

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ: ВОДА КАРЬЕРА (ШЕРЛОВАЯ ГОРА) – ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ (ШИВЫРТУЙСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ)

Ерёмин О.В., Эпова Е.С., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита,
e-mail apikur1@yandex.ru*

Природные цеолиты представляют сравнительно новый вид полезных ископаемых, практическое использование которых началось во второй половине прошлого столетия в связи 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 содержит множество пор и каналов, в которых могут проходить процессы сорбции и ионного обмена, гидратации и дегидратации [Брек, 1976]. Эти свойства определяют широкое использование цеолитов в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, в вопросах охраны окружающей среды и других сферах современной жизни.

Несмотря на большое количество природных минералов-цеолитов (к настоящему времени их зарегистрировано более 50) [Bakakin and Seryotkin, 2009], 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 Шивыртуйскому и Холинскому месторождениям [Павленко, 2000; Юргенсон, 2009], цеолитонность которых связывают с вулканической деятельностью юрско-раннемелового этапа развития территории [Цеолитонность ..., 1989]. Породы этих месторождений нашли применение в сельском хозяйстве, ветеринарии, медицине, в производстве строительных материалов, [Зонхоева, 2010; Паничев и др. 2004].

В Забайкальском крае существует большое количество обводнённых карьеров – Шерловая Гора, Ключевский, Бом-Горхон и др. [Геологические исследования..., 1999]. Вода таких карьеров или отстойников представляет потенциальную экологическую опасность для окружающей среды, с одной стороны, с другой, может быть интересна как природно-техногенный концентрат редких элементов. Например, вода в старых отстойниках Бом-горхонского рудника содержит большое количество редкоземельных элементов: La (1.5 мг/л), Ce (4 мг/л), а также U (0.5 мг/л) и др.

Цеолитсодержащие материалы активно используются для очистки воды [Зонхоева 2010; Motsi et al. 2011; Wang and Peng, 2010]. Целью настоящей работы является исследование взаимодействия цеолитовых пород с техногенными растворами.

Материалы и методы

Шерловогорское оловорудное месторождение было открыто в 1930 г., приурочено оно к трубе взрыва, расположенной в западной части Шерловогорского гранитного массива. В 1962 г. введена в эксплуатацию обогатительная фабрика и началась добыча коренных руд карьерным способом. С 1992 г. разработка карьера не ведётся, и он заполнен озером.

Особенностью олово-полиметаллических руд месторождения является их сложный минеральный состав с существенной долей окисленных разностей сульфидов. В экспериментах использовалась вода карьерного озера, химический состав которой приведён в таблице 1.

Таблица 1.

Макрокомпонентный состав озёрной воды карьера Шерловогорского месторождения.

Компонент водного раствора	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Na ⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺
Концентрация, мг/л	3625.5	242.7	5.2	420.1	220.0	515.6	100.0	33.5	30.9	10.7	4.6	3.6	3.2	3.2	1.9

Подготовка туфов

Образцы цеолитсодержащих пород отобраны из карьера Шивыртуйского месторождения. Породы представляют вулканогенно-осадочные туфы, состоящие из клиноптилолита (до 90 %) и монтмориллонита (до 20 %) скрытокристаллической минерализации [Павленко и др., 1989; Павленко, 2000].

Результаты химического анализа представлены в таблице 2. Содержание воды определено термогравиметрическим методом на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter.

Таблица 2.

Химический состав шивыртуйских клиноптилолитсодержащих туфов.

Ш – [Павленко и др, 1989], Ш1 – туф в экспериментах. Содержания компонентов %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	SrO	H ₂ 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

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 раствор (50 мл) в закрытом сосуде на 7 суток. Затем раствор фильтровался и анализировался на содержание 31 элемента. В таблицах 3 и 4 представлены содержания компонентов в растворах.

Таблица 3.

Концентрации макрокомпонентов (мг/л) в исходном растворе и в растворах после взаимодействия с туфом.

Компонент раствора	Исходный раствор	Раствор после взаимодействия с туфом
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

Таблица 4.

Концентрации микрокомпонентов (мкг/л) в исходном растворе и в растворах после взаимодействия с туфом.

Компонент раствора	Исходный раствор	Раствор после взаимодействия с туфом
Co	900	620
Y	600	210
Pb	360	50
Be	180	79
Ba	10	60
La	20	40
Ag	11	5
Sc	6	2

Динамические эксперименты

Класс размерностью 2-3 мм в диаметре, объёмом 5 мл фильтровался при постоянной скорости раствора 1.5 мл/мин.

Динамика сорбции ионов цинка представлена на рисунке 1.

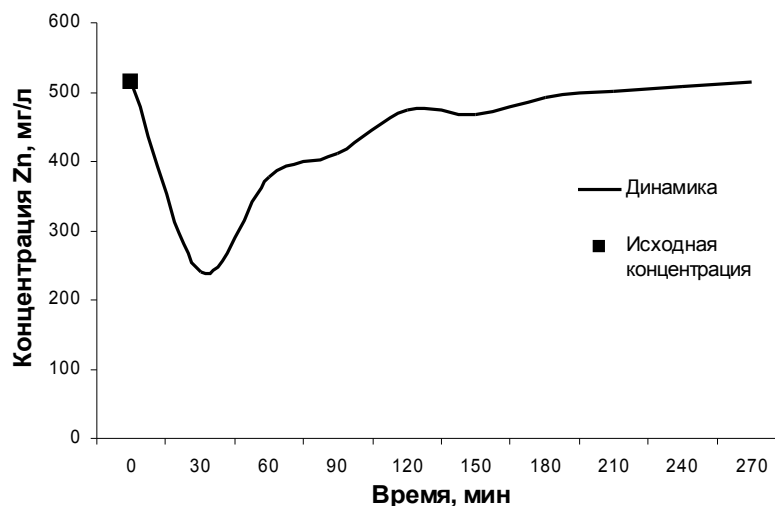


Рис. 1. Динамика концентрации цинка в фильтрующемся через туф растворе.

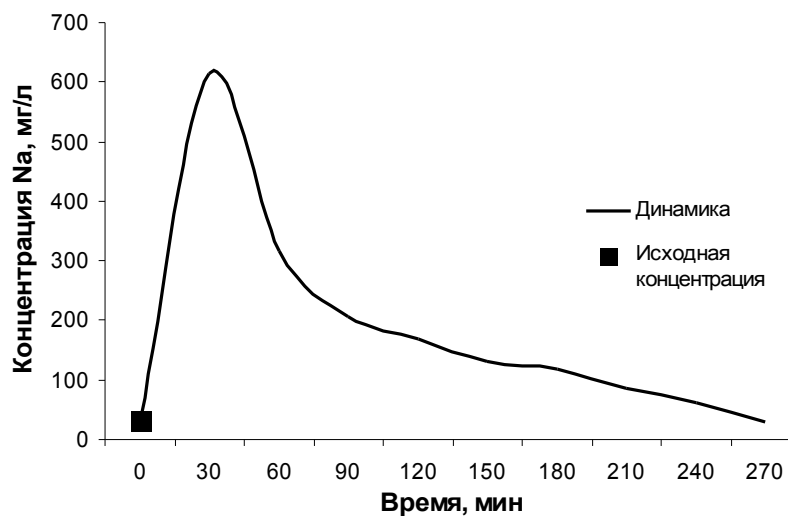


Рис. 2. Динамика концентрации натрия в фильтрующемся через туф растворе.

Результаты и обсуждение

Из табл. 3 и 4 видно, что практически все проанализированные элементы участвуют в процессах ионного обмена, заменяя натрий и калий в структуре цеолитов. Незначительно в процессах участвуют барий и стронций, перемещаясь из цеолитов в раствор.

При динамических экспериментах в течение 6-7 часов фильтрации происходит насыщение по всем ионам металлов. Сорбционная ёмкость при фильтрации составила для ионов цинка – 5.8 мг на 1 г туфа, ионов марганца – 1.2 мг, железа – 0.5 мг. В процессе фильтрации из структуры цеолитов произошёл вынос ионов натрия в количестве 15.1 мг на грамм породы (рис. 2).

На основе результатов проведённых исследований можно сказать, что шивыртуйские цеолитсодержащие породы представляют хороший материал для сорбции металлов из техногенных растворов.

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (проект № 11-05-98065-р_сибирь_а).

Литература

Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.

Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья: История, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудокопных дел / Г.А.Юргенсон, В.С.Чечёткин, В.М.Асосков и др. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 574 с.

Зонхоева Э.Л. Комплексное использование цеолитсодержащего сырья // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 6. С. 36-39.

Павленко Ю.В. Цеолитовые месторождения Восточного Забайкалья. – Чита: Изд-во ЧитГУ, 2000. – 101с.

Павленко Ю.В., Белицкий И.А., Серёткин Ю.В. Шивыртуин – цеолитсодержащий туф Восточного Забайкалья // Геология и геофизика. 1989. №7. С.116-119.

Паничев Л.М., Богомолов Н.И. Бгатов Н.П., Силкин С.П., Гульков А.Н. Цеолиты в хирургии. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. – 120с.

Цеолитоносность базальтов Забайкалья / Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г., Зонхоева Э.Л. и др. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1989. – 96 с.

Юргенсон Г.А. Минеральное сырьё Забайкалья: Учебное пособие. Часть II. Неметаллическое сырьё. Книга 1. Топливо-энергетическое, горно-химическое и горно-техническое сырьё. – Чита: Изд-во «Поиск», 2009. – 308 с.

Bakakin V.V., Seryotkin Yu. V. Unified formula and volume characteristics in comparative crystal chemistry of natural zeolites // [Journal](#) of Structural Chemistry. 2009. V.50. P. 116-123.

Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J.H. Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite // International Journal of Mineral Processing. 2011. V. 101. P. 42-49.

Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 156. P. 11-24.