений продолжался до соотношения вода : порода (В:П) = 17:1. Взаимодействие раствора с почвой приводило к подкислению рН раствора до 7.3 единиц (рис. 5.17), но значение скачкообразно растёт, и эффективность барьера снижается при соотношении В:П = 10. На протяжении всего эксперимента донные отложения только еще больше подщелачивают раствор на несколько десятых единиц.

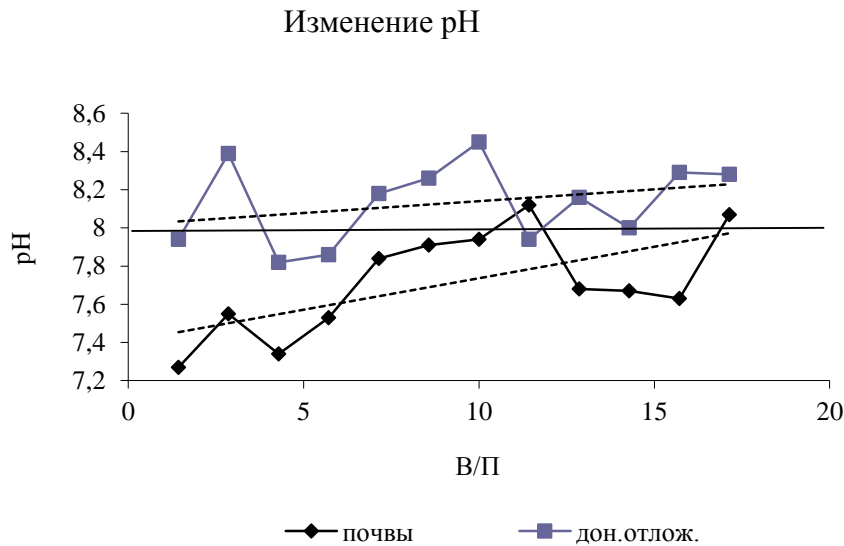


Рис. 5.17. Изменение значений рН фильтрата в ходе эксперимента с водами Комсомольско гидро-отвала

Раствор Комсомольского гидроотвала кроме специфического значения рН содержит высокие концентрации мышьяка и сурьмы. Следующие графики отражают относительную концентрацию элементов (в % от начальной) в пробах фильтрата, который мы отобрали при определённых соотношениях В:П.

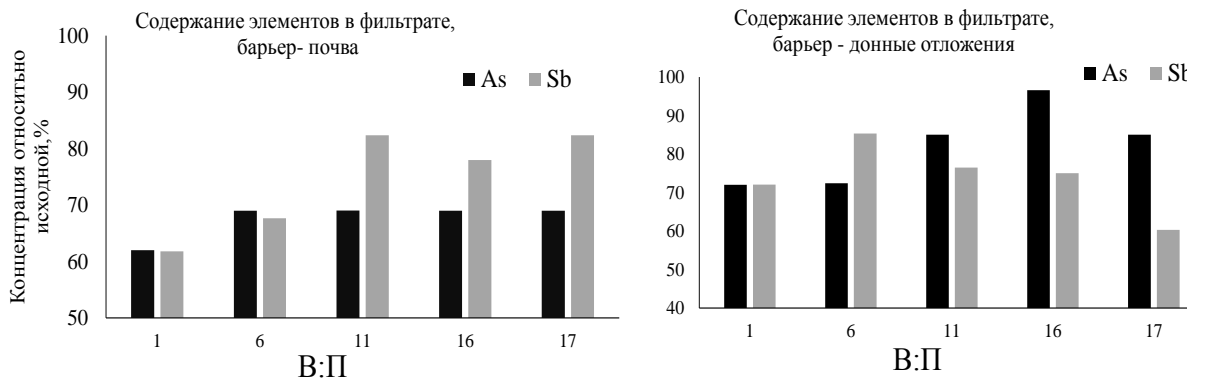


Рис. 5.18. Содержание мышьяка и сурьмы в фильтрате, после прохождения барьеров: почвы и донных отложений

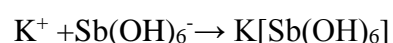
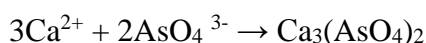
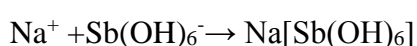
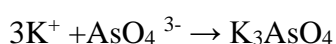
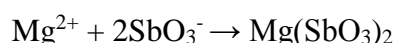
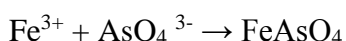
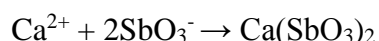
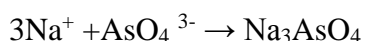
Эффективность почвы, как барьера по отношению к элементам, остается практически одинаковой на протяжении всего эксперимента и составляет в среднем 32 % для мышьяка и 26 % для сурьмы. При соотношении вода : порода = 11 : 1 эффективность барьера немного снижается в отношении сурьмы. Но почва лучше удерживает мышьяк, чем донные отложения (рис. 5.18). В абсолютных концентрациях одна тонна почвенного барьера удерживает 1.6 г As на и 2.9 г Sb. Донные отложения более результативны по отношению к сурьме, их удерживающая способность мышьяка снижается при соотношении В:П = 11:1, эффективность тоже практически постоянна и невысока: As – 18%, Sb – 26%. Рассчитано, что тонна донных отложений может удержать 0.89 г As и 3.1 г Sb. Экспериментально было доказано, что природные материалы лучше выводят из раствора сурьму, чем мышьяк. Это объясняет быстрое снижение концентраций сурьмы в Комсомольском гидроотвале с годами, после остановки производства. Полученные результаты демонстрируют низкую эффективность донных отложений и почв к осаждению мышьяка и сурьмы из техногенных растворов, что указывает на неспособность к полному самоочищению природно-техногенной системы Комсомольского гидроотвала.

Изменение значений pH и концентраций (мг/л) элементов в ходе эксперимента с раствором с Комсомольского гидроотвала и барьером на основе почвы и известняка.

Параметр	материал	Исходное значение	Соотношение вода : порода				
			1	6	11	16	17
pH	почва	8.0	7.3	7.5	8.1	7.6	8.1
	отложения		7.9	8.5	8.2	8.3	8.3
Ca	почва	72	63	63	64	64	66
	отложения		72	74	69	71	81
Na	почва	18	57	20	17	17	18
	отложения		16	18	16	18	19
Mg	почва	16	11	12	13	13	14
	отложения		14	15	15	14	14
K	почва	3.3	5.2	3.2	2.7	3.0	2.8
	отложения		3.4	3.8	3.2	3.2	3.7
Sb	почва	0.68	0.42	0.46	0.56	0.53	0.56
	отложения		0.49	0.58	0.52	0.51	0.41
As	почва	0.29	0.21	0.20	0.23	0.21	0.20
	отложения		0.20	0.21	0.26	0.28	0.25

В ходе эксперимента с донными отложениями в фильтрате увеличивается содержания кальция, что подтверждает растворение кальцита и объясняет увеличение pH. Почвы подкисляют раствор за счет ионного обмена катионов из раствора на H^+ из органических соединений. В ходе эксперимента почвы насыщают фильтрат натрием и калием, а донные отложения в основном кальцием (табл. 5.14).

Поскольку в исходном растворе концентрации железа крайне малы, то процент соосаждения анионогенов с гидроксидами небольшой, и вероятнее всего осаждение на барьерах будет происходить за счет следующих реакций:



5.3.2. Оценка эффективности почвы, донных отложений, известняка, фосфоритов для осаждения Cd, Pb, Al, Mn, Zn, Ni, Cu из слабокислых растворов

Эксперименты по взаимодействию слабокислой воды ($\text{pH} = 5.0$) харитоновских озер с геохимическими барьерами из почвы, донных отложений, фосфоритов и известняка продолжался до соотношения вода : порода ($\text{В} : \text{П}$)= 17 : 1, того момента, когда почвы потеряли свою эффективность в нейтрализации pH . Взаимодействие всех барьеров с водами Харитоновских озер приводило к повышению pH раствора. Как и следовало ожидать, самым эффективным в нейтрализации pH оказался известняк, он растворяется в слабокислых растворах, подщелачивая их. Почвы наименее эффективно из представленных материалов повышают pH раствора за счет растворения небольшого количества карбонатов. Фосфориты и донные отложения оказались близки в нейтрализующей способности. Входящий в состав фосфоритного барьера, апатит при растворении буферизует pH до 7 единиц за счет замены карбоната фосфат-ионом и OH^- , так же в данном материале присутствуют примеси кальцита и доломита, способствующие повышению pH раствора (рис. 5.19).

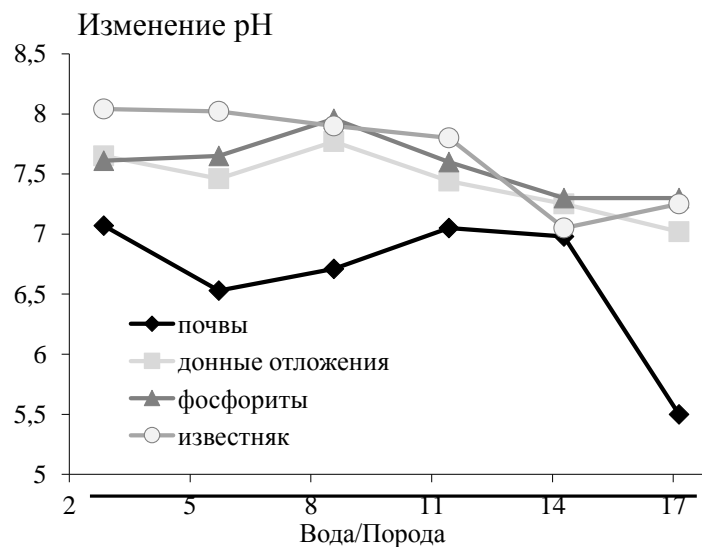


Рис. 5.19. Изменение значений pH фильтрата в ходе эксперимента по взаимодействию воды Харитоновских озер с барьерами

Воды Харитоновских озер кроме слабокислых pH содержат Cd, Pb, Al, Mn, Zn, Ni и Cu в концентрациях превышающих предельно-допустимые и фоновые значения. Следующие графики отражают относительную концентрацию вышеперечисленных элементов (в %, относительно начальной) в пробах фильтрата, который мы отобрали при определённых соотношениях В:П после взаимодействия с барьером.

Несмотря на то, что почвы быстро потеряли свою эффективность в нейтрализации рН раствора, они равномерно действовали на протяжении эксперимента и изъяли из раствора достаточно высокие проценты металлов. В среднем почва вывела из воды Харитоновских озер: 44 % свинца, 54 % марганца, 65 % никеля, 75 % цинка, 83 % кадмия, 89 % меди, 90 % алюминия. В ходе эксперимента значительно варьирует эффективность осаждения цинка и меди, при чем лучшие значения были получены в середине эксперимента при соотношении В:П = 11:1 (рис. 5.20).

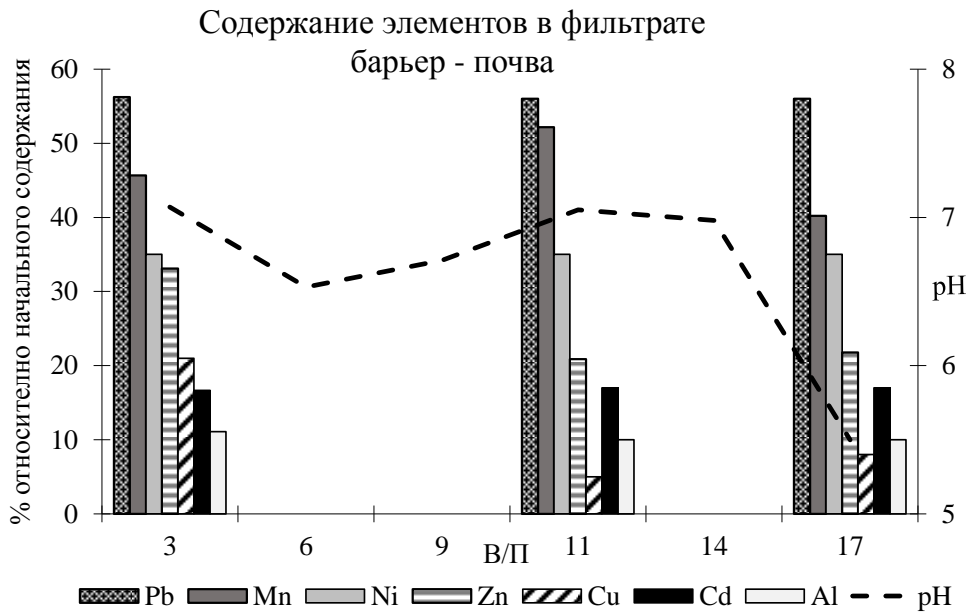


Рис. 5.20. Содержание элементов в воде Харитоновских озер после прохождения барьера-почвы

Донные отложения позволяли поднять уровень рН раствора до 7-8 единиц, в нейтрализации рН равномерно действовали на протяжении всего эксперимента, наблюдалось небольшое снижение эффективности после соотношения В:П = 9:1. В отношении вывода металлов из раствора данный барьер работал неравномерно по отношению ко всем элементам. В раствор с первой порцией фильтрата из барьера вымывался алюминий и марганец. На протяжении всего эксперимента донные отложения отдавали свой марганец. В среднем донные отложения вывели из воды Харитоновских озер: 40% алюминия, 44 % свинца, 46% кадмия, 60 % никеля, 74 % цинка, 86% меди (рис. 5.21).

Фосфориты позволяли поднять уровень рН раствора до 7-8 единиц, в нейтрализации рН равномерно действовали на протяжении всего эксперимента, но наблюдалось небольшое снижение эффективности после соотношения В:П = 9:1. В отношении вывода металлов из раствора данный барьер работал равномерно по отношению ко всем элементам. В среднем

фосфориты вывели из воды Харитоновских озер: 44 % свинца, 62 % никеля, 82% кадмия, 88 % цинка, 90% алюминия и 92% меди. Но удерживая часть марганца в начале эксперимента, в конце барьер отдал обратно Mn в раствор (рис. 5.22).

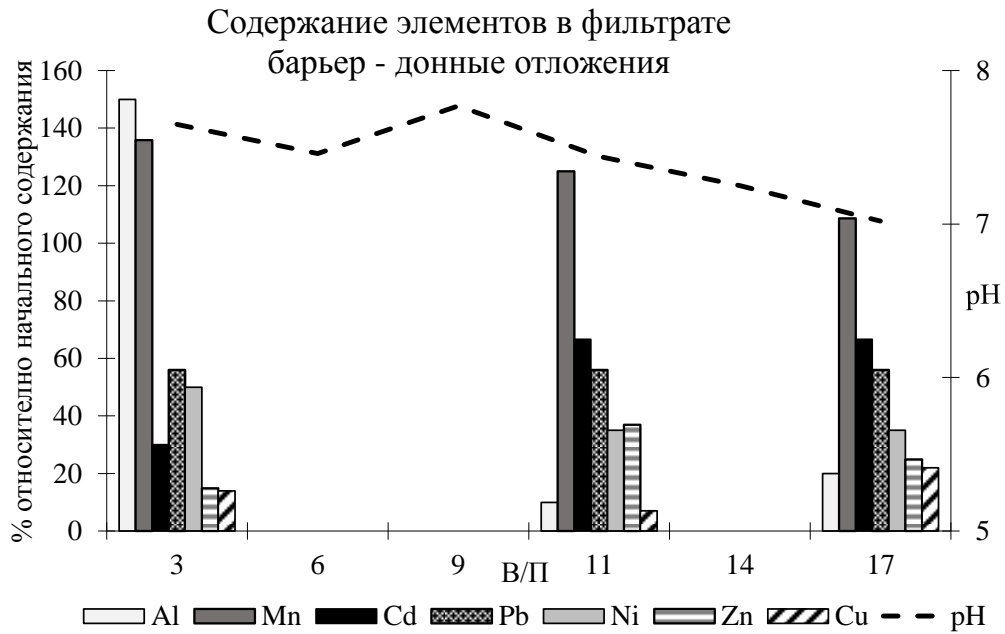


Рис. 5.21. Содержание элементов в воде Харитоновских озер после прохождения барьера-донных отложений

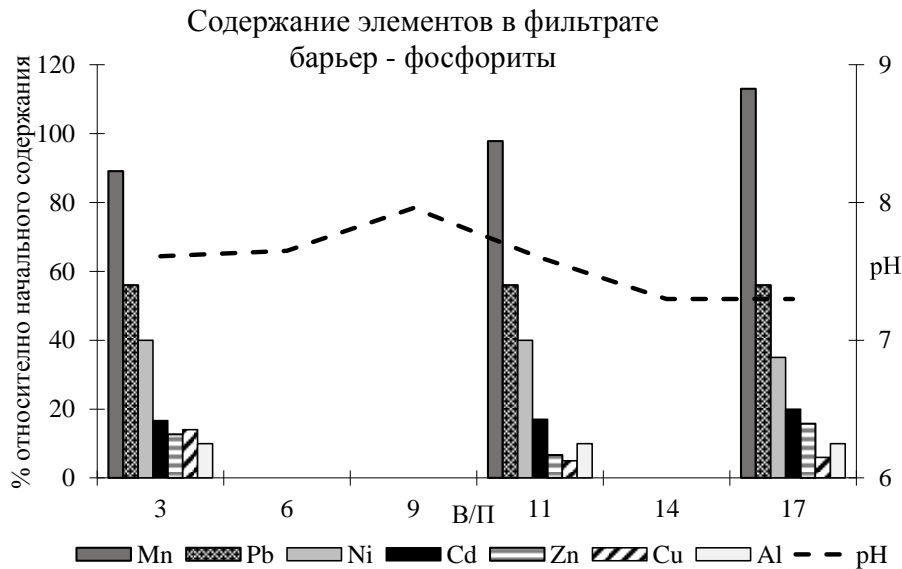


Рис. 5.22. Содержание элементов в воде Харитоновских озер после прохождения барьера-фосфоритов

Несмотря на высокую результативность в нейтрализации рН, известняк не смог поднять его значения выше 8, а также начал терять эффективность при соотношении В:П = 11:1. Барьер равномерно действовали на протяжении эксперимента и изъяс из раствора самые высокие проценты металлов. В среднем известняк вывел из воды Харитоновских озер: 25% марганца, 44 % свинца, 65% никеля, 83 % кадмия, 90 % алюминия, 93 % цинка, 97% меди (Рис. 5.23).

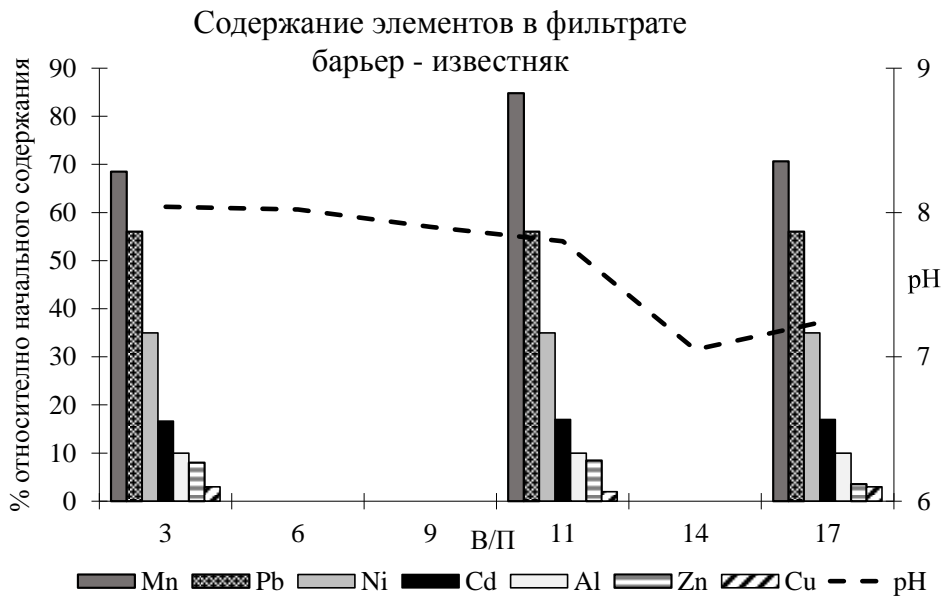


Рис. 5.23. Содержание элементов в воде Харитоновских озер после прохождения барьера-известняка

Сравнение барьеров между собой показывает, что данные материалы очень близки в осаждении металлов из раствора (рис. 5.24). Но можно представить ряд эффективности

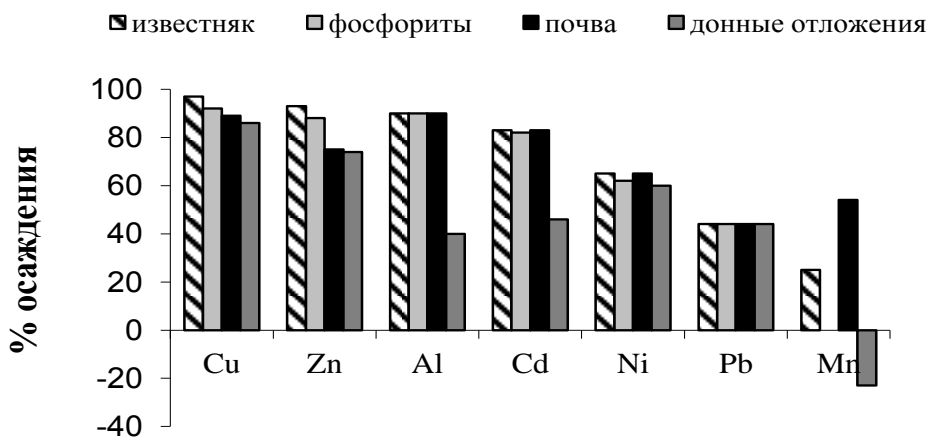


Рис. 5.24. Процент осаждения металлов на барьерах из природных материалов из воды Харитоновских озер

природных материалов следующим образом: известняк, фосфориты, почвы, донные отложения. А также выделить специфику выведения из растворов некоторых элементов.

Предпочтительный ряд осаждения элементов на известняке и фосфоритах: $Cu > Zn = Al > Cd > Ni > Pb > Mn$. Такой ряд схож с порядком осаждения гидроксидов по мере повышения pH раствора ($Fe > Al > Cu > Be > Zn > Pb = Co = Ni > Cd > Mn$), но алюминий стоит не на первом месте, поскольку при достижении pH 7.8 начинается растворение его гидроксидов (см. Приложение). Экспериментально были достигнуты pH достаточно высокие для осаждения гидроксидов Al, Cu и Zn, потому эти элементы хорошо осели практически на всех барьерах. Для полного осаждения Cd, Ni, Pb pH были низкие. Снижение концентраций металлов в данном случае обусловлено осаждением карбонатных, гидроксо-карбонатных, гидроксидных и фосфатных соединений элементов.

Предпочтительный ряд осаждения элементов на почве: $Al > Cu > Cd > Zn > Ni > Mn > Pb$. Почвенный барьер обладает органо-минеральным составом, потому данный ряд будет отчасти сопоставим с известными рядами осаждения элементов на фульфо- и гуминовых соединениях ($Hg = Fe = Pb = Al = Cr = Cu > Cd > Zn > Ni > Co > Mn$ для гуминовых и $Zn > Fe > Mn > Co > Cr = Ni > Mg > Pb > Cu$ для фульвокислот). Сильно отличается эффективность осаждения марганца на барьерах, поскольку полученные в ходе эксперимента pH были недостаточно высоки для осаждения его гидроксидов (pH осаждения 8.8 - 10, см. Приложение), но почвенный барьер имел преимущество за счет входящих в его состав органических соединений, которые способны образовывать устойчивые комплексы с марганцем.

Таблица 5.15.

Осаждение металлов из слабокислых растворов на природных барьерах

Материал барьера	Количество осажденного металла, г/т						
	Zn	Al	Cu	Pb	Cd	Ni	Mn
Известняк	75	15	12	1.5	0.5	0.3	4.1
Фосфориты	70	14	11	1.3	0.4	0.2	0.1
Почва	60	14	10	1.2	0.4	0.2	8.7
Донные отложения	57	6.4	9.5	1.2	0.2	0.1	-

По данным РФА-СИ барьер из известняка может осадить более 108 г/т металлов, фосфориты около 96 г/т, почвы – 94 г/т, донные отложения – 74 г/т (Таблица 5.15). Возможно низкая эффективность донных отложений связана с тем, что ранее из природной среды они уже

аккумулировали более 100 г/т металлов, заняв часть реакционных центров. Предпочтительный ряд осаждения металлов донными отложениями в слабокислой среде: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} = \text{Pb} > \text{Al}$.

Известняк и фосфориты эффективно очищают растворы со слабокислыми рН и концентрацией металлов около 10 мг/л. Потому можно рекомендовать данные природные материалы для создания экранирующего барьера на пути распространения растворов, содержащих Cd, Pb, Al, Mn, Zn, Ni, Cu.

5.3.3. Оценка эффективности почвы, донных отложений, известняка, фосфоритов в осаждении Cd, Cu, Zn, Al в кислых растворах с высоким содержанием железа

Эксперименты по взаимодействию кислого модельного раствора (рН = 2.9), приготовленного из вещества отходов Беловского цинкового завода водной вытяжкой, с геохимическими барьерами из почвы, донных отложений, фосфоритов и известняка продолжался до соотношения вода:порода (В:П) = 11:1, того момента, когда известняк потерял свою эффективность в нейтрализации рН. Взаимодействие всех барьеров с модельным раствором приводило к повышению рН раствора. Самым эффективным в нейтрализации оказался известняк, он растворяется в кислых растворах, подщелачивая их до рН = 6.7. Остальные природные материалы менее эффективно повышают рН раствора, всего до значений 4.5 за счет растворения небольшого количества примесных карбонатов (Рис. 5.25).

Модельный раствор кроме кислых рН содержит Fe, Cu, Zn, Al, Cd и сульфат-ион в концентрациях превышающих предельно-допустимые и фоновые значения. Следующие графики отражают относительную концентрацию вышеперечисленных элементов (в %, относительно начальной) в пробах фильтрата, который мы отобрали при определённых соотношениях В:П после взаимодействия с барьером.

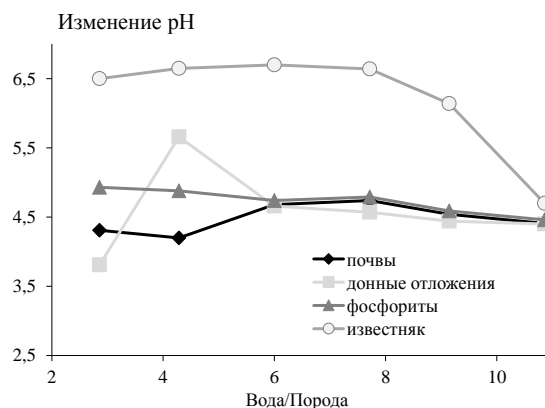


Рис. 5.25. Изменение значений рН фильтрата в ходе эксперимента по взаимодействию модельного раствора с барьерами

Известняк нейтрализовал рН в ходе эксперимента и плавно начал терять эффективность при соотношении В:П = 9:1. Падение рН раствора до 4.5 единиц сразу отразилось на осаждении

металлов, резко повысились их концентрации в фильтрате. Барьер равномерно действовали на протяжении практически всего эксперимента и изъясил из раствора самые высокие проценты металлов. В среднем известняк вывел из модельного раствора: 34% кадмия, 68 % цинка, 97 % железа, по 97% меди и алюминия (рис. 5.26). Резкое снижение эффективности осаждения металлов известняком объясняется забиванием барьера образованными гидроксидами железа и «загипсовыванием» зерен при нейтрализации раствора с высоким содержанием сульфатов: $\text{CaCO}_3 + \text{MeSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{MeCO}_3$.

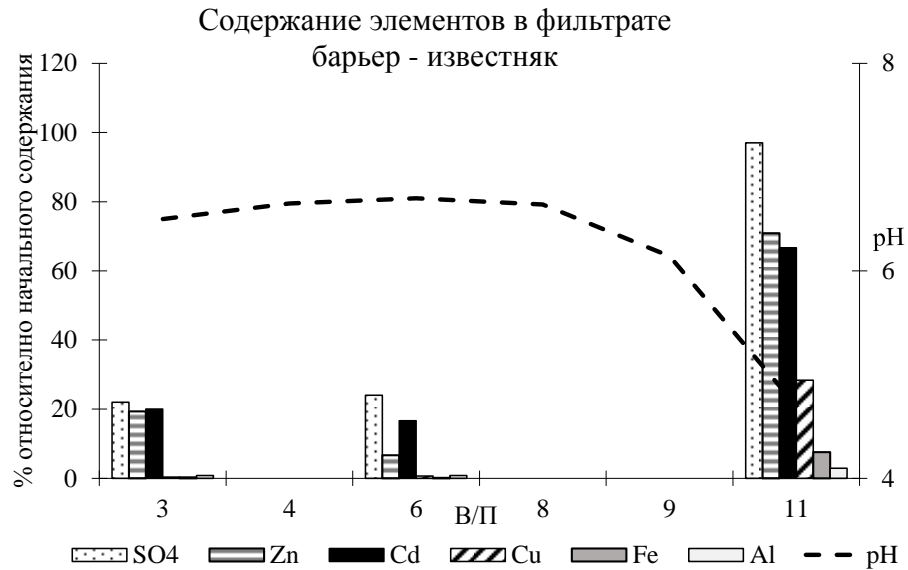


Рис. 5.26. Содержание элементов в модельном растворе после прохождения барьера-известняка

Несмотря на то, что почвы подняли рН раствора только до 4.7 единиц, они результативно действовали на протяжении практически всего эксперимента, снизив свою эффективность, как и известняк, только в конце опыта. Почвенный барьер изъясил из раствора достаточно высокие проценты металлов. В среднем почва вывела из модельного раствора: 45% цинка, 61 % кадмия, 73% железа, 91% меди, 92 % алюминия (рис. 5.27).

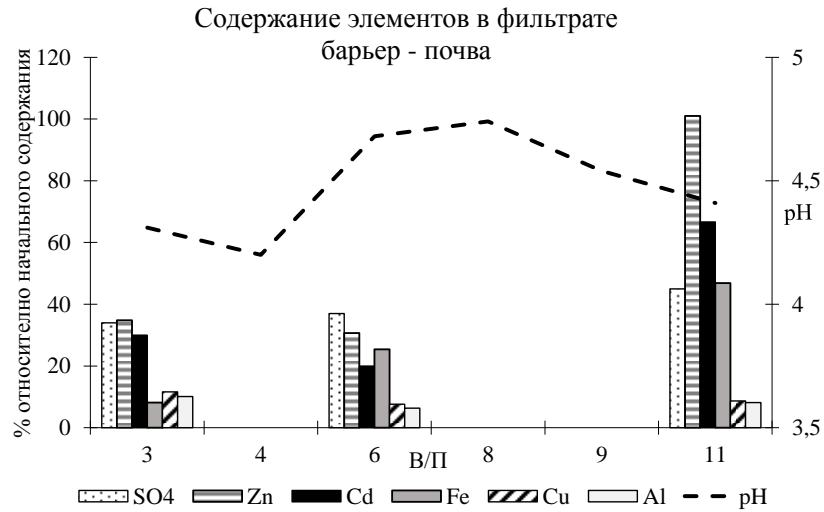


Рис.5.27. Содержание элементов в модельном растворе после прохождения барьера-почвы

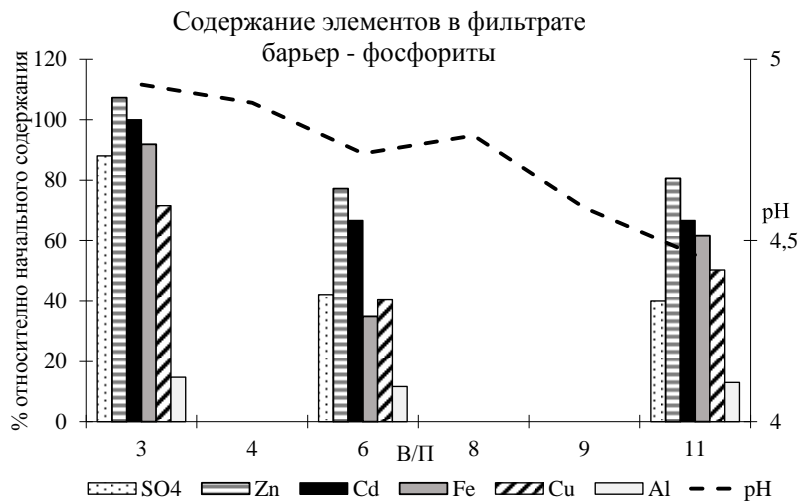


Рис.5.28. Содержание элементов в модельном растворе после прохождения барьера-фосфоритов

Фосфориты позволяли поднять уровень pH раствора до 4.5-5.0 единиц, эффективность нейтрализации pH плавно снижалась на протяжении всего эксперимента. В отношении вывода металлов из раствора данный барьер работал равномерно по отношению ко всем элементам. Первая порция раствора вымывала из барьера цинк, который аккумулировался ранее в природных условиях. В среднем фосфориты вывели из модельного раствора: 12 % цинка, 22% кадмия, 37 % железа, 62 % никеля, 46% меди, 87% алюминия (Рис. 5.28).

Донные отложения нейтрализуют рН раствора до 5.7 единиц, но начинают работать не сразу, а эффективность нейтрализации плавно снижалась при соотношении В:П = 4:1. В отношении вывода металлов из воды данный барьер работал равномерно по отношению ко всем элементам. В раствор с первой порцией фильтрата из барьера вымывался цинк и медь, которые аккумулировались ранее в природных условиях. В среднем донные отложения вывели из модельного раствора: 13 % цинка, 22% кадмия, 27% железа и меди, 54% алюминия (рис. 5.29).

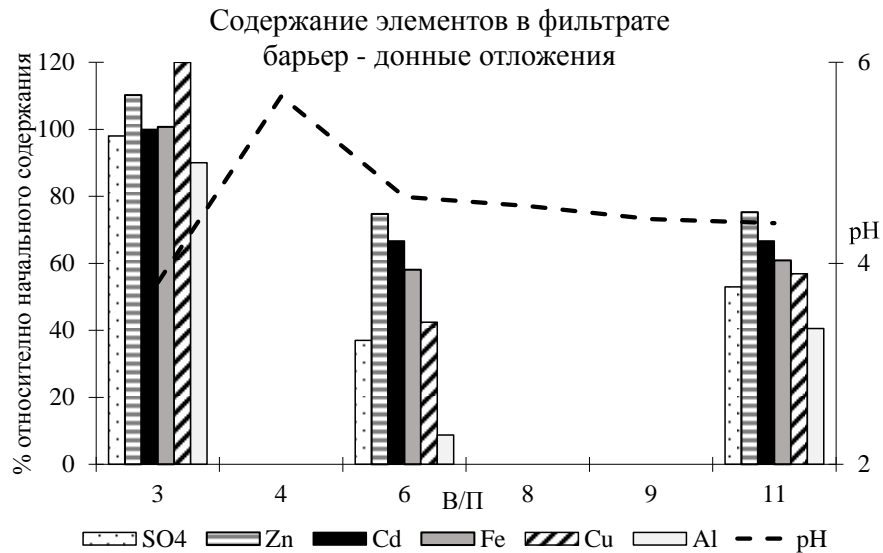


Рис. 5.29. Содержание элементов в модельном растворе после прохождения барьера-донных отложений

Сравнение барьеров между собой показывает, что большинству природных материалов сложно извлекать металлы из кислых растворов в присутствии высоких концентраций железа (рис. 5.30). Но можно представить ряд эффективности природных материалов следующим образом: известняк, почвы, фосфориты, донные отложения. А также выделить специфику выведения из растворов некоторых элементов.

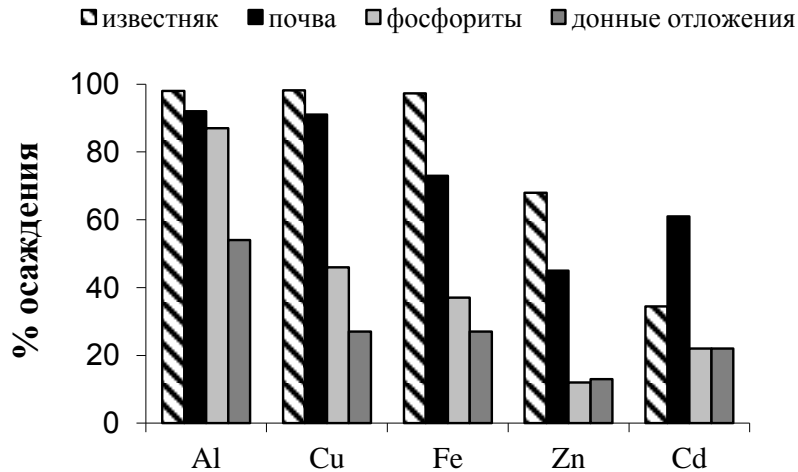


Рис. 5.30. Процент осаждения металлов на барьерах из природных материалов из модельного раствора

Предпочтительный ряд осаждения элементов на известняке в присутствии железа: $Al > Cu > Fe > Zn > Cd$, он повторяет ряд осаждения металлов на гидроксидах железа. Все процессы в данном случае обусловлены растворением известняка и нейтрализацией pH с образованием гидроксидов и карбонатов металлов. Первым в осадок начинает выпадать гидроксид железа (pH около 2.4), обладая большой сорбционной емкостью, он соосаждаёт другие металлы.

Предпочтительный ряд осаждения элементов на почве: $Al > Cu > Fe > Cd > Zn$. Помимо соосаждения элементов на гидроксидах железа явно прослеживается связь с рядом осаждения элементов на гуминовых соединениях при pH = 4.7. Преимущественное извлечение кадмия над цинком характерная черта такого ряда.

Таблица 5.16.

Осаждение металлов из кислых растворов на природных материалах

Материал барьера	Количество осажденного металла г/т				
	Fe, %	Al	Cu	Zn	Cd
Известняк	0.30	140	240	160	0.22
Почва	0.23	130	220	110	0.20
Фосфориты	0.11	120	110	30	0.10
Донные отложения	0.083	80	66	30	0.10

По данным РФА-СИ барьер из известняка может осадить 3 кг/т Fe и 540 г/т Cu, Zn, Al и Cd, почвы 2.3 кг/т железа и 460 г/т других металлов, фосфориты 1.1 кг/т железа и 260 г/т

металлов, и всего 0,86 кг/т железа и 180 г/т металлов могут извлечь из кислого раствора донные отложения (табл. 5.16). Фосфориты и донные отложения малоэффективны в нейтрализации растворов с высокими содержаниями железа, предпочтительный ряд осаждения для этих материалов: $Al > Cu = Fe > Cd > Zn$.

Известняк и почвы эффективно очищают растворы с кислыми рН и концентрацией металлов около 350 мг/л (в присутствии Fe). Существующую сложность с «загипсовыванием» зерен известняка и недостаточную нейтрализацию рН почвами, можно попробовать решить созданием сложного известняково-почвенного барьера. Можно рекомендовать данные природные материалы для разработки экранирующего барьера на пути распространения кислых растворов, содержащих Fe, Cu, Zn, Al, Cd.

Результаты эксперимента по взаимодействию кислой вытяжки отходов БЦЗ с известняком.

В первые часы взаимодействия кислого раствора с известняком бурно протекает реакция нейтрализации до $pH = 6.80$, выделяется газ. Скорость фильтрации составляет 0.2-0.3 см/сут. Через 8 суток (В:П = 1.4) фильтрация раствора через известняк замедляется, но уже на 13 сутки (В:П = 2) выходит на прежний уровень (рис. 5.31). Снижение скорости фильтрации обусловлено образованием плотной корки из гидроксидов железа (III) на поверхности известняка. Барьер активно взаимодействует с раствором и нейтрализует его до самого конца эксперимента ($pH = 7.10$ на 34 сутки). Благодаря медленной фильтрации к концу эксперимента снижаются концентрации меди, железа и цинка в 200, 600 и 4 раза по сравнению с содержаниями в

поступающем растворе. Емкости поглощения металлов отражают не только осаждение металлов на карбонатном барьере, но и сорбцию на гидроксидах Fe (III) (рис.5.32)

Формально рассчитанные емкости поглощения составляют 9.3 г Fe, 0.41 г Cu, 0.27 г Zn, 0.16 мг Cd в расчете на 1 т известняка.

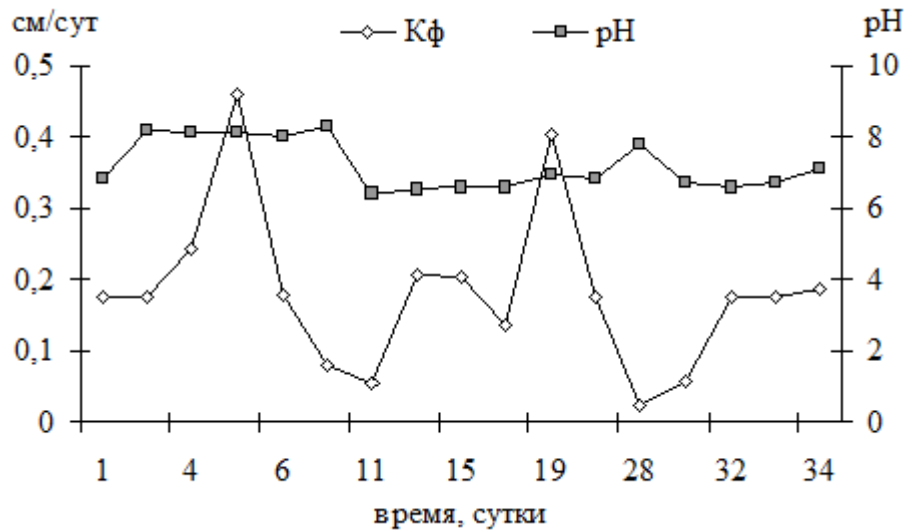


Рис. 5.31. Изменение значений pH и коэффициентов фильтрации Кф в ходе взаимодействия вытяжки из отходов БЦЗ с известняком

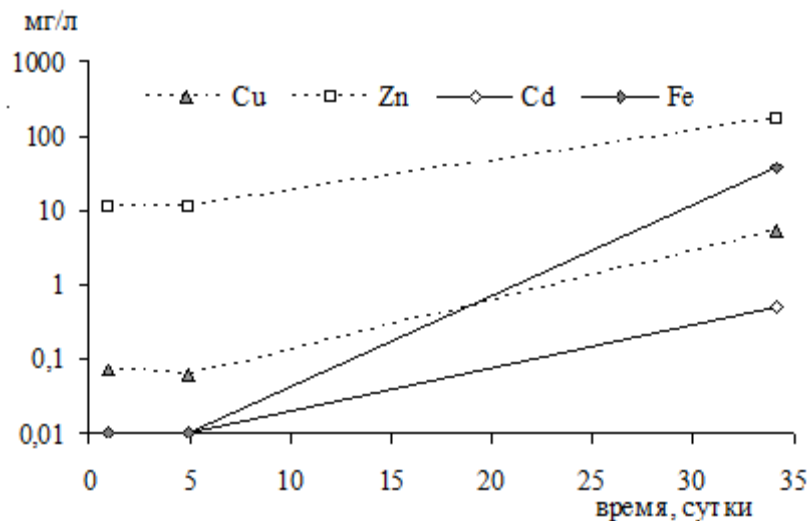


Рис. 5.32. Изменение концентраций металлов в ходе взаимодействия кислой вытяжки из отходов БЦЗ с известняком

На глубине 1-2 см от поверхности известняка в колонке формируется осадительно - сорбционный барьер (рис. 5.33), концентрирующий Fe (2-11%), Cu (0.2-0.5%), Zn (0.1-0.2 %), Cd (3-6 г/т). Свинец и сурьма оказываются наименее подвижными элементами и осаждаются преимущественно в самом верхнем горизонте на глубине до 0.5 см в концентрациях 220 (Sb) и

120 г/т (Pb). Мышьяк же накапливается во втором по глубине ожелезненном слое в концентрации 144 г/т (Юркевич, ..., Саева; 2008).

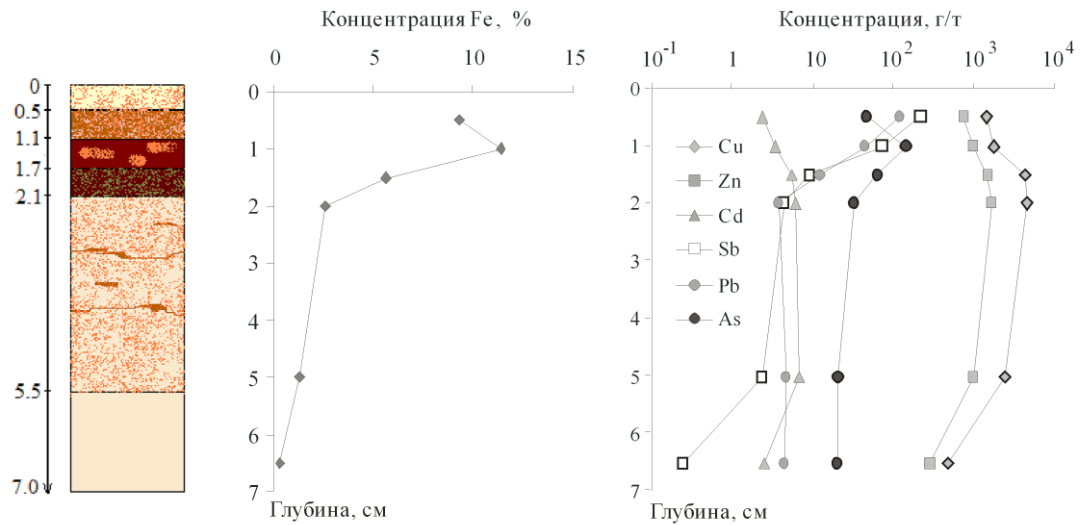


Рис. 5.33. Вертикальное распределение элементов в карбонатном барьере после его взаимодействия с вытяжкой из вещества отходов БЦЗ

Полученные данные свидетельствуют о то, что в реальных условиях взаимодействие кислого дренажа из-под сульфидсодержащих отходов Беловского цинкового завода с карбонатными породами приводит к временному буферированию раствора и снижению концентраций элементов не только за счет образования карбонатов металлов, но и в связи с сорбцией на гидроксидах Fe (III). 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.

Сорбционно - осадительный барьер способен концентрировать довольно высокие концентрации элементов, сопоставимые с содержаниями в донных осадках Беловского отстойника (11 % Fe, 4700 г/т Cu, 1700 г/т Zn, 220 г/т Sb, 144 г/т As, 120 г/т Pb, 6.2 г/т Cd). Наименее подвижными элементами при взаимодействии раствора, выщелоченного из вещества отходов БЦЗ, с карбонатным барьером оказываются свинец и сурьма. Они осаждаются в начале фильтрационной колонки. Более подвижен мышьяк, достигающий нижних горизонтов барьера. Медь, цинк и кадмий концентрируются на границе распространения фронта фильтрации, где образуется сорбционно - осадительный барьер. Изменение условий среды (снижение значений рН и повышение окислительно - восстановительного потенциала) приведет к освобождению металлов и переходу их в раствор.

Проточные эксперименты по взаимодействию воды из р. Сак-Елга с известняком и глиной

Эксперимент с известняком продолжался до соотношения В:П = 35:1. Воды реки характеризуются сильноокислым рН (2.2 единицы) и высокими концентрациями Fe, Zn, Cu и Cd.

Было зафиксировано увеличение рН до 6.36 первых 300 мл проходящих через колонку с известняком раствора, что связано с нейтрализацией серной кислоты кальцитом CaCO_3 и доломитом $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$. Концентрация сульфат-иона при этом снижалась на порядок по сравнению со значением в исходном растворе: от 8100 мг/л до 820-900 мг/л.

Содержания металлов в дренажном растворе после первого взаимодействия с известняком (В:П = 3:2) снижались на 1-2 порядка, что обусловлено осаждением нерастворимых соединений элементов. При последующем взаимодействии дренажа с известняком, фиксировалось постепенное снижение значений рН выходящих порций до первоначального уровня и увеличение концентраций ионов металлов и сульфатов в растворе (рис. 5.34). Это обусловлено образованием корок гипса и гидроокислов железа (III) на зернах известняка, в связи, с чем реакционная способность материала снижается.

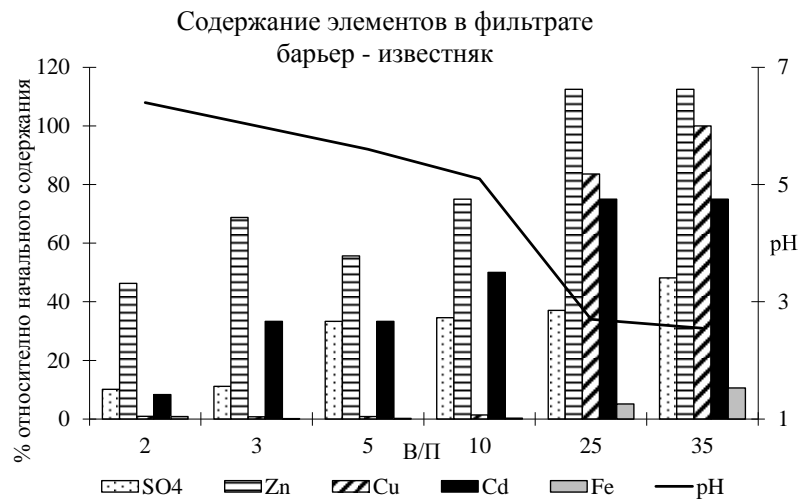


Рис. 5.34. Изменение значений рН и относительных концентраций элементов в ходе эксперимента по осаждению металлов из дренажного раствора известняком

По ходу эксперимента известняк отлично извлекал железо из раствора около 97%, также хорошо осаждал медь – 70%, но легко через барьер проникали цинк и кадмий. В конце опыта в известняке содержалось в 10 раз больше меди (75 г/т), чем в исходном материале, в 5 раз больше железа (0.75%) и цинка (38 г/т) (табл. 5.17).

Содержание элементов в известняке до и после эксперимента, г/т

Проба	Fe %	Cu	Zn	Cd
Известняк	0.14	7.9	8.1	1.1
Барьер после экс.	0.75	75	38	1.8

Эксперимент с раствором из реки Сак-Елга и смектитовыми глинами продолжался до соотношения В:П = 10:1. Воды реки обладают сильноокислым рН (2.2 единицы) и высокими концентрациями Fe, Zn, Cu и Cd.

После прохождения через глину мутный рыжий дренажный раствор становится бесцветным и прозрачным. Первоначально фиксируется увеличение значения рН до 6.30, что обусловлено высоким содержанием в материале кальцита и доломита. Затем, как и в первом опыте, выходящий раствор подкисляется до 4.6 (рис.5.35).

Но в отличие от известняка, к концу эксперимента проходящие через глину порции

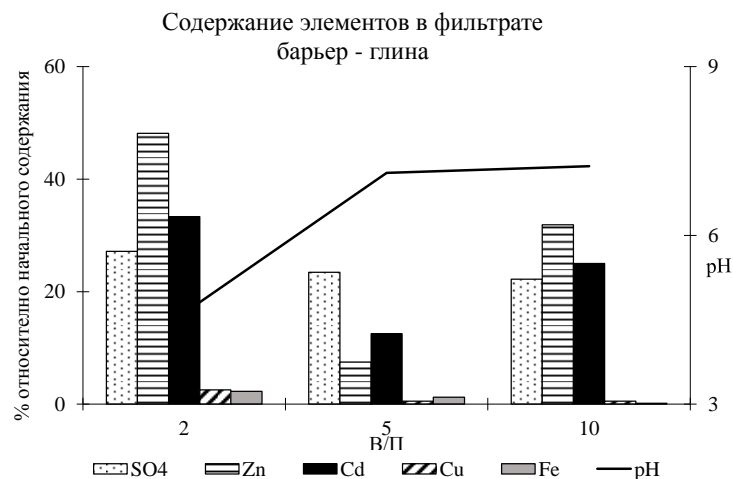


Рис.5.35. Изменение значений рН и относительных концентраций элементов в ходе эксперимента по осаждению металлов из дренажного раствора глиной

дренажа имеют нейтральную реакцию (рН=7.23). В связи с набухаемостью материала и его низкой проницаемостью раствор через глину фильтруется в 4 раза медленнее, чем через известняк. Вероятно, при низких скоростях реакции, нейтрализация агрессивных растворов более эффективна. Другой причиной высокой нейтрализующей способности глины в отношении агрессивных сульфатных растворов может быть большая доступность реакционных центров в связи с менее интенсивным образованием гипса и гидроксидов железа (III). Концентрация сульфат-иона в выходящих порциях раствора постепенно снижается в ходе эксперимента от

исходного значения 8100 мг/л до 1800 мг/л. Содержания элементов в первой порции раствора, прошедшего через глину, падают на 1-2 порядка и продолжают постепенно снижаться за счет сорбции на глинистых минералах и ионного обмена.

По ходу эксперимента глины отлично извлекали железо и медь из раствора около 98%, также хорошо осаждали цинк и кадмий, 70 и 76% соответственно. Глины извлекли из раствора 4.1 кг/т железа, 43 г/т меди, 45 г/т цинка и 0.3 г/т кадмия (табл. 5.18).

Таблица 5.18

Содержание элементов в глине до и после эксперимента, г/т.

Проба	Fe %	Cu	Zn	Cd
Глина	2.30	30	62	0.20
Барьер после экс.	2.71	73	107	0.50

5.3.4. Оценка эффективности почвы, донных отложений, фосфоритов, известняков и глин в осаждении Cu, Zn, Al, Cd, Co, Ni, Be из высокоминерализованных растворов

Эксперименты по взаимодействию слабокислого раствора из дренажной канавы Беловского цинкового завода (рН = 3.5), с геохимическими барьерами из почвы, донных отложений, фосфоритов и известняка продолжался до соотношения вода:порода (В:П)= 17:1. Взаимодействие всех барьеров с модельным раствором приводило к небольшому повышению рН раствора до 4.5-6.0 единиц. Наименее эффективным в нейтрализации рН были почвы, остальные барьеры одинаково работали на подщелачивание раствора, поддерживая значения рН в течение эксперимента на уровне 5.5 единиц.

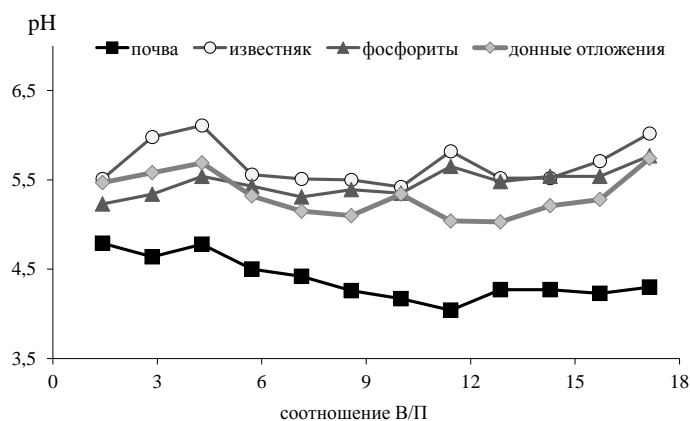


Рис. 5.36. Изменение значений рН фильтрата в ходе эксперимента по взаимодействию воды дренажной канавы БЦЗ

Дренажный раствор обводной канавы Беловского цинкового завода кроме кислых рН содержит Cu, Zn, Al, Cd, Co, Ni, Be и сульфат-ион в концентрациях, превышающих предельно-допустимые и фоновые значения. Следующие графики отражают относительную концентрацию

вышеперечисленных элементов (в %, относительно начальной) в пробах фильтрата, который мы отобрали при определённых соотношениях В:П после взаимодействия с барьером.

Известняк нейтрализовал раствор в ходе эксперимента до рН 5.7-6.0. В начале эксперимента барьер эффективно действовал и извлекал из раствора высокие проценты меди и цинка, но уже при соотношении В:П = 10:1 в фильтрате возросли содержания всех металлов. В среднем известняк вывел из модельного раствора: 95 % алюминия, 78 % меди, 72 % бериллия, 51 % цинка, 36 % кадмия, 28 % кобальта и 26 % никеля (рис. 5.37).

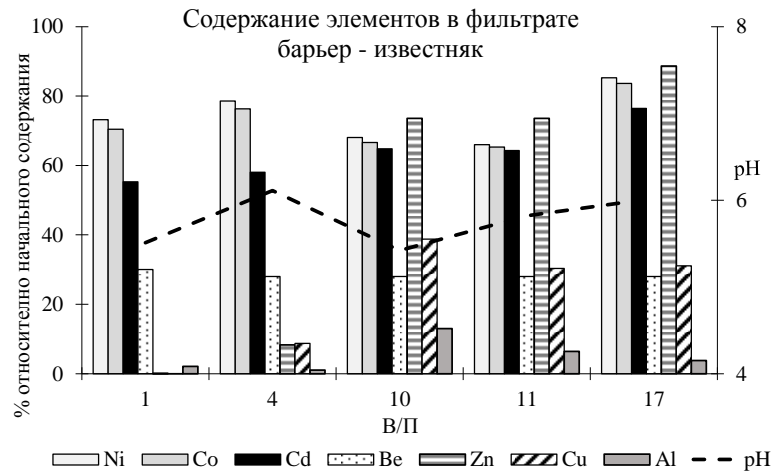


Рис. 5.37. Содержание элементов в растворе дренажной канавы БЦЗ после взаимодействия с известняком

Донные отложения нейтрализуют рН раствора до 5.0-5.7 единиц. В отношении вывода металлов из воды данный барьер работал равномерно и малоэффективно почти ко всем элементам. В среднем донные отложения вывели из раствора дренажной канавы Беловского

цинкового завода: 75 % алюминия, 67% бериллия, 31% меди, 20 % кобальта, 18% кадмия, 17% никеля, 14% цинка (Рис. 5.38).

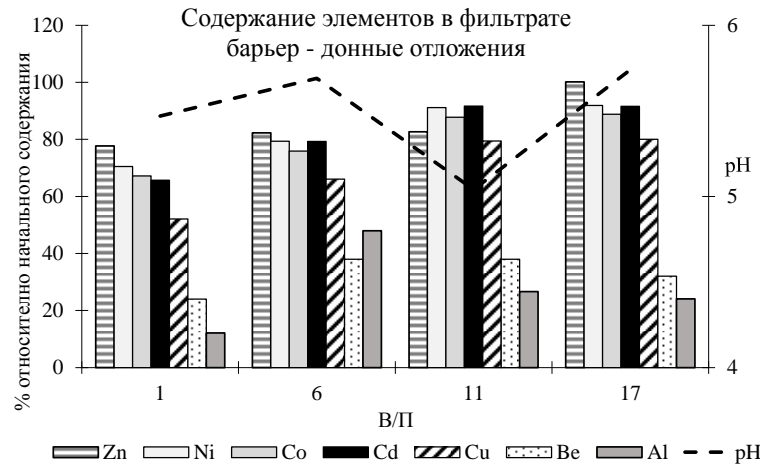


Рис. 5.38. Содержание элементов в растворе дренажной канавы БЦЗ после взаимодействия с донными отложениями

Почвы нейтрализуют рН раствора до 4.0-4.7 единиц. В отношении вывода металлов из воды данный барьер работал равномерно и снижал свою эффективность плавно в течение эксперимента. В среднем почва вывела из раствора дренажной канавы Беловского цинкового завода: 35% бериллия, 30% алюминия, 25% меди, 19 % кобальта и кадмия, 15% никеля, 11% цинка (рис. 5.39).

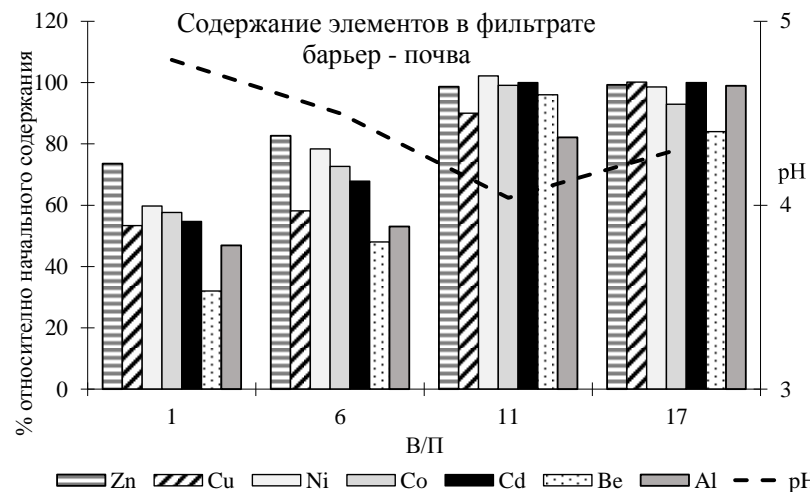


Рис. 5.39. Содержание элементов в растворе дренажной канавы БЦЗ после взаимодействия с почвой

Фосфориты нейтрализуют рН раствора до 5.0-5.7 единиц. В отношении вывода металлов из воды данный барьер работал равномерно и снижал свою эффективность плавно в течение эксперимента. В среднем фосфориты вывели из раствора дренажной канавы Беловского

цинкового завода: 77% алюминия, 50% бериллия, 22% меди, 21 % кадмия, 15% кобальта, 11% никеля, 8% цинка (рис. 5.40)

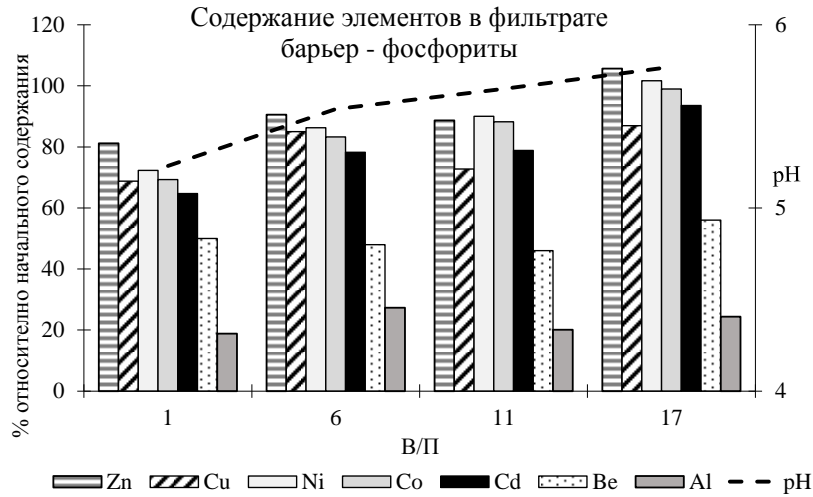


Рис. 5.40. Содержание элементов в растворе дренажной канавы БЦЗ после взаимодействия с фосфоритами

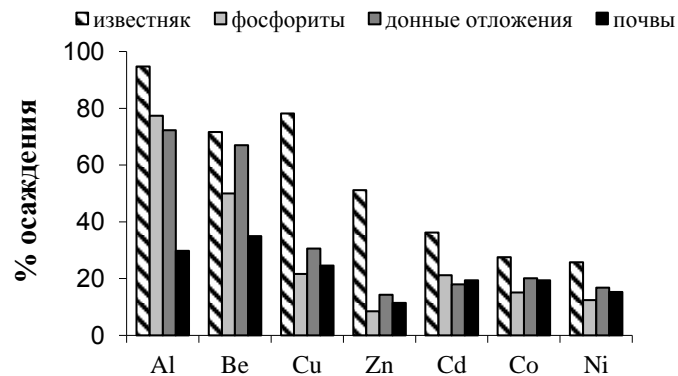


Рис. 5.41. Процент осаждения металлов на природных материалах из раствора дренажной канавы БЦЗ

Сравнение барьеров между собой показывает, что большинству природных материалов сложно извлекать металлы из многокомпонентных кислых растворов суммарной концентрацией микроэлементов около 1 г/л (рис. 5.41). Но можно представить ряд эффективности природных материалов следующим образом: известняк > почвы = фосфориты = донные отложения. А также выделить специфику выведения из растворов некоторых элементов.

Предпочтительный ряд осаждения элементов на известняке из кислых высокоминерализованных растворов: Al > Cu > Be > Zn > Cd = Co = Ni, он повторяет ряд осаждения металлов на гидроксидах железа. Все процессы в данном случае обусловлены

растворением известняка и нейтрализацией рН с образованием гидроксидов и карбонатов металлов.

Предпочтительный ряд осаждения элементов на фосфоритах и донных отложениях из кислых высокоминерализованных растворах: $Al > Be \gg Cu > Cd > Co = Ni > Zn$. Высокий процент осаждения Al связан с тем, что в ходе эксперимента достигается рН достаточный для полного осаждения гидроксидов алюминия. Бериллий хорошо извлекается фосфоритами, из-за изоморфного замещения кальция в решетках апатита и кальцита на ионы Be. Помимо соосаждения элементов явно прослеживается связь с порядком осаждения фосфатов: $Pb > Be > Cu > Co > Cd = Zn > Ni$.

Предпочтительный ряд осаждения элементов на почвах из кислых высокоминерализованных растворах: $Be > Al > Cu > Cd = Co = Ni > Zn$ имеет аналогию с рядами осаждения элементов на органических соединениях: $Hg = Fe = Pb = Cu = Al = Cr > Cd > Ni = Zn > Co > Mn$ для гуминовых и $Zn > Fe > Mn > Co > Cr = Ni > Mg > Pb > Cu$ для фульвокислот.

Таблица 5.19.

Осаждение металлов из высокоминерализованных кислых растворов на природных материалах

Материал барьера	Количество осажденного металла г/т					
	Cu, %	Zn, %	Al	Cd	Co	Ni
Известняк	0.88	0.46	160	87	50	54
Донные отложения	0.35	0.13	120	31	23	22
Фосфориты	0.25	0.08	130	37	18	17
Почвы	0.29	0.10	60	33	22	23

По данным РФА-СИ барьер из известняка может осадить 8.8 кг/т Cu и 4.6 кг/т Zn, 350 г/т других металлов; почвы - 2.9 кг/т меди, 1.0 кг/т цинка и 150 г/т других металлов; фосфориты 2.5 кг/т меди, 0.8 кг/т цинка и 80 г/т металлов; донные отложения 3.5 кг/т меди, 1.3 кг/т цинка и 200 г/т металлов (Таблица 5.19).

Известняк наиболее эффективно из представленных барьеров очищают растворы с кислыми рН и концентрацией металлов около 10 г/л. Природные материалы плохо справляют с очисткой кислых высокоминерализованных растворов и большой процент металлов проходит через барьер, оставаясь в растворе.

Сравнение эффективностей природных геохимических барьеров

В настоящее время нет общей теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на различных сорбентах и разных поверхностях раздела фаз (Бажин и др., 2000). При адсорбции из водных растворов в тех случаях, когда адсорбируются большие молекулы, например, молекулы гумусовых веществ, наиболее пригодно уравнение Ленгмюра (Когановский, Клименко, 1990). При адсорбции меньших молекул, обычно даже при больших равновесных концентрациях, удельная адсорбция не достигает предела, а постепенно, хотя и медленно, продолжает изменяться. При этом условия адсорбционного равновесия хорошо выражаются эмпирическим уравнением Фрейдлиха (уравнение параболы) $\Gamma = \alpha C^{1/k}$, где α и $1/k$ - константы, определяющие кривизну параболы. Величина α может быть условной мерой активности адсорбента при небольших концентрациях поглощаемых из раствора веществ (Кульский, 1991). Адсорбция ухудшается при увеличении в молекулах числа гидроксильных групп, обладающих большой энергией гидратации за счет водородных связей. Адсорбцию ухудшает также наличие электрического заряда, ориентирующего вокруг себя диполи воды. Поэтому диссоциированные на ионы молекулы сорбируются значительно хуже, чем недиссоциированные молекулы тех же веществ (Кульский, 1991). С этим связана роль pH в процессе адсорбции. Оптимальными для адсорбции являются такие значения pH растворов, при которых сорбируемые вещества находятся в неионизированном состоянии (Когановский и др., 1990).

Величина максимальной адсорбции ионов в мономолекулярном слое не зависит от размера ионов (за исключением некоторых ионов органических соединений) и определяется концентрацией адсорбционных центров на поверхности адсорбента. Обычно в качестве таких центров рассматриваются поверхностные ОН-группы. Однако для тяжелых металлов величину максимальной адсорбции в монослое измерить обычно не удастся. Связано это с тем, что эти металлы способны образовывать твердые гидроксиды, причем в присутствии адсорбента растворимость таких гидроксидов снижается по не вполне ясным причинам (Пивоваров, 2003).

Построение изотерм сорбции дает нам возможность понять характер сорбции на геохимических барьерах-природных материалах (рис. 5.42).

Все графики схожи с типом адсорбции Лэнгмюра, крутизна выпуклого участка у графика почв, говорит об отличном строении вещества материала (наличие пор меньшего размера). Подобный материал при средних концентрациях (порядка 1 г/л) будет эффективно сорбировать металлы, но быстро достигается предельная адсорбция, и на более высоких концентрациях количество сорбированных металлов остается практически прежним.

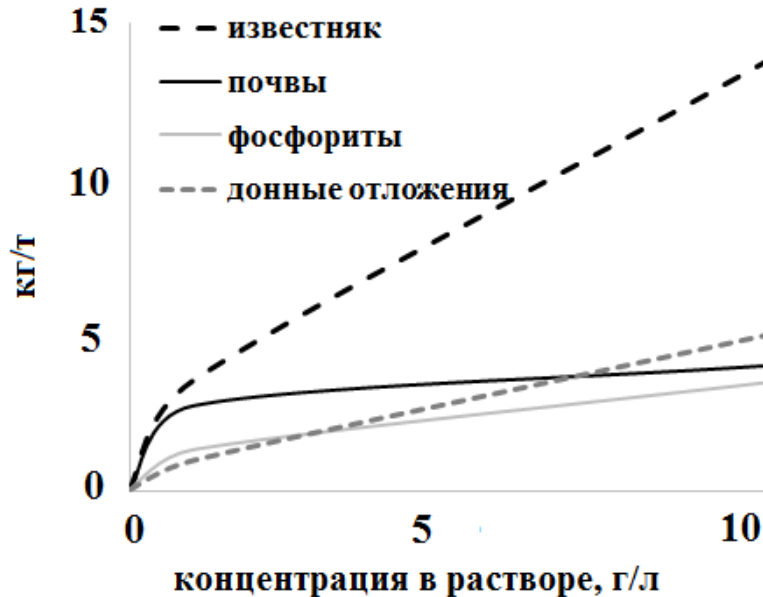


Рис. 5.42. Зависимость сорбционной способности материалов от концентрации металлов в растворе

Остальные материалы имеют схожий характер изотерм адсорбции. На малых концентрациях 10-100 мг/л любой из природных материалов будет эффективен для удаления металлов из растворов. Когда же требуется очистка высокоминерализованных растворов стоит отдать предпочтение известняку.

Статический эксперимент по взаимодействию дренажного раствора Беловского цинкового завода с различными каолининовыми глинами и фосфоритами длился до соотношения В:П = 12:1 (рис. 5.43.). В ходе исследований было установлено, что глины повышают рН раствора до 4.0-4.2, в то время как фосфориты могут поднять значение до 5.5 единиц (от начального рН = 3.5). Из глин быстрее всего увеличивают рН раствора красная и белая, уже при соотношении В:П = 50:1 значения водородного показателя становятся больше 4.0 единиц. Ряд эффективности нейтрализации кислой среды дренажного раствора природными материалами: Фосфориты > Красная глина > Белая глина > Оранжевая глина > Фиолетовая глина > Бело-красная глина > Оранжево-красная глина. Данный ряд согласуется с содержанием Са в глинах, высокие значения которого могут говорить о присутствии большего количества кальцита CaCO_3 . У фосфоритов нейтрализующая способность определена высоким содержанием доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, который входит в основу минерального состава образца.

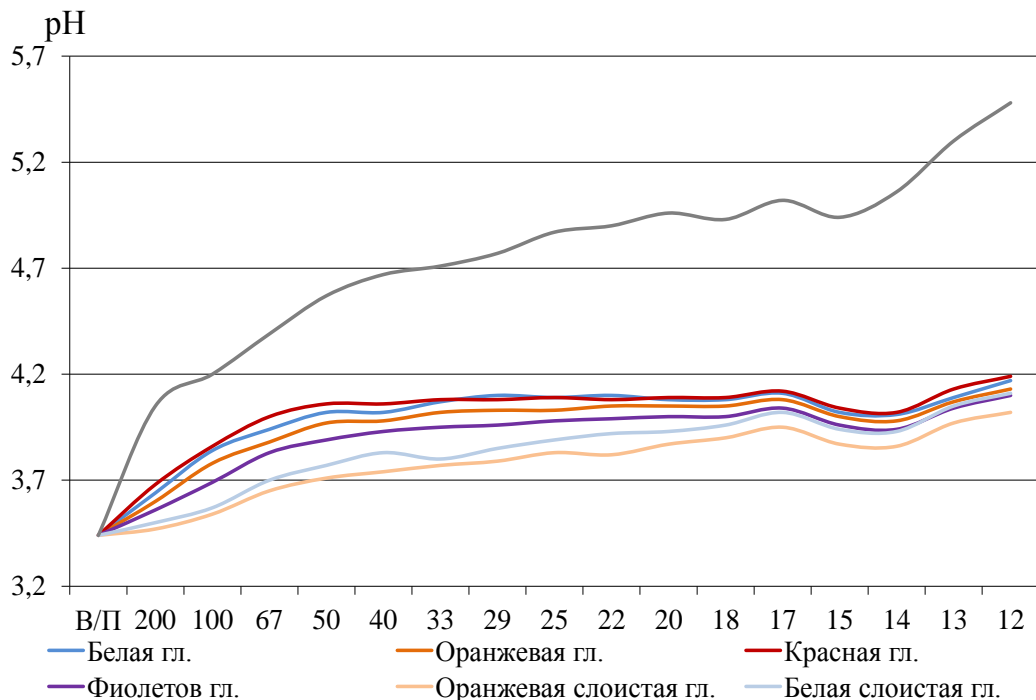


Рис. 5.43. Изменение рН дренажного раствора БЦЗ при добавлении глин и фосфоритов

По данным РФА-СИ все типы каолининовых глин удерживали приблизительно одинаковое количество элементов, в среднем эти значения составили: 1.4 кг/т меди, 0.91 кг/т цинка, 9.1 г/т никеля, 3.7 г/т кадмия (Таблица 4.20). В ходе эксперимента было выявлена зависимость между содержанием микроэлементов в барьере до начала эксперимента и количеством осажденных металлов: глины с более высоким содержанием элементов после взаимодействия с раствором осаждают меньшие количества металлов.

Материал барьера	Количество осажденного металла г/т			
	Cu, %	Zn, %	Ni	Cd
Белая глина	0.13	0.088	11	3.7
Оранжевая глина	0.15	0.080	9.7	3.6
Красная глина	0.19	0.069	10	2.8
Фиолетовая глина	0.19	0.16	17	6.3
Оранжевая слоистая глина	0.091	0.065	1.9	2.9
Белая слоистая глина	0.10	0.083	4.8	3.1
Фосфориты	4.1	0.50	100	75

За время проведения опыта фосфориты осадили порядка 41 кг/т меди, 5.0 кг/т цинка, 100 г/т никеля и 75 г/т кадмия (что составляет около 97% всего кадмия присутствующего в растворе). Это показывает, что в статическом варианте эффективность барьера возрастает примерно на порядок.

Ряд эффективности извлечения элементов из раствора природными материалами:
Фосфориты > Красная глина > Фиолетовая глина > Оранжевая глина > Белая глина > Бело-красная глина > Оранжево-красная глина.

Возможно, такая высокая эффективность извлечения элементов фосфоритами объясняется свойством основного минерала - апатита к изоморфному замещению Са на катионы из раствора. Самый худший результат показали слоистые глины, что так же может быть объяснено их минеральным составом, который представлен в основном только кварцем (Саева и др; 2013).

После взаимодействия барьера с водой фосфориты удержали более 99% осажденной ранее Cu, 83 % Zn и более 90% Ni и Cd. У глин достаточно большой диапазон значений, они удерживают от 16 до 52 процентов ранее осажденной меди, 23-39 % - Zn, 63-91 % - Ni, 40-50% - Cd.

Эксперименты по десорбции металлов водой с геохимических барьеров из природных материалов показывают, что наиболее эффективно удерживают элементы те материалы, на которых в процессе необратимых химических реакций происходит образование новых труднорастворимых соединений (например, фосфатов или карбонатов металлов). Глины хуже

удерживают в себе металлы, потому что значительная их часть осаждается поверхностной сорбцией и обратимыми ионообменными процессами.

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

В ходе натурального эксперимента отслеживалась динамика изменения остаточной концентрации металлов в растворе $[Me]_w$ от времени на примере мезокосмов с рН 8.5 и рН 6.5. Данные показаны в процентах от начального количества металлов, поскольку в мезокосмы вводились разные концентрации металлов.

Во всех мезокосмах изменение $[Me]_w$ носит экспоненциальный характер, первое резкое снижение и длительное плавное последующее. Для разных металлов различная скорость выведения, зависящая от природы каждого элемента. Металлы, введенные в мезокосмы в виде растворов, в первые же часы в больших количествах сорбируются на взвеси.

Доля сорбированных элементов варьировала для разных металлов и переменных параметров состава воды. При рН 8.5 доля $[Pb]_w$, $[Cu]_w$, $[Zn]_w$, $[Cd]_w$ через 4 часа после начала эксперимента составляла 50, 52, 72, 90 % соответственно, а доля $[Pb]_s$, $[Cu]_s$, $[Zn]_s$, $[Cd]_s$ – 48, 44, 28 и 8 % от начальной концентрации металлов соответственно. Суммарная концентрация металлов в растворе и на взвеси достигала почти 100 %, то есть на этот момент времени процессы выведения металла из объема воды на дно за счет седиментации еще не проявлялись.

В мезокосме с рН= 6.5, доли $[Pb]_w$, $[Cu]_w$, $[Zn]_w$, $[Cd]_w$ за это же время составили 74, 85, 94, 97 %, а $[Pb]_s$, $[Cu]_s$, $[Zn]_s$, $[Cd]_s$ составили 25, 22, 4 и 2 % соответственно, то есть сорбция элементов на взвесах оказалась намного меньше, чем при рН 8.5.

В последующий период значения $[Me]_w$ снижались плавно за счет постепенной седиментации. К завершению экспериментов (через 357 ч) в мезокосме с рН 8.5 остаточная концентрация свинца составила 1.2% от введенной (рис 5.44), меди – примерно 12%, а для кадмия и цинка около 30%. В мезокосме с рН 6.5 выведение всех металлов из раствора происходит менее эффективно -8, 18, 32, 38 %, соответственно.

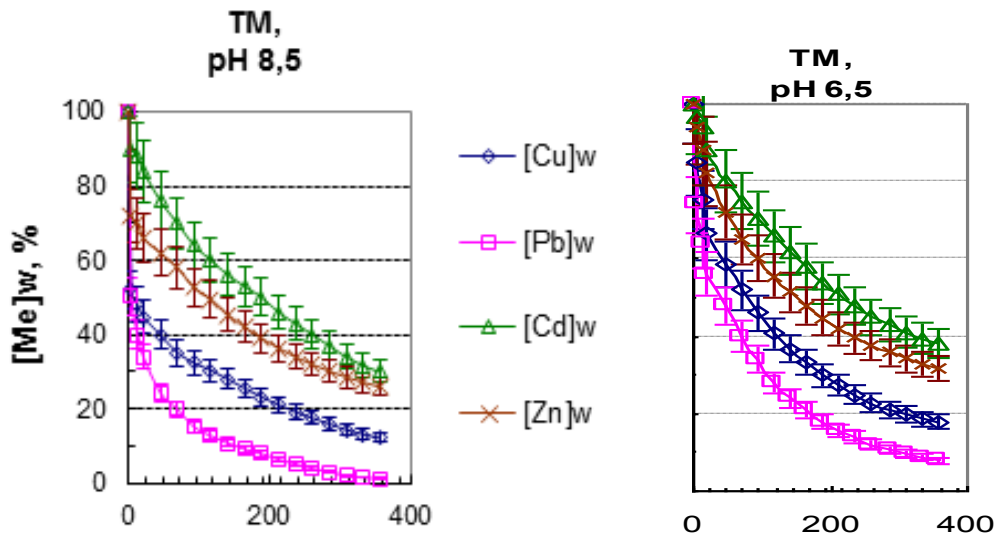


Рис. 5.44. Изменений концентраций металлов с течением времени в воде Новосибирского водохранилища при залповом загрязнении металлами

Но в обоих случаях ряд предпочтительной сорбции на естественных взвешах совпадает: $Pb, > Cu > Zn > Cd$. Порядок сорбции металлов во всех экспериментах одинаков.

В течение всего эксперимента концентрации элементов в растворе и на взвеси постоянно менялись. При рассмотрении коэффициента распределения ($[Me]_w/[Me]_s$) между раствором и взвесью (рис. 5.45.) в мезокосме с pH 8.5 можно отметить их постоянство. Это говорит о том, что быстро достигает равновесие процесс распределения металлов между раствором и взвесью.

Чем меньше соотношение ($[Me]_w/[Me]_s$), тем лучше сорбируется металл. Для меди коэффициент распределения порядка 1, для цинка ~ 4 . Для кадмия $[Me]_w:[Me]_s = 12:1$, отсюда следует, что сорбция Cd была наименьшей.

Совершенно иная картина наблюдается с коэффициентом распределения при подкисление раствора. Для мезокосма с pH 6.5 в отношении Zn и Cd соотношение $[Me]_w/[Me]_s$ гораздо выше, чем в первом мезокосме и снижается на протяжении всего эксперимента. То есть доля сорбированных металлов при подкислении водоема, по сравнению с водоемом при pH 8.5 уменьшается. Концентрация кадмия в растворе для мезокосма с pH 6.5 в 45 раз больше, чем на взвеси, наблюдается значительно меньшая сорбция.

Суммируя представленные результаты, можно отметить следующее. Концентрация металла в растворе убывает длительное время – в течение всего эксперимента, причем наиболее заметное снижение концентрации в растворе происходит в первые сутки эксперимента, когда наиболее активен сорбционный канал выведения металла из объема воды. Параметры состава воды сильно влияют на эффективность седиментационного канала выведения металлов. Более кислая среда способствует замедлению вывода элемента из объема воды.

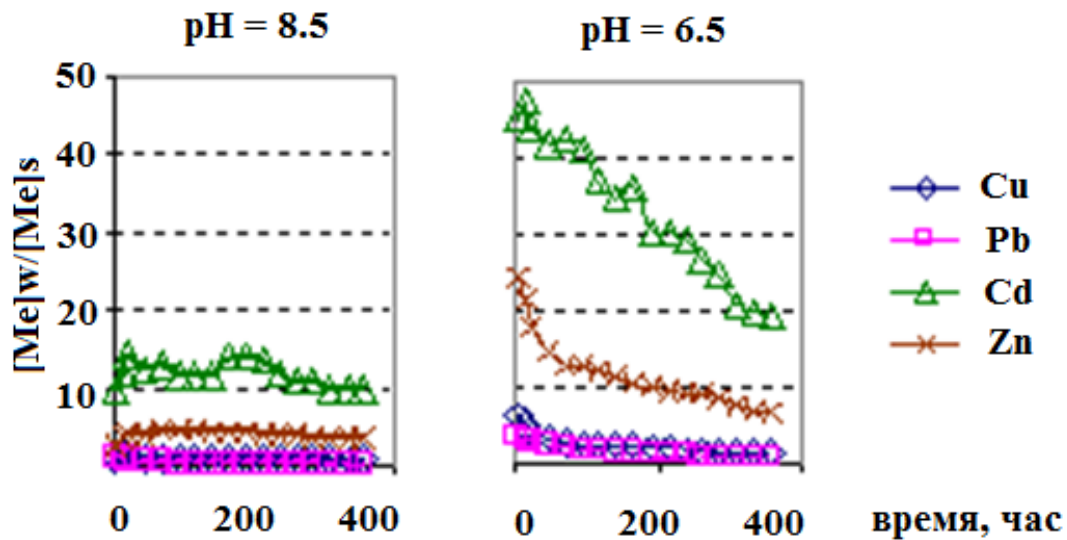


Рис. 5.45. Влияние pH воды на распределение металлов между раствором и взвесью

Поскольку выведение металла из объема воды происходит длительное время и зависит от количества сорбента и его сорбционной поверхности, была поставлена серия экспериментов, в которых изучалась эффективность выведения на дополнительных порциях взвеси.

Во второй серии экспериментов в мезокосмы с различными pH (6.5 и 8.5) вводились порции взвеси природного происхождения – донные отложения Гавриловского водохранилища и каолинистая глина Евсинского месторождения. Концентрация меди в растворе через 2 часа составила 70 % в мезокосме без введения дополнительной порции взвеси, в мезокосме с введением взвесей при pH 8.5 эта величина уменьшилась до 36 %, а при pH 6.5 до 41 %. Следовательно, введение дополнительной взвеси способствовало резкому уменьшению доли Cu, Zn, Cd и Pb в растворе.

Из графиков видно, что в первые часы эксперимента наблюдается сильное уменьшение концентрации ТМ в воде (рис.5.46.), что связано с действием седиментационного канала

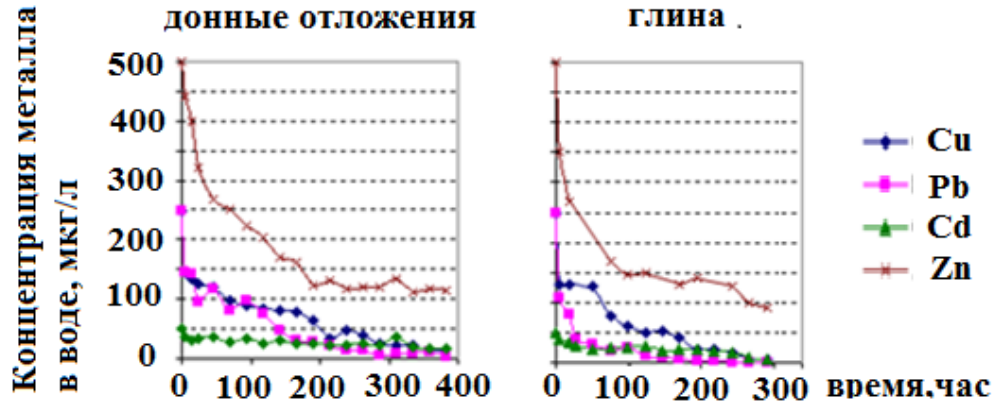


Рис. 5.46. Влияние типа дополнительных порций взвеси на выведение металлов из объема воды

выведения металлов вследствие быстрого оседания введенной взвеси на дно. В седиментационной ловушке, поднятой через 5 часов эксперимента, было найдено 116 г осадка, т.е. практически все количество дополнительно введенных взвесей, за это время осело на дно. За последующие 15 суток в этом мезокосме осело намного меньше осадка - 59 г. Очевидно, быстро и медленно оседающие взвеси были разного состава. Концентрация металлов, найденных в этих осадках существенно отличалась. В быстро осевшем осадке содержалось 0.88, 0.82, 0.08 и 0.92 мг/г Cu, Pb, Cd и Zn, соответственно, а во втором осадке концентрация металлов была 4.06, 3.10, 0.16 и 2.08 мг/г, то есть существенно выше. Это свидетельствует о том, что эффективность сорбции на взвешах, оседающих из объема воды в течение длительного времени, значительно выше, чем на введенных дополнительно веществах.

Через 300 часов эксперимента в воде осталось 25.5, 6.7, 21.4, 119 мкг/л Cu, Pb, Cd и Zn, соответственно в эксперименте с добавкой донных отложений, 3.1, 0.6, 0.14, 75 мкг/л металлов, соответственно, в эксперименте с глины, 6.0, 0.6, 4.3, 90 мкг/л металлов.

По завершении экспериментов можно составить итоговый баланс распределения металлов между раствором, взвешенными веществами и донным осадком. В баланс входит общее количество металлов, оставшихся в растворе, на взвешах и найденное в осадках в пересчете на весь мезокосм. На рис. 5.47 показано сопоставление такого распределения при введении добавок дополнительных порций взвеси из разных природных материалов. При введении в мезокосмы дополнительных порций сорбентов резко увеличивается доля всех металлов в осадке, что наиболее значимо для кадмия и цинка. 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 %.

При варьировании состава воды во всех мезокосмах в конце эксперимента значительная часть Cu и Pb была выведена на дно, а Cd и Zn остались в растворе. Введение дополнительных порций взвеси заметно уменьшает долю металлов в растворе, что наиболее сильно отражается на кадмии и цинке.

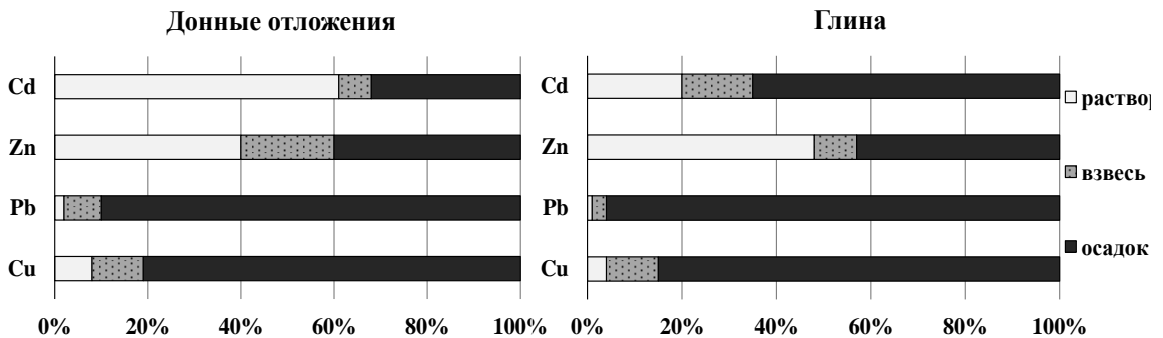


Рис. 5.47. Итоговое распределение металлов между раствором, взвесью и донным осадком

В натурном моделировании особая роль отводится биоте и ее значению в выведении металлов из раствора. После поступления металлов в водоем их концентрация в растворе уже в первые часы быстро снижается за счет сорбции на взвеси. Если бы металлы сорбировались только на той взвеси, которая присутствовала в воде в начальный момент эксперимента, в последующий период концентрация их в растворе оставалась бы постоянной, поскольку дополнительных порций взвеси в мезокосм не поступает. Но из эксперимента видно, что $[Me]_w$ убывает в течение длительного времени. Наконец, дополнительно введенные взвеси быстро оседали на дно и концентрация металлов в этом осадке была намного ниже, чем в том осадке, который осел за последующие 15 суток. Из этих фактов можно заключить, что в водоеме существует некий возобновляемый источник взвесей, способных сорбировать элементы и выводить их в донные осадки за счет седиментации. Таким возобновляемым сорбентом в условиях изоляции объема мезокосмов от водоема могут быть лишь планктонные организмы. В дополнение к седиментационным процессам выведения металлов из объема воды определенную роль могут играть другие водные организмы, имеющие длительный жизненный цикл и сохраняющие накопленные из воды поллютанты. Рассмотрим роль различных живых организмов в выведении металлов из объема воды, а также влияние введенных поллютантов на эти организмы.

Целесообразно начать рассмотрение с фитопланктона, учитывая короткий жизненный цикл и высокую численность этой группы организмов, это позволяет быстро возобновляться частицам малого размера в толще воды. Интегральным показателем интенсивности процессов воспроизводства организмов фитопланктона является первичная валовая продукция (**P**).

Во всех экспериментах в начальный период наблюдалось низкое значение первичной валовой продукции, которая стала немного расти только на 5 - 6 сутки эксперимента. Это говорит о длительном негативном воздействии солей металлов на деятельность фитопланктона. Начиная с 6-х суток, жизнедеятельность фитопланктона заметно выросла, следовательно, увеличивается и вклад этих организмов в сорбцию металла. Динамика продукции для некоторых экспериментов показана на рисунке 5.48. Рост продукционной способности менее выражен в мезокосме с подкислением рН до 6,5, что можно объяснить не только большим валовым содержанием металлов в растворе, но и более высокой долей наиболее токсичной формы Me^{2+} .

Из данных, показанных на рис 5.48, можно в первом приближении оценить массу непрерывно генерируемых в объеме воды организмов. Если принять, что доля углерода в сухой

Первичная продукция

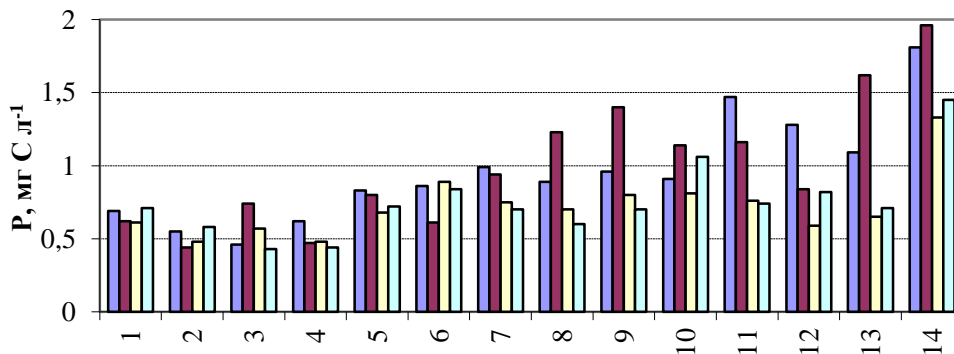


Рис. 5.48. Зависимость первичной продукции в мезокосмах от времени

биомассе фитопланктона равна 40 %, а содержание воды в фитопланктоне порядка 90 %, получим, что при значении $P = 1$ мг С/л ежедневно в каждом литре воды образуется около 25 мг новых организмов. Такой уровень P достигается при рН 8.5 начиная с 6-х суток. Следовательно, количество постоянно возобновляющихся частиц сопоставимо с количеством дополнительно вводимых взвесей в наших экспериментах, и они могут сорбировать металлы не менее эффективно, чем добавки взвеси. Вероятно, именно этот возобновляемый источник взвесей определяет длительное снижение остаточной концентрации металлов в воде.

Высшие плавающие растения хорошо аккумулируют металлы (главным образом в корнях), несколько меньшим оказалось содержание металлов в перифитоне, который развился на стенках мезокосмов за время экспериментов. В таблице 5.21 приведены данные по содержанию элементов в гиацинтах и перифитоне, отвечающим за биоаккумуляционный канал выведения металлов из воды, и донных отложениях, представляющих седиментационный канал (Smolyakov, ..., Saeva; 2010). Сравнение этих данных показывает, что наибольшая концентрация металлов достигается при аккумуляции в гиацинтах. Дополнительные порции сорбента быстро оседающие на дно, содержат меньшие количества металлов, сопоставимых с содержанием в перифитоне. Донные осадки, собранные в конце эксперимента (через 382 часа) и представленные в большей части отмершим фитопланктоном, содержат значительно большее количество металлов и по эффективности выведения схожи с гиацинтами. Поэтому можно заключить, что биоаккумуляционный канал выведения может эффективно использоваться для длительной реабилитации водоемов с малой глубиной (при условии удаления растений или перифитона, накопивших ТМ). К сожалению, этот метод имеет ограничения, обусловленные сезонностью вегетационного периода. Методы рекультивации водоемов, основанные на действии седиментационного канала, в меньшей степени зависят от параметров водоема и времени года.

Таблица 5.21

Сопоставление эффективности накопления металлов, г/г

Металл	pH 8.5				pH 6.5			
	Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn
корни гиацинтов	6.2	3.3	0.41	4.7	1.3	0.71	0.28	1.8
перифитон	0.62	0.97	0.06	0.99	0.54	0.57	0.02	0.44
Донный осадок, через 5 ч	0.88	0.82	0.08	0.92	0.60	0.64	0.03	0.17
Донный осадок, через 382 ч	4.1	3.1	0.16	2.1	3.0	3.4	0.11	1.6

Было показано, что для пресных водоемов гидрокарбонатного класса основным параметром, определяющим состояние Pb, Cu, Zn, Cd в растворе является pH. Смещение pH с 8.5 до 6.5 приводит к контрастному изменению соотношения катионных и незаряженных форм этих металлов, что отражается как на их сорбции на взвесах, так и на функционировании водных организмов. Как результат, при pH 6.5 динамика выведения из объема воды в седиментационных и биоаккумуляционных процессах существенно замедляется относительно водоема с pH воды 8.5. В этой динамике можно выделить два этапа: быстрый (первые часы), когда снижение концентрации в растворе происходит за счет сорбции на взвеси, и последующий, когда реализуются седиментационные и биоаккумуляционные процессы. Существенно важно, что помимо минеральных взвесей, в действие седиментационного канала могут вносить вклад планктонные организмы, обладающие коротким жизненным циклом и способные эффективно сорбировать металлы. Исследована роль pH и природных сорбентов на эффективность седиментационного канала выведения с учетом вклада планктонного канала. Найдено, что наиболее эффективно седиментационные каналы реализуются при pH 8.5, введении дополнительных порций сорбентов. Показано, что биоаккумуляция ТМ плавающими растениями и сообществом перифитона при определенных условиях может быть эффективным средством выведения металлов из воды загрязненных водоемов.

5.5. Количественное извлечение меди из дренажного и концентрированного растворов
методом электролиза и цементации

Алюат, элюат и дренажный раствор анализировались методом ИСП-АЭС. Результаты, представленные в таблице 5.22, показывают, что при прохождении дренажа через колонку рН падает до значения 1.0 из-за реакции замещения на смоле иона H^+ на катионы из раствора.

Таблица 5.22

Концентрации элементов растворах до и после концентрирования на смоле, мг/л

Концентрация элемента	в дренажном		
	растворе (pH=3.5)	в элюате (pH=1)	в алюате (pH=2),
Cu	3500	0.4	25000
Zn	1400	0.2	3200
Mg	1000	0.8	2700
Al	270	0.3	680
Mn	90	0.02	220
Co	26	0.01	69
Ni	20	0.1	56
Cd	13	0.005	33
Pb	7.5	0.1	20
As	1.2	0.1	8.4
Mo	1	0.2	2.3
Bi	0.5	0.1	1.0
Sb	0.5	0.1	1.0
Tl	0.5	0.1	1.0
W	0.30	0.03	0.70
Be	0.03	0.0005	0.062
Ba	0.015	0.002	0.100

Концентрация меди в элюате составляет 0.4 мг/л, т.е. извлечение меди из раствора на смолу составило 99.99 %. Так же из раствора было извлечено более 98 % Zn, Al, Cd, Co, Ni, Pb, Mn, Mg, Be и более 80 % As, Bi, Mo, Sb, Tl, W. Таким образом, из 18 токсичных элементов разных классов опасности, обнаруженных в дренаже, в элюате только 7 превышали ПДК_в для химических веществ в объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования (Рис. 5.49). После регенерации 300 мл 20% H₂SO₄ в элюате уровень pH ~ 2.0, содержание меди ~ 25 г/л, т.е. произошло семикратное концентрирование и практически 100% смыв Cu со смолы. По данным таблицы 5.22 можно оценить, что из остальных металлов так же первыми на 100% смываются со смолы кислотой As, Ba. Остальные металлы в элюате сконцентрировались в 2-3 раза (смылось со смолы 30-40%), т.е. они остаются на смоле и для полного их смыва требуется дополнительная порция H₂SO₄. Этот результат нам показывает, что благодаря ионообменным смолам, возможно не только концентрирование меди, но и частичное ее отделение от других металлов, мешающих процессу электролиза.

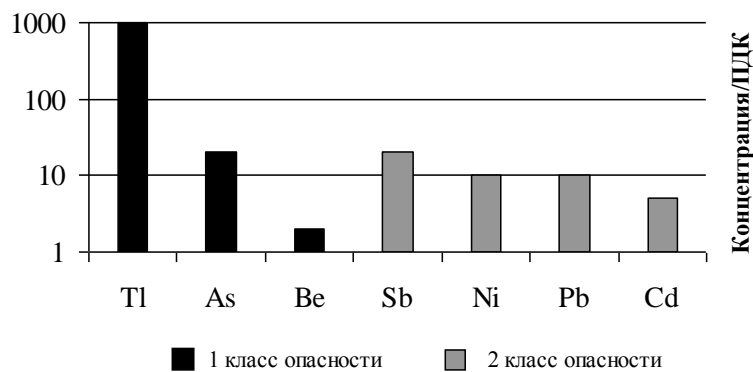


Рис.5.49. Превышение ПДК в элюате

Результаты электролиза меди из дренажного и концентрированного растворов представлены на рис. 5.50 в виде зависимости прироста массы медного катода от времени электролиза. Из этого графика можно понять, что после 2 часов электролиза дренажного раствора (3.5 г/л Cu), скорость прироста медного катода уменьшается и к завершению третьего часа практически выходит на плато. В этом эксперименте было получено 0.420 г металлической меди, а при проведении электролиза концентрированного раствора (25г/л Cu) за то же время (3 часа) было получено около 1.6 г и, судя по графику, снижения скорости прироста массы катода вот втором эксперименте не наблюдалось. Это еще раз показывает, что концентрация электролита контролирующей и лимитирующей фактор в процессе электролиза. В более концентрированных растворах большое число ионов металла уже присутствуют около поверхности катода, таким

образом, требуется меньше времени на перенос ионов к электродам, что увеличивает скорость извлечения металла.

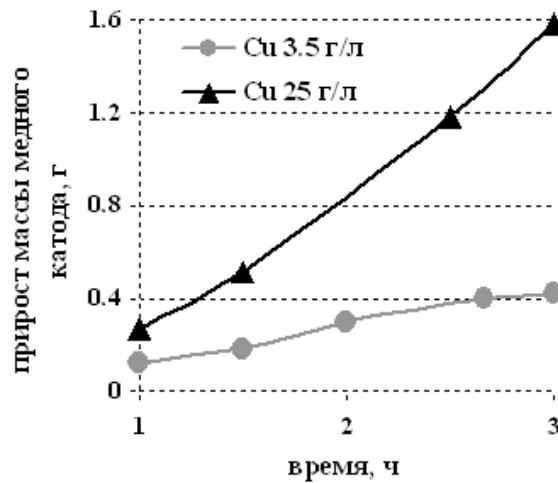


Рис. 5.50. Изменение массы катода в процессе электролиза растворов с

По литературным данным в промышленном электролизе из питающего входящего раствора с концентрацией 25-35 г/л меди всего можно извлечь 40- 67 % металла при затрате энергии в 2.0-3.0 кВт*ч /кг (Зарецкий С.А., 1980). В случае электролиза раствора с исходной концентрацией 3,5 г/л меди за 3 часа нам удалось извлечь 40 % металла в присутствии большого количества других элементов, но потребление энергии составило 8.6 кВт*ч /кг. Электроэкстрагирование концентрированного раствора более выгодно, т.к. расход энергии в лабораторном эксперименте попадает в диапазон промышленных затрат энергии. Низкий процент извлечения меди из концентрированного раствора (23%) объясняется только малым временем эксперимента (табл. 5.23.).

Таблица 5.23.

Параметры эксперимента

Концентрация Cu в исходном растворе, г/л	Всего было в растворе Cu, г	Прирост		
		медного катода за 3 часа, г	Процент извлечения меди	Потребление энергии, W кВт*ч /кг
3,5	1.05	0.42	40%	8.6
25	7.5	1.6	23%	2.3

Медь, полученная в результате электроэкстракции растворов, была снята с катода и растворена в концентрированной соляной кислоте. Элементный анализ ИСП-АЭС показал, что мы получили 99,6% медь с примесью Zn, Fe, Al, Cd.

Электролиз дает возможность получения металлической меди чистотой более 99% из дренажного многокомпонентного раствора при небольшом потреблении электроэнергии. Но данный метод имеет ряд минусов с точки зрения захоронения отходов, поскольку электролиз и концентрирование на ионообменных смолах только подкисляют еще больше раствор, который нужно дальше очищать от оставшихся элементов и нейтрализовать рН.

Цементация меди алюминием и железом из дренажных растворов

Экспериментально было установлено, что при рН 3.5-3.9 и $E_h = 500$ мВ алюминий (железо) из возможного ряда присутствующих элементов (Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, H₂, Cu) восстанавливает только медь, водород и свинец. Таким образом, для селективного получения меди данным методом мешающее воздействие оказывает только присутствие в растворе свинца. Потому чистота полученной Cu будет зависеть от ионного состава сточных вод.

Через сутки после взаимодействия дренажного раствора с алюминиевой фольгой ярко-голубой раствор обесцветился, значения рН повысились до 3.9 ед., а фольга растворилась. На дне стакана выпала в осадок порошковая медь. В растворе осталось 10 мг/л Cu (в 550 раз ниже начальной концентрации) и <0.05 мг/л Pb (более чем в 100 раз ниже исходной концентрации, близко к ПДК), а концентрация Al возросла до 2.5 г/л, содержания других металлов (Zn, Fe, Mn, Co, Ni) остаются на том же уровне (табл. 5.24, рис. 5.51). Наиболее эффективное извлечение из раствора Cu и Pb объясняется тем, что медь и свинец обладают наибольшей разницей потенциалов с алюминием в электрохимическом ряду активности металлов, потому они первые среди остальных металлов восстановились до металлической формы. Благодаря тому, что гидроксиды алюминия начинают выпадать при рН>4, порошковую медь можно отделить фильтрованием.

На втором этапе эксперимента после нейтрализации раствора 25% водным аммиаком NH₄OH_{чда}. выпадали белые хлопья гидроксидов алюминия (III). Концентрация Al в растворе снижалась до уровня ПДК_в (0.5 мг/л, таб. 5.24). Благодаря соосаждению на гидроксидах алюминия концентрации Be, Pb были сравнимы с ПДК; содержания Cu – ниже ПДК. В растворе осталось (в % от исходных концентраций) 5 % Zn, 20% Co, 60% Ni, 77% Mn.

Через сутки после взаимодействия дренажного раствора с алюминиевой стружкой (отходы обработки алюминиевых изделий) ярко-голубой дренажный раствор так же обесцвечивался, значения рН раствора повышалось до 3.9 ед., а стружка растворялась.

На дне стакана выпадала в осадок порошковая медь. После взаимодействия с алюминиевой стружкой в растворе осталось 10 мг/л Cu (в 570 раз ниже начальной концентрации), <0.05 мг/л Pb (в 100 раз ниже исходной концентрации, близко к ПДК), концентрация Al возростала до 2.3 г/л, содержания Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni оставались на том же уровне (таб. 5.24, Рис. 5.51). После нейтрализации фильтрата выпадали белые хлопья гидроксидов алюминия (III). Концентрация Al в растворе снижалась до уровня близкого к ПДК (1 мг/л, табл. 5.24). Благодаря соосаждению на гидроксидах алюминия количество Be становилось сравнимо с ПДК; содержания Co, Cr, Cu – ниже ПДК. В растворе оставалось (в % от исходных концентраций) 2% Ni, 5% Cd, 5% Zn, 15% Mn (табл. 5.24).

Через сутки после взаимодействия дренажного раствора с железной стружкой (отходы обработки изделий) ярко-голубой дренажный раствор так же обесцвечивался, значения рН раствора повышалось до 3.8 ед., а стружка растворялась. Но в растворе уже были видны гидроксиды железа.

На дне стакана выпадала в осадок порошковая медь, но гидроксиды затрудняли ее отделение (решить эту проблему можно подкислением раствора). Из-за меньшей разницы стандартных электрохимических потенциалов между железом и медью, скорость восстановления меди ниже, чем при взаимодействии с алюминием. Потому после взаимодействия с железной стружкой в растворе осталось 1000 мг/л Cu (всего в 6 раз ниже исходной концентрации, низкий выход меди), 1.2 мг/л Pb (в 4 раз ниже исходной концентрации), концентрация Fe возростала до 3.9 г/л (расход железа выше, чем алюминия), содержания Mn, Cr, Zn, Al, Cd, Co, Ni оставались на том же уровне (табл. 5.24, рис. 5.51). После нейтрализации фильтрата выпадали хлопья гидроксидов железа. Концентрация Fe в растворе снижалась до 640 мг/л (табл. 5.24). Благодаря соосаждению на гидроксидах железа количество Be и Pb становилось сравнимо с ПДК; содержание Cu – ниже ПДК. В растворе оставалось (в % от исходных концентраций) 13% Zn, 18% Ni, 21% Co, 44% Cd, 76% Mn. Гидроксиды железа лучше алюминиевых осаждают только хром, концентрация которого в конце эксперимента составила 0.005 мг/л, ниже ПДК в 10 раз (табл. 5.24).

Через два часа взаимодействия большеобъемной пробы дренажа с алюминиевой фольгой ярко-голубой дренажный раствор обесцвечивался, значения рН раствора повышаются до 3.9 ед., как и в предыдущих экспериментах, а фольга растворялась. Выпало в осадок большое количество порошковой меди. После чего в растворе осталось 30 мг/л Cu (в 200 раз ниже начальной концентрации), <0.05 мг/л Pb (в 100 раз ниже исходной концентрации, близко к ПДК), а

концентрация Al возросла до 2.1 г/л, содержания других металлов (Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni) оставалось на том же уровне (таб. 5.24). После нейтрализации фильтрата выпали белые хлопья гидроксидов алюминия (III), для улучшения флокуляции раствор перемешивался. Концентрация Al в растворе снижалась до 15 мг/л (таб. 5.24). Раствор оставляется на 2 часа. Благодаря соосаждению на гидроксидах алюминия количество Be, Cr, Cu, Fe упало до уровня, сопоставимого с ПДК. В растворе осталось (в % от исходных концентраций) 8 % Cd, 10 % Co, 12 % Ni, 13 % Zn, 24 % Mn.

Разработанная методика помогает извлекать из раствора металлическую медь, нейтрализовать pH и доочистить дренажный раствор от остальных металлов. Экспериментально было доказано, что качество алюминия, будь это фольга или стружка, не влияет на результат эксперимента, так что можно смело использовать отходы обработки алюминиевых изделий вместо дорогостоящей фольги. Сокращения времени взаимодействия металлического алюминия с дренажным раствором в большеобъемном эксперименте с 24 часов до 2 часов, приводит к небольшой потере меди (0.5 %). Но можно утверждать, что скорость реакции с алюминием позволяет сократить время первой стадии взаимодействия дренажного раствора с металлом с 24 до 2-3 часов.

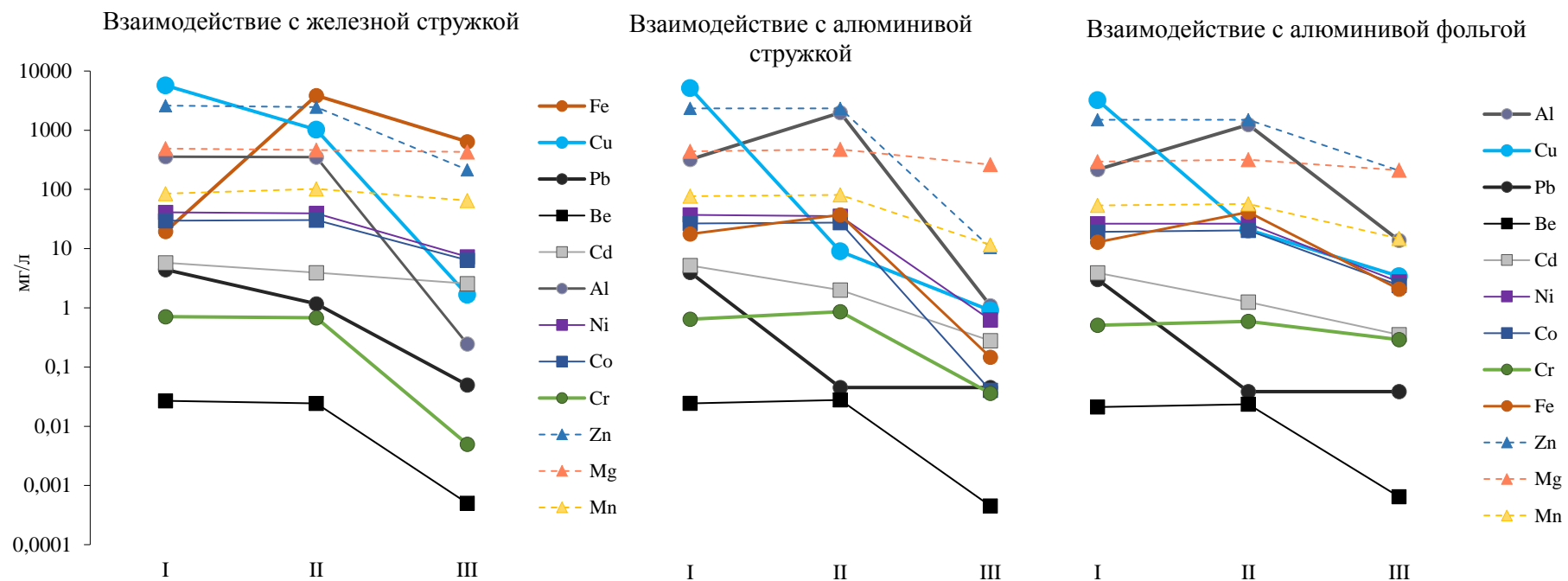


Рис. 5.51. Концентраций химических элементов (мг/л) в ходе экспериментов по цементации

Содержание элементов в дренажном растворе в ходе эксперимента по извлечению меди методом цементации

Номер эксперимента	Анализируемый раствор	рН	Элементы										
			Al	Cu	Zn	Pb	Fe	Cr	Mn	Co	Ni	Cd	Be
1	Дренажный раствор (100 мл)	3.5	320	5500	4000	5.5	10	-	130	28	30	-	0.033
	После взаимодействия с Al фольгой	3.9	2500	10	4100	<0.05	40	-	170	32	40	-	0.032
	После нейтрализации аммиаком	7.5	0.5	0.2	220	<0.05	0.5	-	100	6.2	10	-	0.0007
2	Дренажный раствор (100 мл)	3.6	360	5700	2600	4.5	30	0.7	85	30	40	5.8	0.027
	После взаимодействия с Al стружкой	3.9	2200	10	2600	<0.05	40	0.9	90	30	40	5.3	0.030
	После нейтрализации аммиаком	7.5	1	1	10	<0.05	0.2	0.04	13	0.05	0.7	0.3	<0.0005
3	Дренажный раствор (100 мл)	3.6	360	5700	2600	4.5	30	0.7	85	30	40	5.8	0.027
	После взаимодействия с Fe стружкой	3.8	350	1000	2600	1.2	3900	0.7	100	30	40	5.0	0.024
	После нейтрализации аммиаком	7.5	0.3	2	210	0.05	640	0.005	65	6.4	7.3	2.6	<0.0005
4	Дренажный раствор (100 л)	3.6	360	5700	2600	4.5	30	0.7	85	30	40	5.8	0.027
	После взаимодействия с Al фольгой	3.9	2100	30	2600	<0.05	60	0.8	90	31	40	5.5	0.030
	После нейтрализации аммиаком	7.5	15	10	340	<0.05	3	0.4	23	3.2	4.6	0.5	<0.0005
ПДК_в, мг/л		6.5-8.5*	0.5	1	1	0.01	1	0.5	0.1	0.1	0.02	0.001	0.0002

Примечание: *- значения рН природных поверхностных вод.

Заключение

Техногенные водоемы, формирующиеся вследствие деятельности Беловского цинкового завода и Карабашской обогатительной фабрики, характеризуются экстремальными показателями физико-химических параметров (рН 2.0-3.5) 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 золота - 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 гидроотвала.

Эксперименты с геохимическими барьерами показали эффективность электролитических методов для извлечения металлов из высокоминерализованных растворов с ΣMe 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 (РФ №2465215 от 15.05.2012).

Природные материалы (известняк, почвы, донные отложения, фосфориты) могут быть использованы для доочистки дренажных растворов с суммарной концентрацией металлов 2 мг/л – 1 г/л в диапазоне рН 2.5-5.0. Эксперименты по десорбции металлов водой с геохимических барьеров из природных материалов показывают, что наиболее эффективно удерживают элементы те материалы, на которых в процессе необратимых химических реакций происходит образование новых труднорастворимых соединений (например, фосфатов или карбонатов металлов). Глины хуже удерживают в себе металлы, потому что значительная их часть осаждается поверхностной сорбцией и обратимыми ионообменными процессами.

Электролиз дает возможность получения металлической меди чистотой более 99% из дренажного многокомпонентного раствора при небольшом потреблении электроэнергии. Но данный метод имеет ряд минусов с точки зрения захоронения отходов, поскольку электролиз и концентрирование на ионообменных смолах только подкисляют еще больше раствор, который нужно дальше очищать от оставшихся элементов и нейтрализовать pH.

Разработанная методика цементации алюминием помогает извлекать из раствора металлическую медь, нейтрализовать pH и доочистить дренажный раствор от остальных металлов. Экспериментально было доказано, что качество алюминия, будь это фольга или стружка, не влияет на результат эксперимента, так что можно смело использовать отходы обработки алюминиевых изделий вместо дорогостоящей фольги. Сокращения времени взаимодействия металлического алюминия с дренажным раствором в большеобъемном эксперименте с 24 часов до 2 часов, приводит к небольшой потере меди (0.5 %).

На основании проведенных исследований предлагается принципиальная схема извлечения химических элементов из вещества отходов: дренажные воды (или раствор полученный выщелачиванием водорастворимых форм из отходов) подвергается концентрированию при помощи ионообменных смол или процессов испарения, в дальнейшем из этого раствора методами электролиза или цементации извлекаются необходимые металлы, и производится доочистка раствора на геохимических барьерах из природных материалов (рис. 5.52).

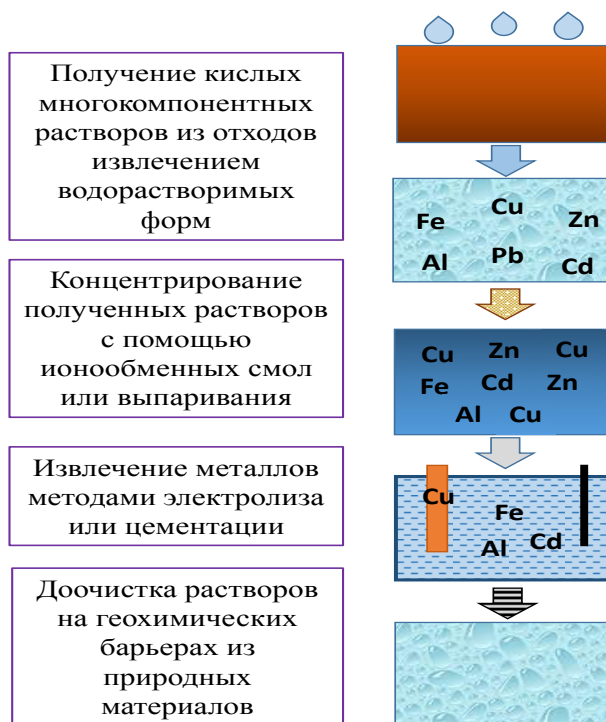


Рис. 5.52. Схема извлечения полезных компонентов из вещества отходов

Приложение

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03)

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/л	Класс опасности	Наименование вещества	Величина ПДК, мг/л	Класс опасности
Алюминий	0.5	3	Никель	0.02	2
Бериллий	0.0002	1	Свинец	0.01	2
Бор	0.5	2	Серебро	0.05	2
Железо	1	3	Стронций	1	2
Кадмий	0.001	2	Сульфаты (по SO ₄ ²⁻)	500	4
Кобальт	0.1	2	Сурьма	0.005	2
Литий	0.03	2	Теллур	0.01	2
Магний	50	3	Титан	0.1	3
Марганец	0.1	3	Хром (Cr ³⁺)	0.5	3
Медь	1	3	Хром (Cr ⁶⁺)	0.05	3
Мышьяк	0.01	1	Цинк	1	3

Формулы минералов

Минерал	Формула	Минерал	Формула
алунит	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	маггемит	Fe_2O_3
ангидрит	$CaSO_4$	магнетит	Fe_3O_4
англезит	$PbSO_4$	пирит	FeS_2
арагонит	$CaCO_3$	пиролюзит	MnO_2
барит	$BaSO_4$	пирротин	$Fe_{(1-x)}S$
борнит	Cu_5FeS_4	сидерит	$FeCO_3$
галенит	PbS	смитсонит	$ZnCO_3$
гематит	Fe_2O_3	сфалерит	ZnS
гетит	$FeOOH$	тетраэдрит	$3Cu_2S \cdot Sb_2S_3 (Cu_{12}Sb_4S_{13})$
гиббсит	$Al(OH)_3$	тенорит	CuO
гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	урбанит	$AlOHSO_4$
госларит	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	ферригидрит	$Fe(OH)_3$
диаспор	$AlOOH$	халцедон	SiO_2
доломит	$CaMg(CO_3)_2$	халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
кальцит	$CaCO_3$	халькопирит	$CuFeS_2$
ковеллин	CuS	халькозин	Cu_2S
кристобалит	SiO_2	церрусит	$PbCO_3$
куприферрит	$CuFe_2O_4$	ярозит (Na)	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
купроферит	$CuFeO_2$	ярозит (K)	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Величины pH начала осаждения гидроксидов для различных металлов

Металл	Гидроксид	pH			
		начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона		практически полного осаждения	начала растворения осадка
		1 M	0,01 M		
Олово	Sn(OH) ₄	0	0,5	1	13
Титан	NiO(OH) ₂	0	0,5	2	-
Сурьма	Sb(OH) ₂	0,2	0,9	1,9	6,9
Олово	Sn(OH) ₂	0,9	2,1	4,7	10
Ртуть	HgO	1,3	2,4	5	11,5
Железо	Fe(OH) ₃	1,5	2,3	4,1	14
Цирконий	ZrO(OH) ₂	1,7	2,7	4,2	-
Галлий	Ga(OH) ₃	1,7	2,4	3,6	5,6
Индий	In(OH) ₃	2,9	3,6	4,6	11
Алюминий	Al(OH) ₃	3,3	4	5,2	7,8
Хром	Cr(OH) ₃	4	4,7	6,8	9,4
Медь	Cu(OH) ₂	4,2	5,2	7,1	14
Бериллий	Be(OH) ₂	5,2	6,2	8,8	13,5
Цинк	Zn(OH) ₂	5,4	6,4	8	10,5
Серебро	Ag ₂ O	6,2	8,2	11,2	12,7
Свинец	Pb(OH) ₂	6,4	7,4	9	10,5
Железо	Fe(OH) ₂	6,5	7,5	9,7	13,5
Кобальт	Co(OH) ₂	6,6	7,6	9,2	14,1
Никель	Ni(OH) ₂	6,7	7,7	9,5	13,2
Кадмий	Cd(OH) ₂	7,2	8,2	9,7	13,7
Марганец	Mn(OH) ₂	7,8	8,8	10,4	14
Магний	Mg(OH) ₂	9,4	10,4	12,4	-

Список терминов и сокращений

Вода/порода (соотношение В/П): величина равная отношению массы пролитой через твердое вещество жидкости к массе материала.

Геохимический барьер: это участок земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение миграционной способности химических элементов, ведущее к их накоплению (Перельман, 1961)

Гидроотвал: место хранения пульпы, располагающееся в котловине или овраге с возведением дамбы.

Градиент барьера: это скорость нарастания изменения параметров среды по направлению миграционного потока.

Емкость поглощения: величина, позволяющая оценить количество того или иного элемента, осажденного на барьере, в пересчете на 1 г (кг) материала.

Ионообменные смолы: искусственные высокомолекулярные органические полиэлектролиты, обладающие ионообменными свойствами.

Карьерные озера: водоемы, которые сформировались в результате затопления карьеров открытой разработки природными водами после завершения работ.

Кислотопродуцирующий потенциал (КП): величина, соответствующая максимальному количеству кислоты, способной образовываться в результате сопряженного с гидролизом окисления сульфидов (Sobek et al., 1978).

Контрастность барьера: отношение величин геохимических параметров в направлении потока до барьера и после него.

Коэффициент фильтрации: расчетная величина, позволяющая оценить скорость прохождения дренажного потока через барьер.

Мезокозм: отделенная механически часть экосистемы, сохраняющая основные параметры функционирования реальной природной гидроэкосистемы. Представляет собой изолированный столб природной воды от дна до поверхности, отделяемый от материнской экосистемы (водоема) полиэтиленовой каркасной конструкцией.

Мезомоделирование: метод, моделирующий ситуации выброса определённых элементов в природный водоем, основанный на постановке экспериментов в целостной мини-экосистеме (мезокозме), и позволяющий получать информацию о судьбе химического элемента с момента его поступления в водоем, а также оценивать отклик водных организмов к загрязнению.

Нейтрализующий потенциал (НП): величина, рассчитанная из содержания карбонатных минералов в материале, используется для количественной оценки способности вещества нейтрализовать кислые дренажные стоки (Sobek et al., 1978).

Отходы обогащения: хвосты - это несвязный материал, состоящий из различных по величине зерен раздробленных минералов.

Перифитон: сообщества гидробионтов, обитающих на твердом субстрате за пределами придонного слоя воды.

Почвенно-поглощающий комплекс: это совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающей ионообменной способностью (Зверев, 1993).

Предельно допустимая концентрация (ПДК): норматив — количество вредного вещества в компонентах окружающей среды (воде, воздухе, почве), при постоянном контакте или при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияющее на здоровье человека и не вызывающее неблагоприятных последствий у его потомства. Устанавливается в законодательном порядке или рекомендуется компетентными учреждениями (комиссиями и т.п.).

Пруд-отстойник: водоем, в котором происходит сбор и осветление воды в процессе вымыва хвостов.

Пульпа: смесь хвостов с водой, сбрасываемых обогатительной фабрикой.

Суточная первичная валовая продукция: интегральный показатель функционирования сообщества фитопланктона в мезокосме при проведении натуральных экспериментов. Рассчитывается по методу Бруевича через определение растворенного кислорода в воде таллиевым безмембранным датчиком.

Хвостохранилище: часть хвостового хозяйства, включающая в себя комплекс сооружений, необходимых для складирования отходов обогатительной фабрики (ограждающие дамбы, пульповоды, водосбросные сооружения, насосные станции оборотного водоснабжения и др.).

Цементация (в гидрометаллургии): извлечение металла путем вытеснения из раствора его соли другим металлом (цементатором), имеющим более отрицательный стандартный потенциал. Это электрохимический процесс, иногда его называют внутренним электролизом. Для осуществления цементации необходимо, чтобы разность потенциалов превышала ~ 0.2 В. Кроме основной реакции вытеснения в процессе цементации могут наблюдаться побочные реакции - выделение H_2 , а также окисление и обратное растворение выделившегося металла, что ведет к увеличению расхода цементирующего металла.

Электрокоагуляция: процесс генерации коагулянтов *in situ* из железных (алюминиевых) электродов путем растворения при электролизе.

Электролиз: совокупность процессов, протекающих в растворе или расплаве электролита, при пропускании через него электрического тока.

Электрофлотация: удаление загрязняющих веществ на поверхность водоема на пузырьках водорода/кислорода, полученного при электролизе воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1161479 СССР. Способ очистки сточных вод от ионов железа и цветных металлов / Абдрахимов Ю.Р., Мукминов Р.А, Салимова Л.Н. // Бюл. - 1985. - №22. – С. 18-20.
2. А.с. 1244104 СССР. Способ очистки сточных вод от ионов меди (II) / Дыханов Н.Н., Курган Е.В. // Бюл. - 1986. - № 26. – С. 8-10.
3. А.с. 1288164 СССР. Способ очистки аммоний содержащих сточных вод от тяжелых металлов / Дыханов Н.Н., Курган Е.В. // Бюл. – 1987. - № 5. – С. 12-15.
4. А.с. 1495307 СССР. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов / Тимофеева С.С., Лыкова О.В., Мусорин Г.К., Амосова С.В.// Бюл. - 1989. - № 27. – С. 41-44.
5. А.с. 1696399 СССР. Способ извлечения цинка и кадмия из водных растворов электролитов / Багровская Н.А., Никифорова Т.Е, Рожкова О.В, Лилин С.А., Клейн В.П., Козлов В.А., Румянцев Е.М., Блиничев В.Н., Абакшин В.А., Костров В.В. // Бюл. - 1998.
6. А.с. 1766850А1 СССР. Способ извлечения тяжелых металлов из сточных вод / Быцан Н.В, Вольф Л.А., Золотова Г.Е., Казакевич Ю.Е., Туркин Е.И. // Бюл. – 1992. - № 37. – С. 22-26.
7. А.с. 1792923 СССР. Способ группового извлечения элементов из природных и сточных вод / Басаргин Н.Н., Чернова Н.В., Розовский Ю.Г. // Бюл. – 1993. - №5. - С. 9 -14.
8. А.с. 1838249 СССР. Способ очистки сточных вод от меди, железа и марганца / Стремовский Р.А. // Бюл. - 1993. - №32. – С.35-42.
9. А.с. 2052324 РФ. Способ получения порошка меди из медьсодержащих хлоридных растворов / Киселев А.В., Погудин О.В., Неясов Г.В., Чуб А.В., Криворучко С.Л. // Бюл. - 1996. - № 8. – С. 15-16.
10. А.с. 887473 СССР. Способ очистки кислых сточных вод от меди / Бреденфельд Н.В., Вакс Г.Л., Кожемякин В.А, Градова Н.С. // Бюл. - 1987.- № 45. – С. 33-34.
11. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин. - Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1970. - 432 с.
12. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия / В.А. Алексеенко.- М.: Логос, 2000. – 627 с.
13. Арнаутов, Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ / Н.В. Арнаутов. - Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1990. – 204 с.
14. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. – М.: Химия, 2000. - 408 с.
15. Беус, А.А. Геохимия окружающей среды / А.А. Беус, Л.И. Грабовская, Н.В. Тихонова.

- М.: Недра, 1976. - 248 с.

16. Бортникова, С.Б. Тяжелые металлы в районе складированных сульфидных отходов: распределение и пути консервации (Карабаш, Южный Урал) / С.Б. Бортникова, Е.П. Бессонова, Н.В. Максимова, Ю.П. Колмогоров, Н.В. Ожерельева (Юркевич), Д.Ю. Бессонов // Поверхность. – 2005. - № 9. – С. 25-30.
17. Бортникова, С.Б. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, А.А. Айриянц. – Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал ГЕО, 2003. – 120 с.
18. Бортникова, С.Б. Геохимия техногенных систем / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова. – Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2006. – 169 с.
19. Виноградов, А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры / А. П. Виноградов // Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555-571.
20. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справ. изд./ Под ред. В.А. Филова и др. - Л.: Химия, 1988. – 512 с.
21. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. изд./ Под ред. В.А. Филова и др. - Л.: Химия, 1989. – 592 с.
22. Войткевич, Г.В. Основы геохимии / Г.В. Войткевич, В.В. Закруткин. - М.: Высшая школа, 1976. – 367 с.
23. Гаськова О.Л. Особенности загрязнения почв в районе хранилища отходов пиromеталлургического извлечения цинка на Беловском цинковом заводе / О.Л. Гаськова, С.Б. Бортникова, В.Г. Кабанник, С.П. Новикова // Химия в интересах устойчивого развития. - 2012. - Т. 20. - № 4. - С. 419-428.
24. Гаськова, О.Л. Термодинамическая модель сорбции двухвалентных тяжелых металлов кальцитом в природно-техногенных обстановках / О.Л. Гаськова, М.Б. Букаты, Г.П. Широнова, В.Г. Кабанник // Геология и геофизика. - 2009. - Т. 50. - № 2. - С. 115-126.
25. Гаськова, О.Л. Полуэмпирическая модель описания сорбционных равновесий на поверхности глинистых минералов / О.Л. Гаськова // Геохимия. - 2009. - № 6. - С. 647-659.
26. Гаськова, О.Л. Экспериментальное изучение сорбции тяжелых металлов природными глинами с целью очистки дренажных вод / О.Л. Гаськова, В.Г. Кабанник // Химия в интересах устойчивого развития. - 2009. - Т. 17. - № 4. - С. 359-369.
27. Гашкина, Н. А. Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды (на примере влияния крупного медеплавильного комбината) / Н. А. Гашкина, Ю. Г. Тацкий,

- В. Н. Удачин, П. Г. Аминов // ГЕОХИМИЯ. – 2015. - Т. 3.- С. 264–275.
28. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Сагет, В.А. Ревич, Е.П. Янин и др.. – М.:Недра, 1990. – 335 с.
29. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. - Взамен ГН 2.1.5.689-98 и дополнений к ним: ГН 2.1.5.963а-00, ГН 2.1.5.1093-02; – Введ. 15.06.2003. – Москва: Минздрав РФ, 2003. – 6 с.
30. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. – Взамен ГОСТ 27384-87; Введ. 01.01.2004. – Минск: Изд-во стандартов, 2002. – 9 с.
31. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии. – Введ. 20.08.1999. – Москва: Госстандарт России, 1999. – 21 с.
32. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. – Введ. 01.07.2001. – Москва: Госстандарт России, 2001. – 35 с.
33. ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб. - Введ. 01.07.2001. – М.: Госстандарт России, 2001. – 7 с.
34. Дривер Дж. Геохимия природных вод / Дж. Дривер. - М.: Мир, 1985. 128 с
35. Жариков, В.А. Использование природных и искусственных геохимических барьеров для предотвращения антропогенного загрязнения окружающей среды: эксперимент и практика / В.А. Жариков, В.И. Сергеев, Т.Г. Шимко, А.В. Савенко и др.// Глобальные изменения природной среды. – 2001. С. 333-430.
36. Зарецкий, С.А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химических источников тока / С.А. Зарецкий, В.Н. Сучков. - М.: Высш. школа, 1980. 423 с.
37. Зверев, В.П. *Гидрогеохимия осадочного процесса* / В.П. Зверев. - М.: Наука, 1993. 176 с. *Труды ГИН РАН, вып. 477.*
38. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / В.В. Иванов; под ред. Э.К. Буренкова. - М.: Недра, 1994. - Кн. 2: Главные р – элементы. – 303 с.
39. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / В.В. Иванов; под ред. Э.К. Буренкова. - М.: Недра, 1996. - Кн.4: Главные d- элементы. - 408 с.
40. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / В.В. Иванов; под ред. Э.К. Буренкова. - М.: Экология, 1997. - Кн. 5: Редкие d – элементы. – 576 с.
41. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / В.В. Иванов; под ред. Э.К. Буренкова. - М.: Экология, 1997. – Кн. 6: Редкие f- элементы. - 607 с.

42. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов, В.С. Паколков и др.- М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
43. Карпов, И.К. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования / И.К. Карпов, К.В. Чудненко, Д.А. Кулик, О.В. Авченко и др.// Геохимия. – 2001. - №11. - С. 1207-1219.
44. Кораблев, Г.Г. О возможности рекультивации хвостохранилищ Карабашского медеплавильного комбината / Г.Г. Кораблев // Минералогия техногенеза. – 2002. С.316 - 321.
45. Крайнов, С.Р. Анализ разрешающих возможностей прогнозных моделей техногенного изменения химического состава подземных вод, их оптимальное геохимическое содержание / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко // Геохимия. – 2000. - №7. – С. 691-703.
46. Крайнов, С.Р. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / С.Р. Крайнов, Ю.В. Шваров, Д.В. Гричук. - М.: Недра, 1988. – 254 с.
47. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / С.Р. Крайнов, В.М. Швец. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
48. Крайнов, С.Р. Геохимические и экологические последствия изменений химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ / С.Р. Крайнов, Г.Ю. Фойгт, В.П. Закутин // Геохимия.- 1991. - №2. – С. 169-182.
49. Лазарева, Е. В. Поведение мышьяка и сурьмы в процессе гипергенного преобразования отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Лазарева Е. В. Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН. – Новосибирск, 2003. – 150 с.
50. Лиманцева, О.А. Прогноз влияния кислотного дренажа на изменение гидрогеохимической обстановки в районах сульфидсодержащих месторождений / О.А. Лиманцева, Б.Н. Рыженко, Е.В. Черкасова // Геохимия. – 2015. - № 10. - С. 945–960.
51. Максимович, Н.Г. Комплексный экран для защиты подземных вод в районе размещения шламов газоочистки / Н.Г. Максимович, В.И. Сергеев, Т.Г. Шимко // Экология и промышленность России. – 2006. - №12. - С.4-7.
52. Мехренина, О.С. Химический состав техногенных илов северной части карабашской геотехнической системы / О.С. Мехренина // Минералогия техногенеза. – 2001. - С.262-264.
53. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом с солью серебра РД 33 – 5.3.04

- 96: утв. ком. РФ по водному хозяйству 28.06.96. - М., 1996. – 15 с.
54. Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в природных водах титриметрическим методом РД 33 – 5.3.07 -96: утв. ком. РФ по водному хозяйству 28.06.96. - М., 1996. – 15 с.
55. Методика измерений массовой концентрации сульфатов в водах турбидиметрическим методом РД 52.24.405-95: утв. ГУЭМЗ Росгидромета 21.07.94, Ростов - на - Дону, 1995. – 10 с.
56. Мур, Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж.В. Мур, С. Рамамурти. - М.: Мир, 1987. – 288 с.
57. Ожерельева (Юркевич), Н.В. Ореолы тяжелых металлов в районе складированных сульфидных отходов (Южный Урал, Карабашский комбинат) / Н.В. Ожерельева // Экология России и сопредельных территорий: Тез. докл. Междунар. экологич. студенч. конф. 27-29 октября 2003 г. – Новосибирск, 2003. - С. 97-98.
58. Ожерельева (Юркевич), Н.В. Потенциальная опасность кислого дренажа и геохимические барьеры на пути распространения / Н.В. Ожерельева // Экология России и сопредельных территорий: Тез. докл. Междунар. экологич. студенч. конф. 28-30 октября 2004 г. – Новосибирск, 2004. - С. 130-132.
59. Панин, М.С. Химическая экология / М.С. Панин. Семипалатинск: Изд-во Семипалат. гос. ун- та, 2002. – 852 с.
60. Пат. 2011639 РФ. Обработка воды, промышленных и бытовых сточных вод или отстоя сточных вод / Горшков В.А., Фролова С.И., Чижов Н.Н., Кудрявский Ю.П. // Бюл. - 1994. - № 10. – С. 7-10.
61. Пат. 2042643 РФ. Способ очистки кислых и щелочных сточных вод от меди / Мишина О.В., Иванова В.И., Трофимова Л.А. // Бюл. - 1995. - № 8. – С. 12 -16.
62. Пат. 2051124 РФ. Способ очистки промышленных сточных вод от соединений меди / Ревенко Ю.А., Манаков С.А., Давыдов И.И., Крючек Н.М., Столица С.Г. // Бюл. - 1995. - №33. – С. 19-23.
63. Пат. 2074123 РФ. Способ электрохимической очистки сточных вод красильно-отделочных производств /Харзеева С.Э., Генъ Л.И. // Бюл. - 1997. - № 29. – С. 47-49.
64. Пат. 2085518 РФ. Способ глубокой очистки сточных вод от тяжелых металлов / Велично В.В., Емельянов В.И., Пирогова Ю.И., Большаков О.А, Поворов А.А., Ерохина Л.В., Павлова В.Ф., Петров Е.Г. // Бюл. - 1997. - № 44. – С. 32-38.
65. Пат. 2089638 РФ. Способ получения меди из сульфида меди / Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Моисеев Г.К., Маршук Л.А., Ивановский Л.Е., Ватолин Н.А. // Бюл. - 1997. - №

25. – С. 44-47.
66. Пат. 2177908 РФ. Способ получения коагулянта на основе смешанных солей алюминия / Алексеева Г.Н., Демидов В.П., Алифанова Н.Н., Шипкова Н.Л., Тонков Л. И., Галкин Е.А., Хусаинов У.Г., Миннибаев А.М. // Бюл. - 2002. - № 20. – С. 13-17.
67. Пат. 2178391 РФ. Способ обработки воды, содержащей ионы тяжелых металлов / Бейсман С.Я.Н., Дейкман Х. // Бюл. - 2002. - № 16. – С 34-38.
68. Пат. 2191750 РФ. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых цветных металлов / Жижаев А.И., Брагин В.И., Михайлов А.Г. // Бюл. - 2002. - № 19. – С. 41-43.
69. Пат. 2465215 РФ. 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. и др. // Бюл. – 2012. - № 30. – С 1-8.
70. Пат. JP60-034796(A) США. Process for the treatment of water containing heavy metal ions / Buisman C.J.N., Dijkman H. Оpubл. 22.02.1985.
71. Пат. WO1991016269 A1 США. Process for the treatment of water containing sulphur compounds / Buisman C.J.N. Оpubл. 10.1991.
72. Перельман, А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А.И. Перельман. - М.: Недра, 1972. - 287 с.
73. Перельман, А.И. Геохимия: учебное пособие для геологических специальностей университетов / А.И. Перельман. - М.: Высш. Школа, 1979.- 423 с.
74. Подчайнова, В.Н. Медь / В.Н. Подчайнова, Л.М. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
75. Белицина, Г. Д. Почвоведение. Почва и почвообразование: учебное пособие. / Г. Д. Белицина, В. Д. Васильевская, Л. А. Гришина и др.; под ред. В. А. Ковды, Б. Г. Розанова. — М.: Высш. шк., 1988. — 400 с.
76. Птицын, А. Б. Геохимия биосферы: учебное пособие / А.Б. Птицын. – Новосибирск: НГУ, 2013. - 158 с.
77. Птицын, А.Б. Проблемы освоения техногенных месторождений Забайкалья / А.Б. Птицын // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. - №3с-2. – С. 128-130.
78. Разворотнева, Л. И. Влияние структурных особенностей глинистых минералов на сорбцию радионуклидов / Л.И. Разворотнева, В.П. Ковалев, Л.Г. Гишинская, А.Е. Богуславский // Минералогия техногенеза. – 2002. С. 141-153.
79. Рекомендации по проектированию и строительству шламонакопителей и хвостохранилищ металлургической промышленности / ВНИИ ВОДГЕО. – М.: Стройиздат, 1986. – 128 с.

80. Рентгенофлюоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения / В.Б. Барышев,, Ю.П. Колмогоров, Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский // Журнал аналитической химии. – 1986. – Т. 41. – С. 389–401.
81. Росляков, Н.А. Зоны окисления сульфидных месторождений Западного Алтая / Н.А. Росляков. - Новосибирск: Наука, 1970. – 253 с.
82. Руководство пользователя по эксплуатации спектрометра с индуктивно-связанной плазмой IRIS. М.: Intertech corporation, 2000. – 150 с.
83. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. - Л.: Гидрометиздат, 1977. – 542 с.
84. Саева, О.П. Определение эффективности нейтрализации кислого дренажа геохимическими барьерами на основе природных материалов с помощью метода РФА-СИ / О.П. Саева, Н.В. Юркевич, В.Г. Кабанник, Ю.П. Колмогоров // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – т. 77. - № 2. - С. 236-239.
85. Сауков, А.А. Геохимия / А.А. Сауков. - М.: Наука, 1975. – 477 с.
86. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. - М.: Искусство, 1991. – 370 с.
87. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
88. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. - Л.: Химия, 1982. – 168 с.
89. Сухарев, Ю.И. Неорганические иониты и возможности их применения для очистки окружающей водной среды от техногенных загрязнений / Ю.И. Сухарев, Е.А. Кувыкина // Известия Челябинского научного центра. – 2001. - №4. - С. 63-67.
90. Тейлор, С.Р. Континентальная кора, ее состав и эволюция. Рассмотрение геохимической летописи, запечатленной в осадочных породах / С.Р. Тейлор, С.М. Мак-Леннан; перевод с англ. Соболева Р.Н., Соболевой Л.Т.; под ред. Л.С. Бородина. М.: Мир, 1988. - 379 с.
91. Удачин, В.Н. Химический состав и механизмы формирования кислых рудничных вод Южного Урала / В.Н. Удачин, Б. Вильямсон, К. Руджи, Г.Ф. Лонщикова и др. // Вода: химия и экология. – 2011. - №10. – С. 3-8.
92. Удачин, В.Н. Формы нахождения тяжелых металлов в воздухе и депонирующих средах при горнопромышленном техногенезе на Южном Урале / В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, К.А. Филиппова, С.Ю. Кайгородова и др. // Естественные и технические науки. – 2012. - № 6 (62). – С. 215-222.
93. Фишман, Г.И. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических

- волокон / Г.И. Фишман, А.А. Литник. -М.: Химия, 1971, 160 с.
94. Шимко, Т.Г. Оценка поглощающей способности экранов из силикатных гелей / Т.Г. Шимко, С.А. Лапицкий, В.И. Сергеев, З.П. Малашенко и др. // Геология. – 1994. - Ч. 2. - С. 105-113.
95. Эйхлер, В. Яды в нашей пище / В. Эйхлер. М.: Мир, 1993. – 237 с.
96. Юркевич, Н.В. Осаждение металлов, мышьяка и сурьмы из дренажного потока на карбонатном барьере по данным анализа РФА-СИ / Н.В. Юркевич, С.Б. Бортникова, С.А. Лапицкий, М.А. Фроликова, Ю.П. Колмогоров, О.П. Саева // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. - №11. – с.1-5.
97. Янин, Е. П. Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях / Е. П. Янин // Советская геология, 1988. № 10. С. 101–109.
98. Abrosimova, N. Assessment of the acid mine drainage potential of the waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu-Mo deposit / N. Abrosimova, O. Gaskova, A. Loshkareva, A. Edelev, S. Bortnikova // Journal of Geochemical Exploration. – 2015. – V. 157. – P. 1-14.
99. Alyüz, B. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins / B. Alyüz, S. Veli // Hazard. Materials. - 2009. – V. 167. – P. 482-488.
100. Aman, T. Bano Q. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent / T. Aman, A.A. Kazi, M. U. Sabri, Q. Bano // Colloid Surf. – 2008. – V. 63. – P. 116- 121.
101. Apiratikul, R. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash / R. Apiratikul, P. Pavasant // Chemical. Eng. - 2008. – V.144. – P. 245-258.
102. Ball J., Nordstrom D. User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic database. - Menlo Park, California: U.S. Geological Survey, 1991. – 51 p.
103. Baltpurvins, K.A. Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime / K.A. Baltpurvins, R.C. Burns, G.A. Lawrance, A.D. Stuart // Water Res - 1997. – V.31. – P. 973e980.
104. Beckers, J.M. Comparison of high resolution trace metal distribution with model simulation for surface water of the Gulf of Cadiz / J.M. Beckers, E.P. Achterberg, Ch. Braungardt // Estuarine, Coastal and Shelf science - 2007. – V. 74. – I. 4. – P. 692-702.
105. Belkacem, M. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique / M. Belkacem, M. Khodir, S. Abdelkrim // Desalination - 2008. – V. 228. – P. 245-254.
106. Blissett, R.S. A review of the multi-component utilization of coal fly ash / R.S. Blissett and

- N.A. Rowson // Fuel -2012. – V 97. – P. 1-23.
107. Blowes, W. D. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers / W. David Blowes, J. Carol Ptacek, G. Benner et al. // Journal of Contaminant Hydrology. – 2003. - V.45. - P. 123-137.
108. Bortnikova, S. Acid mine drainage migration of Belovo zinc plant (South Siberia, Russia): multidisciplinary study / S. Bortnikova, Y. Manstein, O. Saeva, N. Yurkevich et al. // Water Security in the Mediterranean Region, [NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security](#), Springer -2011. – P. 191-208.
109. Bortnikova, S. The combination of Geoelectrical Measurements and Hydro-Geochemical Studies for the Evaluation of Groundwater Pollution in Mining Tailings Areas / S. Bortnikova, N. Yurkevich, E. Bessonova, Y. Karin, O. Saeva // The Handbook of Environmental Chemistry . Springer Berlin Heidelberg, ISSN: 1867-979X (Print) 1616-864X (Online), DOI: 10.1007/698_2013_234, 2013.
110. Conca, J. L. Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb, Cd / J. L. Conca and J. Wright // Applied geochemistry, 2006. – V. 21. – P. 2188-2200.
111. Czurda, K.A. Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation / K.A. Czurda and R. Haus // Applied Clay science - 2002. – V. 21. – P. 13-20.
112. Deng, T. Seasonal variation of arsenic at the sediment-water interface of Poyang Lake, China / T. Deng, Y. Wu, X. Yu, Y. Guo, Y.W. Chen et al. // Applied Geochemistry - 2014. – V. 47. – P. 170-176.
113. Dinelly, E. Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy) / E. Dinelly, F. Lucchini, M. Fabbri, G. Cortecchi // Journal of Geochemical Exploration. – 2001. - V.74. - P. 141-152.
114. Doye, I. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests / I.Doye, J. Duchesne // Applied Geochemistry. – 2003. - V. 18. - I. 8. - P. 1197-1213.
115. Duan, J.C. Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graftpolyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu²⁺ ion / J.C. Duan, Q. Lu, R.W. Chen, Y.Q. Duan, et al. // Carbohydr. Polym, 2010. – V. 80. – P. 436-441.
116. Edelev, A. Composition of drainage mine waters interacting with sulfide-containing rock: a predictive estimation / A. Edelev // Russian Geology and Geophysics. – 2013. – V. 54. – I. 1. – P.110-119.
117. Fu, F.L. Application of a novel strategy coordination polymerization precipitation to the treatment of Cu²⁺-containing wastewaters / F.L. Fu, R.M. Chen, Y. Xiong // Sep. Purif.

- Technol. - 2006. – V.52. – P. 388-393.
118. Fu, F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review / F. Fu and Q. Wang // *Journal of Environmental Management*. – 2011. – V. 92. – P. 407-418.
119. Gadd, G. M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation / G. Gadd // *MICROBIOLOGY-SGM* – 2010.- V. 159. – P. 609-643.
120. Galan, E. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt / E. Galan, J.L. Gomez-Ariza, I. Gonzales et al. // *Applied Geochemistry* - 2003. – V. 18. – I. 3. – P. 409-421.
121. Guo, M.X. Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water / M.X. Guo, G.N. Qiu, W.P. Song // *Waste Manage* - 2010. – V. 30. – P. 308-315.
122. Hammarstrom, Jane M. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA / Jane M. Hammarstrom, Sibrell L. Philip and Harvey E. Belkin // *Applied Geochemistry*. – 2003. - V. 18. - I. 11. - P. 1705-1721.
123. Heidmann, I. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation / I. Heidmann and W.. J. Calmano // *Hazard. Mater.* - 2008. – V. 152. – P. 934-941.
124. Jambor, J. L. Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals / J. L. Jambor , J. E. Dutrizac , L. A. Groat // *Environmental Geology*. – 2002. – Vol. 43. – № 1. – p. 1-17.
125. Jusoh, A. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead / A. Jusoh, L.S. Shiung, N. Ali et al. // *Desalination* - 2007. – V. 206. – P. 9-16.
126. Ibarra, J. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод с помощью сульфированного бурого угля / J. Ibarra and Moliner R. // *Fuel*, 1984. – V. 63. - I 3. – P.377.
127. Kabbashi, N.A. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution / N.A. Kabbashi, M.A. Atieh, Al-Mamun et al.// *Environ. Science* - 2009. – V. 21. – P. 539-544.
128. Kaczala, F. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational setting/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust / F. Kaczala, M. Marques, W. Hogland // *Bioresour. Technology*. – 2009. – Vol. 100. – p. 235-243.
129. Kandah, M.I. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes / M.I. Kandah and J.L. Meunier // *Hazard. Materials* - 2007. – V. 146. – P. 283-288.
130. Kang, K.C. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated

- carbon and activated carbon fiber samples / K.C. Kang, S.S. Kim, J.W. Choi et al. // *Ind. Eng. Chem.* - 2008. – V. 14. – P. 131-135.
131. Landaburu-Aguirre, J. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments / J. Landaburu-Aguirre, V. García, E. Pongrácz et al. // *Desalination* - 2009. – V. 240. – P. 262-269.
132. Lengke, M. F. Improving management of potentially acid generating waste rock / M. F. Lengke, A. Davis, C. Bucknam // *Mine Water and the Environment* - 2010. – V. 29. – N. 1. – P. 29-44.
133. Li, Y.H. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites / Y.H. Li, F.Q. Liu, B.Xia et al. // *Hazard. Mater.* - 2010. – V.177, - P. 876-880.
134. Lin, Z. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden / Z. Lin // *The Science of the Total Environment* - 1997. – V. 198. – P. 13-31.
135. Lottermoser, B. G. Mine wastes: characterization, treatment, and environmental impacts / B. G. Lottermoser. – Germany, Berlin: Springer, 2007. – 304 p.
136. Ludwig, G. Очистка промышленных сточных вод от тяжелых металлов с помощью фильтров с гранулированным сорбентом на основе торфа / G. Ludwig and J. Simon // *Geol Jahrb* - 1983. – V. 6a. - P. 365.
137. Mirbagheri, S.A. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse / S.A. Mirbagheri and S.N. Hosseini // *Desalination* - 2005. – V. 171. – P. 85-93.
138. Mohan, D. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite a low cost sorbent / D. Mohan and S. Chander // *Hazard. Mater.* - 2006. – V. 137. – P. 1545-1553.
139. Motsi, T. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite / T. Motsi, N.A. Rowson, M.J.H. Simmons // *Int. J. Miner. Process.* – 2009. – V. 92. – P. 42-48.
140. Murthy, Z.V.P. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters / Z.V.P. Murthy and L.B. Chaudhari // *Hazard. Mater.* - 2008. - V 160. – P. 70-77
141. Nordstrom, D.K. Redox equilibria of iron in acid mine waters / D.K. Nordstrom, E.A. Jenne, J.W. Ball // *Chemical modeling in aqueous systems*, Ed. E.A. Jenne. Amer. Chem. Soc. Symp. Series 93. - Washington, 1979. - P. 51-79.
142. Nordstrom, D.K. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California / D.K. Nordstrom, C.N. Alpers, C.J. Ptacek, D.W. Blowes // *Environmental science*

and technology. – 2000. - V. 34. – I. 2. - P. 22-31.

143. Nordstrom, D.K. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters / D.K. Nordstrom // *Applied Geochemistry*. – 2011. – V. 26. – P. 1777 – 1791.
144. Nordstrom, D. K. Baseline and premining geochemical characterization of mined sites / D.K. Nordstrom// *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 57. – P. 17 – 34.
145. Nordstrom, D. K. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update / D. K. Nordstrom, D.W. Blowes, C.J. Ptacek // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 57. – P. 3 – 16.
146. Oliveira, L. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters / L. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves et al.// *Hazardous Materials*. – 2008. – V. 155. – P. 507-512.
147. Ostroski, I.C. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn (II) on zeolite / I.C. Ostroski, M.A.S.D. Barros, E.A. Silvab et al.// *Hazard Material*. – 2009. – V. 161. – P. 1404-1412.
148. Oztekin, Y. Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition / Y. Oztekin and Z. Yazicigil // *Desalination* . - 2006. – V. 190. – P. 79-88.
149. Özverdi, A. Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide / A. Özverdi and M. Erdem // *J. Hazard. Mater.* - 2006. - V 137. – P. 626-632.
150. Park, H.G. Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics / H.G. Park, T.W. Kim, M.Y Chae et al. // *Process Biochemistry* - 2007. – V.42. – P. 1371-1377.
151. Pillay, K. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution / K. Pillay, E.M. Cukrowska, N.J. Coville, // *Hazard. Mater.* - 2009. – V.166. – P. 1067-1075.
152. Rao, G.P. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review / G.P. Rao, C. Lu, F. Su, et al // *Sep. Purif. Technol.*, 2007. – V. 58. – P. 224-231.
153. Schiewer, S. Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels / S. Schiewer and S.B. Patil // *Hazardous Materials* - 2008. – V.157. – P. 8-17.
154. Shahalam, A.M. Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East / A.M. Shahalam, A. Al-Harthy, A. Al-Zawhry // *Desalination* -, 2002. – V. 150. – P. 235-245.
155. Schlegel, M.L. Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite / M.L. Schlegel, A. Manceau, L. Charlet

- et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 2001. - V. 65. - P. 4155-4170.
156. Sezer, G.A. Mineralogical and sorption characteristics of Ankara Clay as landfill liner / G.A. Sezer, A.G. Turkmenoglu, E.H. Gokturk // *Applied geochemistry* - 2003. – V. 18. – P.711-717.
157. Sidenko, N.V. Mobility of heavy metals in self-burning waste heaps of the zinc smelting plant in Belovo (Kemerovo Regiona, Russia) / N.V. Sidenko, R. Giere, S.B. Bortnikova et al. // *Journal of Geochemical Exploration.* - 2001. - V. 74. - P. 109-125.
158. Skousen, J. Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines / J. Skousen, J. Simmons, L. M. McDonald et al. // *Journal of Environmental Quality.* – 2002. –Vol. 31. – № 6. – p. 2034-2044.
159. Smolyakov, B.S. Behavior of metals (Cu, Zn and Cd) in the initial stage of water system contamination: Effect of pH and suspended particles / B.S. Smolyakov, A.P. Rizhikh, S.B. Bortnikova, O.P. Saeva // *Applied Geochemistry.* – 2010.- V.25/8. - P. 1153-1161.
160. Sobek, A. A. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils / A. A. Sobek, W. A. Schuller, J. R. Freeman et al, 1978. – U.S. EPA 600/2-78-054, 203 p.
161. Taffarel, S.R. On the removal Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites / S.R. Taffarel and J. Rubio // *Mineralogy engineer.* – 2009. – V 22. – P. 336-343.
162. Thiruvengkatachari, R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation / R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, R. Naidu // *Journal of Industrial and engineering chemistry* - 2008. – V. 14. – P. 145-156.
163. Vengris, T. Nickel, copper and zinc removal from waste water by modified clay sorbent / T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite // *Applied Clay Science* - 2001. V.18, 183–190.
164. Wang, H.J. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II) / H.J.Wang, A.L. Zhou, F. Peng et al. // *Colloid Interface Sci.*- 2007. – V. 316. – P. 277-283.
165. Wei, X. Mine Drainage: Characterization, Treatment, Modeling, and Environmental Aspect / X. Wei, F. A. Wolfe, Yu. Han // *Water Environment Research* - 2014. – V. 86, - N. 10, - P. 1515-1535.
166. Yurkevich, N.V. 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 / N.V. Yurkevich, O.P. Saeva, Y.G. Karin // *Toxicological & Environmental Chemistry* **DOI:** 10.1080/02772248.2015.1041955.
167. Yurkevich, N.V. As mobility in two mine tailings drainage systems and its removal

from solution by natural geochemical barriers / N.V. Yurkevich, O.P. Saeva, N.A. Pal'chik // Applied geochemistry. – 2012. – V. 27. – P. 2260-2270. DOI 10.1016/j.apgeochem.2012.05.012.

168. Zhuang, J.-M. Acidic Rock Drainage Treatment: A Review / J.-M. Zhuang // Recent Patents on Chemical Engineering. - 2009. – V. 2. – P.238-252.