

УДК 549.67

## Изучение комплексной сорбции в системе геотехногенные растворы – цеолитовые породы

Е. С. ЭПОВА, О. В. ЕРЕМИН, Р. А. ФИЛЕНКО, Г. А. ЮРГЕНСОН

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН,  
ул. Недорезова, 16а, Чита 672014 (Россия)**E-mail: apikur1@yandex.ru*

(Поступила 30.07.12)

### Аннотация

Представлены экспериментальные результаты изучения ионной подвижности металлов в геотехногенных растворах из карьера оловополиметаллического месторождения Шерловая Гора в присутствии цеолитсодержащих пород Шивиртуйского месторождения (Забайкалье). Установлена высокая сорбционная активность цеолитовых пород по отношению практически ко всем ионам металлов в растворе. Концентрирование в твердой фазе большого количества ионов цинка, железа, марганца и других элементов обусловлено обменом их на ионы натрия в структуре клиноптилолита.

**Ключевые слова:** геотехногенные растворы, цеолитсодержащие породы, сорбция, ионный обмен

### ВВЕДЕНИЕ

Природные цеолиты представляют собой сравнительно новый вид полезных ископаемых, практическое использование которых началось во второй половине прошлого столетия с открытием крупных месторождений в США, России, Японии и других странах.

В минералогической классификации цеолиты представляют класс каркасных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов со связанной водой. Пространственная структура таких веществ включает множество пор и каналов, в которых могут протекать процессы сорбции и ионного обмена, гидратации и дегидратации [1]. Эти свойства определяют широкое использование цеолитов в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, при решении вопросов, связанных с охраной окружающей среды, и др.

Несмотря на большое количество природных минералов-цеолитов (к настоящему времени их зарегистрировано свыше 50) [9], в основном используются более дорогостоящие их синтетические аналоги.

В Забайкальском крае сосредоточено около 80 % разведанных запасов природных цеолитов России. Основная масса их приурочена к крупнейшим Шивиртуйскому и Холинскому месторождениям [4, 8], цеолитоносность которых связывают с вулканической деятельностью юрско-раннемелового этапа развития территории [7]. Цеолитоносные горные породы этих месторождений нашли применение в сельском хозяйстве, ветеринарии, производстве строительных материалов, медицине [3, 6].

В Забайкальском крае имеется большое количество обводненных карьеров – Шерловая Гора, Ключевский, Бом-Горхон и др. [2]. Вода таких карьеров или отстойников, с одной стороны, представляет потенциальную экологическую опасность для окружающей среды, а с другой, – может быть интересна как природно-техногенный концентрат редких элементов. Например, вода в старых отстойниках Бом-Горхонского рудника содержит большое количество редкоземельных элементов (1.6 мг/л La, 4 мг/л Ce, 0.3 мг/л Pr, 0.9 мг/л Nd, 0.1 мг/л Sm, 0.5 мг/л U).

ТАБЛИЦА 1

Состав шивыртуйских клиноптилолитовых туфов, мас. %

Образцы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	SrO	H <sub>2</sub> O
Ш	64.30	13.90	1.24	0.14	0.40	1.36	0.02	2.16	1.55	2.38	0.15	–	–	12.08
Ш1	62.20	13.40	1.43	–	0.38	1.07	0.12	2.03	1.90	2.45	0.12	0.16	0.24	14.50

Примечания. 1. Ш – данные [5], Ш1 – экспериментальные данные нашей работы. 2. Прочерк – не определяли.

Цеолитсодержащие материалы активно используются для очистки воды [3, 10, 11]. Цель настоящей работы – исследование взаимодействия цеолитовых пород с геотехногенными растворами.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Шерловогорское оловорудное месторождение открыто в 1930 г. и приурочено к трубке взрыва, расположенной в западной части Шерловогорского рудно-магматического гранитного массива. В 1962 г. была введена в эксплуатацию обогатительная фабрика и началась добыча коренных руд карьерным способом. С 1992 г. разработка карьера прекращена, он заполнен озером.

Оловополиметаллические руды месторождения характеризуются сложным минеральным составом с существенной долей окисленных разностей сульфидов. В экспериментах использовалась вода карьерного озера, которая имела следующий макрокомпонентный состав, мг/л: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3625.5, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 200.7, Cl<sup>-</sup> 5.2, Ca<sup>2+</sup> 420.1, Mg<sup>2+</sup> 220.0, Zn<sup>2+</sup> 515.6, Mn<sup>2+</sup> 100.0, Al<sup>3+</sup> 33.5, Na<sup>+</sup> 30.9, Fe<sup>3+</sup> 10.7, K<sup>+</sup> 4.6, Cu<sup>2+</sup> 3.6, Cd<sup>2+</sup> 3.2, Ni<sup>2+</sup> 3.2, Sr<sup>2+</sup> 1.9.

### Подготовка туфов

Образцы цеолитсодержащих пород отобраны из карьера Шивыртуйского месторождения. Породы представлены вулканогенно-осадочными туфами, состоящими из клиноптилолита (до 90 %) и монтмориллонита (до 20 %) скрытокристаллической минерализации [4, 5].

Результаты химического анализа представлены в табл. 1. Содержание воды определено термогравиметрическим методом на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter.

Образцы туфов после дробления просеивались, промывались дистиллированной водой и высушивались. Для экспериментов использовались классы размерностью 1–2 и 2–3 мм в диаметре.

### Стационарные эксперименты

Образцы туфов размерностью 2–3 мм в диаметре и массой 5 г помещались в рас-

ТАБЛИЦА 2

Концентрации макро- и микрокомпонентов в исходном растворе и в растворе после взаимодействия с туфом, мг/л

Компоненты раствора	Раствор	
	Исходный	После взаимодействия с туфом
<b>Макрокомпоненты</b>		
Zn	515.6	290.0
Ca	420.0	300.0
Mg	220.0	177.5
Mn	100.0	63.8
Al	33.5	14.6
Na	30.9	463.3
Fe	10.7	0.4
K	4.6	11.3
Cu	3.6	1.6
Ni	3.2	2.2
Cd	3.2	1.7
Sr	1.9	2.7
<b>Микрокомпоненты</b>		
Co	900	620
Y	600	210
Pb	360	50
Be	180	79
Ba	10	60
La	20	40
Ag	11	5
Sc	6	2

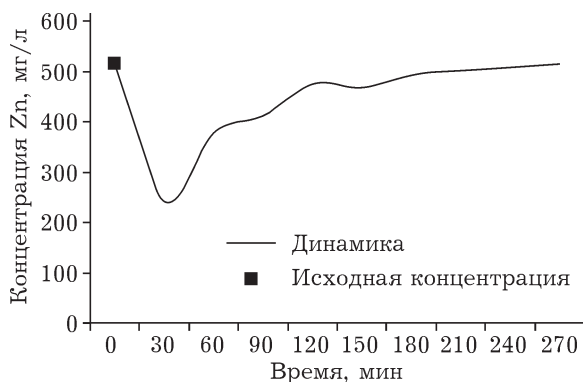


Рис. 1. Динамика концентрации цинка в фильтрующемся через туф растворе.

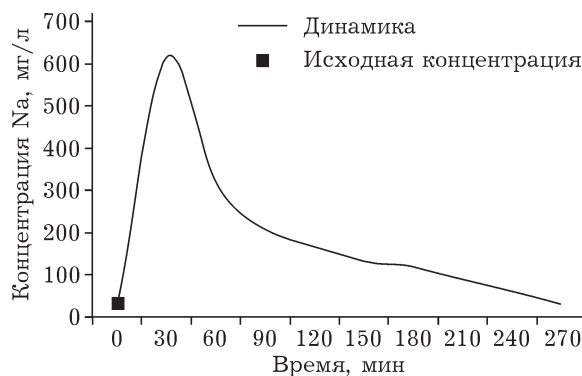


Рис. 2. Динамика концентрации натрия в фильтрующемся через туф растворе.

твор (50 мл) в закрытом сосуде на 7 сут. Затем раствор фильтровался и анализировался на содержание 31 элемента. В табл. 2 представлены данные по содержанию компонентов в растворах.

#### Динамические эксперименты

Класс размерностью 2–3 мм в диаметре массой 5 г помещали в проточный пластиковый сосуд вместимостью 5 мл. С помощью перистальтического насоса Peristaltic Pump Type pp1-05 (Польша) подавали геотехногенный раствор (300 мл) с постоянной скоростью 1.5 мл/мин. Отбирали по 30 мл фильтрата для проведения химического анализа.

Динамика сорбции ионов цинка представлена на рис. 1.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 2 видно, что практически все проанализированные элементы участвуют в процессах ионного обмена, заменяя натрий и калий в структуре цеолитов. В незначительной мере в процессах участвуют барий и стронций, перемещаясь из цеолитов в раствор.

При динамических экспериментах в течение 4–5 ч фильтрации происходит насыщение по всем ионам металлов. Сорбционная емкость при фильтрации для ионов цинка составила 5.8 мг/г туфа, для ионов марганца – 1.2 мг/г туфа, железа – 0.5 мг/г туфа. В процессе фильтрации из структуры цеолитов произошел вынос ионов натрия в количестве 15.1 мг/г породы (рис. 2).

По результатам проведенных исследований шивыртуйские цеолитсодержащие породы представляют собой хороший материал для сорбции металлов из геотехногенных растворов.

Одно из важных прикладных следствий полученных результатов, наряду с возможной очисткой геотехногенных вод, формирующихся в карьерах, – перспектива извлечения из этих вод полезных компонентов. Например, оценочные содержания цинка в воде озера карьера Шерловая Гора составляют 1400 т, иттрия – 1.5 т, серебра – 30 кг, скандия – 15 кг. В этой связи одной из важных задач дальнейших исследований становится изучение форм нахождения в цеолитовых ситах цинка, скандия, иттрия и серебра и возможности их рентабельного извлечения.

#### ВЫВОДЫ

1. Установлена принципиальная возможность поглощения клиноптилолитовым туфом токсичных элементов (Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Be, Y, Ag, Sc) из геотехногенных растворов, что позволяет разработать технологию очистки водоемов от этих экологически опасных элементов.

2. Извлечение из клиноптилолитового туфа в воду техногенного водоема щелочных (K, Na) металлов может способствовать ее смягчению и дальнейшему ее использованию в технических целях.

3. Известные в Забайкалье крупные запасы клиноптилолитовых туфов Шивыртуйского месторождения и цеолитов (гейландит, морденит, шабазит) других месторождений в

случае установления их высоких сорбционных свойств могут стать важным сырьем для очистки геотехногенных вод и извлечения и утилизации токсичных химических элементов.

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (проект № 11-05-98065-р\_сибирь\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 784 с.
- 2 Юргенсон Г. А., Четкин В. С., Аскоков В. М., Синица С. М., Птицын А. Б. Геологические исследования и горнопромышленный комплекс Забайкалья: История, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудоконных дел. Новосибирск: Наука, 1999. 574 с.
- 3 Зонхоева Э. Л. // Безопасность жизнедеятельности. 2010, № 6, с. 36-39.
- 4 Павленко Ю. В. Цеолитовые месторождения Восточного Забайкалья. Чита: Изд-во ЧитГУ, 2000. 101 с.
- 5 Павленко Ю. В., Белицкий И. А., Сереткин Ю. В. // Геология и геофизика. 1989. № 7. С. 116-119.
- 6 Паничев Л. М., Богомолов Н. И. Братов Н. П., Силкин С. П., Гульков А. Н. Цеолиты в хирургии. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. 120 с.
- 7 Гордиенко И. В., Жамойцина Л. Г., Зонхоева Э. Л., Леонов В. Е., Семушин В. Н. Цеолитоносность базальтов Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1989. 96 с.
- 8 Юргенсон Г. А. Минеральное сырье Забайкалья: учебное пособие. Ч. II. Неметаллическое сырье. Кн. 1. Топливо-энергетическое, горно-химическое и горно-технологическое сырье. Чита: Поиск, 2009. 308 с.
- 9 Bakakin V. V., Seryotkin Yu. V. // J. Struct. Chem. 2009. Vol. 50. P. 116-123.
- 10 Motsi T., Rowson N. A., Simmons M. J. H. // Int. J. Mineral Proc. 2011. Vol. 101. P. 42-49.
- 11 Wang S., Peng Y. // Chem. Eng. J. 2010. Vol. 156. P. 11-24.