

УДК 622.852.2+622.793.5

## Исследование взаимодействия искусственного геохимического барьера с раствором сульфата меди

Д. В. МАКАРОВ<sup>1</sup>, С. И. МАЗУХИНА<sup>1</sup>, Д. П. НЕСТЕРОВ<sup>2</sup>, Ю. П. МЕНЬЩИКОВ<sup>3</sup>, И. В. БОЧАРОВА<sup>2</sup>,  
А. А. НЕСТЕРОВА<sup>2</sup>, В. А. МАСЛОБОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,  
ул. Ферсмана, 14а, Апатиты 184209 (Россия)

E-mail: makarov@inep.ksc.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, ул. Ферсмана, 26а, Апатиты 184209 (Россия)

<sup>3</sup>Геологический институт Кольского научного центра РАН,  
ул. Ферсмана, 14, Апатиты 184209 (Россия)

(Поступила 23.06.10; после доработки 28.07.10)

### Аннотация

Исследовано взаимодействие искусственного геохимического барьера (сочетание серпентина и карбонатита) с раствором сульфата меди. Используются методы химического, рентгенофазового, дериватографического анализа и термодинамического моделирования. Показано, что продуктами взаимодействия барьера с раствором являются основные сульфаты меди – брошантит и познякит, а также хлоритоподобные фазы.

**Ключевые слова:** искусственные геохимические барьеры, осаждение меди, физико-химические геотехнологии, очистка природных и сточных вод

### ВВЕДЕНИЕ

Понятие “геохимические барьеры” было предложено профессором А. И. Перельманом [1]. Главная особенность барьеров – резкое изменение условий миграции и концентрации элементов. Именно на геохимических барьерах образуются рудные тела многих месторождений, поэтому исследование барьеров важно для разработки методики геохимических поисков. Кроме того, их изучение актуально для разработки способов снижения загрязнения окружающей среды, физико-химических геотехнологий, при организации подземного выщелачивания руд, закреплении грунтов в строительстве [2–4]. В этих технологиях возможно использование существующих природных и создание искусственных геохимических барьеров. В качестве материалов для барьеров могут применяться как при-

родные образования (грунты, горные породы, торф), так и техногенные отходы (пиритные огарки, отходы содового производства) [2].

Ранее было показано, что сочетание серпентина и карбонатита является перспективным материалом для осаждения никеля [5]. Цель настоящей работы – исследование взаимодействия этого барьера с раствором  $\text{CuSO}_4$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Использованные продукты для искусственных геохимических барьеров подробно описаны в работе [5]. Карбонатит (вскрышная порода Ковдорского месторождения комплексных руд, Кольский п-ов) состоит из кальцита  $\text{CaCO}_3$  (80 %) и доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Общее содержание карбонатов достигает 92 %. Использовали серпентин (серпофит) из массива

Пильгуярви (Печенгское рудное поле, Кольский п-ов). Упрощенная формула минерала описывается как  $Mg_5Fe(OH)_8[Si_4O_{10}]$ . Смесь (150 г) серпофита и карбонатита, измельченных до размера  $-0.1...+0.05$  мм, в массовом соотношении 1 : 1 помещали в делительную воронку высотой 0.2 м и увлажняли раствором  $CuSO_4$ , содержащим 0.1 г/л меди. Эксперименты продолжали в течение 500 сут. Расход раствора составлял 35 мл/сут. Периодичность подачи исходного раствора составляла 7 мл через каждые два часа в течение 8 ч. Растворы после фильтрации через вещество барьера собирали и проводили их химический анализ один раз в 3–5 сут. Определяли рН (иономер И-130.2М.1) и остаточное содержание меди. Использовали метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе “Квант-2 АФА” (погрешность не превышала 10 %). Для отбора проб твердого вещества из колонок использовали стеклянную тонкостенную трубку. Получали kern вещества геохимического барьера, равного высоте воронки, который затем разделяли на части. Состав каждого из образцов усредняли, проводили химический и рентгенофазовый анализ (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-2 ( $CuK\alpha$ -излучение). Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500D.

Физико-химическое исследование взаимодействия раствора  $CuSO_4$  с геохимическим барьером проведено с помощью программного комплекса “Селектор” (операционная система Windows) по методике, описанной в работе [6]. Расчеты проведены при температуре 20 °С. При разработке модели старались приблизить систему к наблюдаемой в лабораторном эксперименте. Твердая фаза содержала 55.42 г серпофита, 44.34 г кальцита и 11.08 г доломита. Система была открыта к 1 кг атмосферы. Барьер разделили по толщине на три слоя. Внешним управляющим фактором служил раствор сульфата меди (60 г раствора за один относительный временной цикл, концентрация меди 0.1 г/кг раствора). Предполагалось, что в каждом слое в реакцию вступало 10 % вещества. Повторяемость событий позволяла исследовать процесс в относительных единицах времени. Общее количество временных циклов было равным 500.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение величины рН раствора  $CuSO_4$  после фильтрации через искусственный геохимический барьер. Видно, что рН с течением времени изменяется незначительно, а среднее значение водородного показателя составляет примерно 7.8.

Остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации в основном не превышала 0.2 мг/л (рис. 2). После 300 сут экспериментов наблюдались отдельные “всплески” значений остаточной концентрации до 0.5–0.8 мг/л, причины которых не вполне ясны.

В твердой фазе барьера наблюдали значительный градиент содержания меди: от 15.8 % в тонком верхнем слое до 0.017 % – в нижнем.

Результаты РФА твердой фазы различных слоев барьера представлены на рис. 3. В верхних слоях барьера отчетливо фиксируется основной сульфат меди – познякит  $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$ . Кальцит и доломит в верхних слоях не обнаружены. Появляются реф-

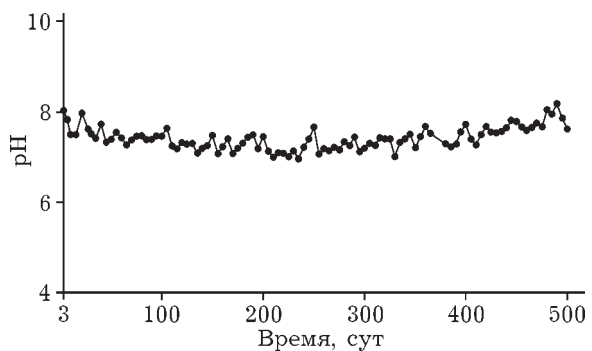


Рис. 1. Изменение величины рН раствора  $CuSO_4$  после фильтрации через геохимический барьер.

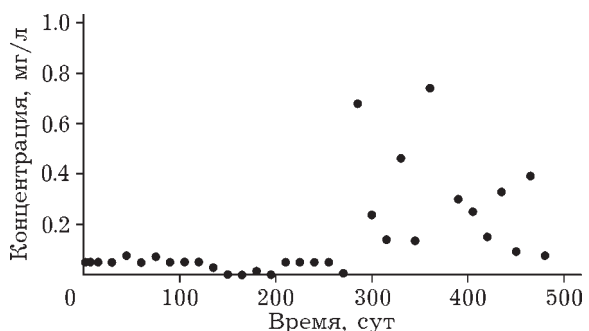


Рис. 2. Остаточная концентрация меди в растворе после фильтрации через геохимический барьер.

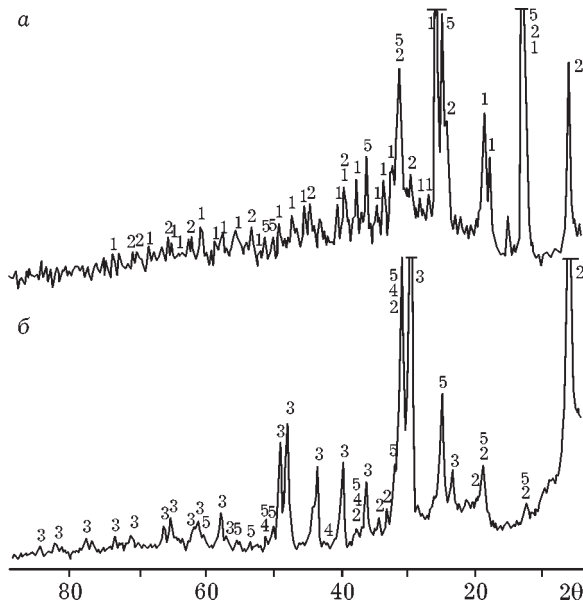
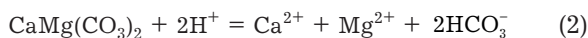


Рис. 3. Дифрактограммы минеральных фаз верхнего (а) и нижнего (б) слоев геохимического барьера после взаимодействия с раствором  $\text{CuSO}_4$ : 1 – познякит, 2 – хлорит, 3 – кальцит, 4 – доломит, 5 – серпофит.

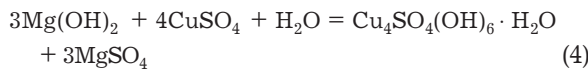
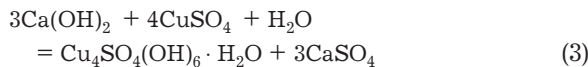
лексы хлоритоподобных фаз, зафиксированные как в верхнем, так и в нижнем слое.

В данном случае основными процессами, вероятно, можно считать следующие:

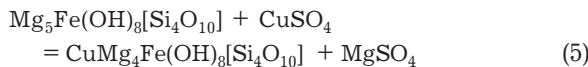
1) растворение карбонатов, преимущественно в верхнем слое:



2) образование познякита по реакциям



3) появление хлоритоподобных фаз, возможно, медьсодержащих:



На рис. 4 представлены результаты комплексного термического анализа вещества верхнего и нижнего слоев барьера после взаимодействия с раствором сульфата меди. Для кривой ДТА вещества из верхнего слоя барьера характерны три эндотермических эффекта, которым соответствуют три стадии потери массы (см. рис. 4, а). К сожалению, процессы термических превращений серпентина, хлорита

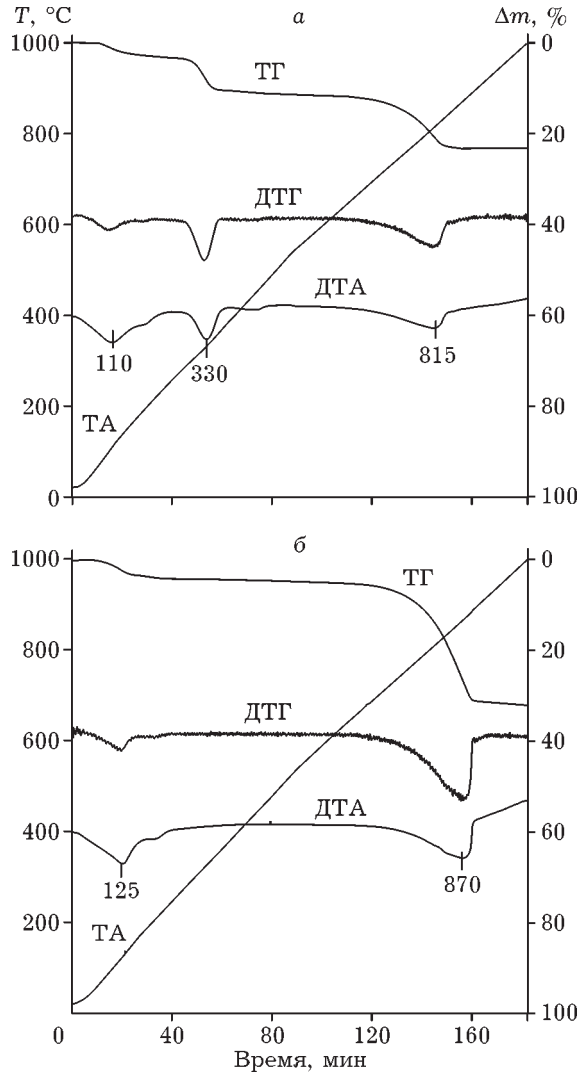


Рис. 4. Дериватограммы образцов верхнего (а) и нижнего (б) слоев геохимического барьера после взаимодействия с раствором  $\text{CuSO}_4$ .

рита и познякита протекают в схожих температурных интервалах, поэтому оценить на основе термогравиметрических данных количественное соотношение минеральных фаз не представляется возможным. Снижение массы в интервале температур 80–200 °C обусловлено удалением адсорбционной воды из серпентина (хлорита) и кристаллизационной воды из познякита [7]. Эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы в интервале температур 275–355 °C, связан с удалением конституционной воды из познякита с образованием тенорита ( $\text{CuO}$ ), антлерита ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) и долерофанита ( $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ ) [7]. Третья область снижения массы в интервале температур 672–852 °C мо-

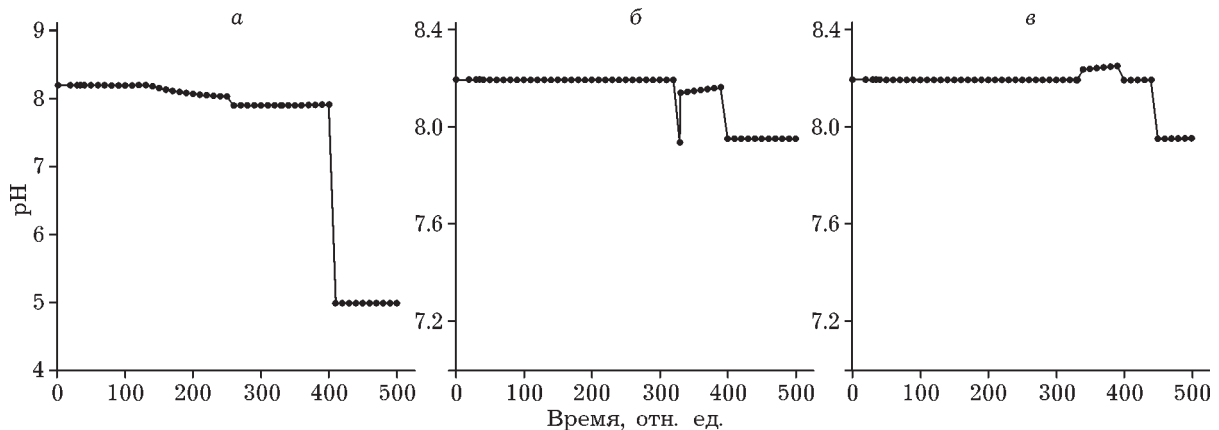


Рис. 5. Изменение величины pH раствора после фильтрации через верхний (а), средний (б) и нижний (в) слои геохимического барьера с течением времени по данным физико-химического моделирования.

жет соответствовать удалению OH-групп из серпентина (хлорита) с разрушением его структуры и десульфатизации долерофанита [7]. На кривой ДТА вещества из нижнего слоя барьера наблюдается два эндотермических эффекта, которым соответствуют две стадии потери массы на кривой ТГ (см. рис. 4, б). Первый эффект с минимумом при 125 °С связан с потерей адсорбционной воды серпентином, второй (при 870 °С) – с удалением OH-группы из серпентина (хлорита) и декарбонизацией кальцита [7]. Ввиду малого количества в пробе доломита эффект декарбонизации  $MgCO_3$  не фиксируется как самостоятельный минимум.

Данные физико-химического моделирования представлены на рис. 5–7. Видно, что для верхнего слоя характерно монотонное сни-

жение величины pH с двумя небольшими перегибами. Далее, после 400 циклов наблюдается резкое ее снижение до уровня pH 4.98 (см. рис. 5, а). Перегибы на кривой pH – время соответствуют снижению содержания кальцита и доломита в твердой фазе вплоть до их исчезновения, а резкое снижение величины pH – исчезновению серпентина (см. рис. 6, а). В отличие от лабораторных экспериментов, в результате которых образовывался познякит, в модели наблюдается сначала резкий, а затем плавный рост содержания другого основного сульфата меди – брошантита  $Cu_4SO_4(OH)_6$ . В твердой фазе также фиксируются хлорит и кремнезем. Синхронно ведет себя и остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации че-

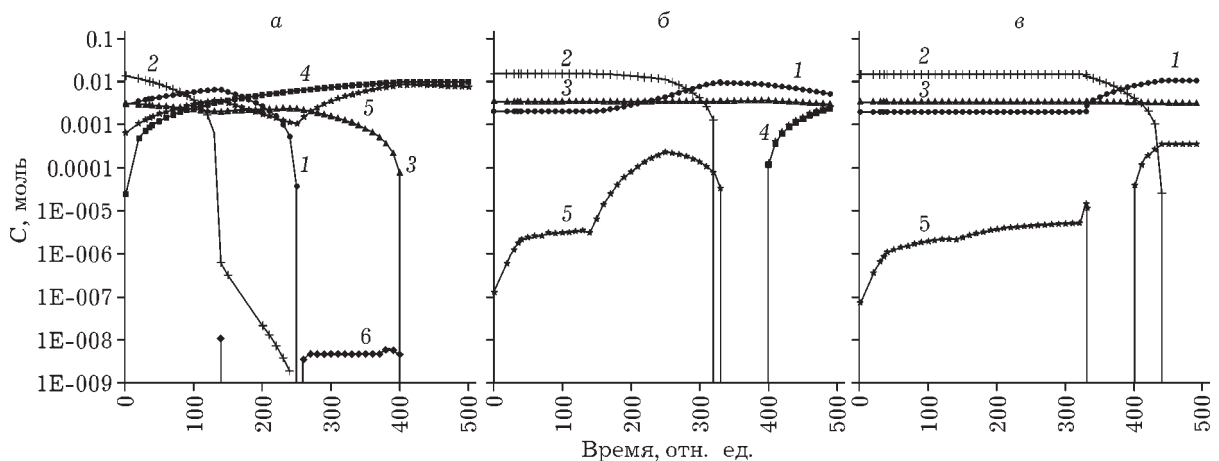


Рис. 6. Изменение содержания минералов в твердой фазе верхнего (а), среднего (б) и нижнего (в) слоев геохимического барьера с течением времени по данным физико-химического моделирования: 1 – доломит, 2 – кальцит, 3 – серпентин, 4 – брошантит, 5 – кремнезем, 6 – хлорит.

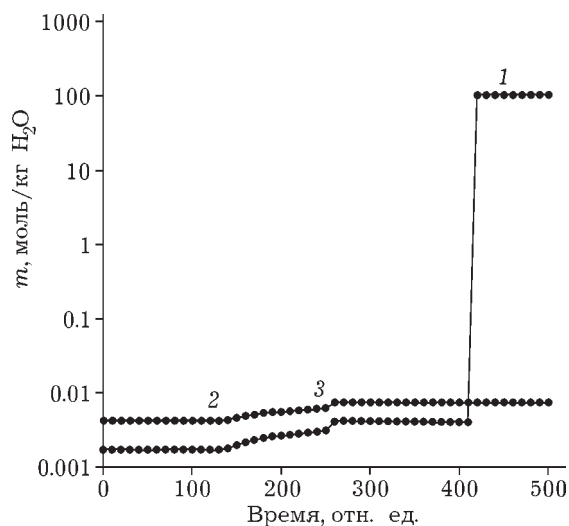


Рис. 7. Изменение остаточной концентрации ионов меди в растворе после фильтрации через верхний (1), средний (2) и нижний (3) слои геохимического барьера с течением времени по данным физико-химического моделирования.

рез верхний слой (см. рис. 7, кривая 1). Взаимодействие с раствором  $\text{CuSO}_4$  среднего и нижнего слоев имеет аналогичный характер. Снижение величины pH раствора на выходе среднего слоя с pH 8.16 до 7.95 соотносится с уменьшением водородного показателя после фильтрации через верхний слой (см. рис. 5, а, б). После 300 циклов резко снижается содержание в твердой фазе кальцита (см. рис. 6, б). Содержание серпентина стабильно, а содержание доломита даже несколько увеличивается. После 400 циклов в среднем слое начинается образование брошантита (см. рис. 6, б). Остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации через средний слой в течение 500 циклов растет незначительно (см. рис. 7, кривая 2). Величина водородного показателя после фильтрации через нижний слой незначительно снижается (с pH 8.20 до pH 7.95) после 440 циклов (см. рис. 5, в). Этому моменту соответствует снижение содержания кальцита в твердой фазе слоя (см. рис. 6, в). Остаточная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  изменяется во времени аналогично среднему слою (см. рис. 7, кривая 3).

Таким образом, в модели отражена наблюдаемая зональность по толщине геохимического барьера в распределении исходных и новообразованных минеральных фаз и содержании меди. Очевидно, что по мере уве-

личения временных циклов закономерности, наблюдаемые для верхнего слоя, будут наблюдаться в среднем и нижнем слоях до полного исчезновения исходных минералов и насыщения барьера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сочетание серпентина и карбонатита представляет собой перспективный геохимический барьер для осаждения меди. В результате длительного взаимодействия минералов с раствором сульфата меди происходит образование новых фаз: основных сульфатов – познякита (брошантита) – и слоистых гидросиликатов типа хлорита. Результаты физико-химического моделирования в основном подтверждают данные лабораторных экспериментов и позволяют прогнозировать поведение барьера при длительном взаимодействии с раствором.

Одна из возможных областей использования геохимических барьеров – физико-химические геотехнологии, где они могут выступать в качестве обогащаемого слоя с формированием в материале барьера техногенных руд [4, 5]. За все время нашего эксперимента более 99.8 % металла (за исключением единичных “всплесков”) осаждалось на барьере. Среднее содержание меди в материале барьера составило 1.16 %. В принципе, при условии попутного осаждения других цветных металлов (никеля, кобальта) полученный продукт может характеризоваться как техногенная руда и рентабельно перерабатываться с использованием гидро- и пирометаллургических методов. Отметим также, что в статье показана лишь принципиальная возможность применения барьера в геотехнологиях. Необходим поиск оптимальных технологических решений, обеспечивающих интенсификацию процессов фильтрации растворов и осаждения металлов, снижение градиентов содержания металлов по толщине слоя барьера и т. д.

Вторая область использования геохимических барьеров – очистка природных и сточных вод. Нами были проведены лабораторные испытания барьера с использованием загрязненных вод в зоне действия предприятий ОАО “Кольская ГМК”. Использовали природ-

ную воду оз. Нюдъявр, находящегося в зоне влияния комбината “Североникель”. Вода имела следующий состав, мкг/л: Ni 389, Cu 53.7, Fe 264; рН 6.8. Опыты проводили в статических условиях, моделирующих возможность добавления реагентов в водную фазу хвостохранилищ и в природные водоемы. Установлено, что при соотношении реагент : вода, равном 10–20 г/л, остаточные концентрации металлов в растворе не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ “Научная школа академика В. А. Чантурия” НШ-3184.2010.5 и РФФИ (проект № 10-05-98805р\_север\_а). Д. В. Макаров признателен за финансовую поддержку исследований “Фонду содействия отечественной науке”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Перельман А. И. Геохимия. М.: Высш. школа, 1989. 528 с.
- 2 Максимович Н. Г., Блинов С. М., Потапов С. С. Минералогия техногенеза–2001. Миасс: Изд. Ин-та минералогии УрО РАН, 2001. С. 242.
- 3 Изотов А. А., Ковердяев О. Н., Вершинина О. О. // Горн. журн. 2006. № 10. С. 103.
- 4 Бортникова С. Б. Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах (вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы): автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, 2001. 48 с.
- 5 Макаров Д. В., Мазухина С. И., Нестерова А. А., Нестеров Д. П., Меньшиков Ю. П., Зоренко И. В., Маслобоев В. А. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 3. С. 283.
- 6 Чудненко К. В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Иркутск, 2007. 46 с.
- 7 Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розанова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.