

УДК 549.67

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД
В ИЗВЛЕЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНИЧНЫХ ВОД**

**О. В. Еремин¹, Е. С. Эпова¹, Р. А. Филенко¹,
О. С. Русаль¹, В. А. Бычинский²**

¹*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, E-mail: yeroleg@yandex.ru,
ул. Недорезова, 16а, 672002, г. Чита, Россия*

²*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, E-mail: val@igc.irk.ru,
ул. Фаворского, 1а, 664033, г. Иркутск, Россия*

В рудничных водах ряда месторождений Забайкалья определены содержания ценных металлов, извлечение которых из растворов с использованием цеолитовых пород может иметь экономическую выгоду. Проведены эксперименты по насыщению натриевых и аммонийных форм шивыртуйских клиноптилолитовых пород в металлоносных растворах Шерловогорского и Бом-Горхонского рудных районов. В лабораторных условиях реализована технологическая схема выделения сорбированных цеолитовыми породами металлов посредством вытеснения их концентрированными солями аммония с последующим прокаливанием фильтратов до 500 °С. Получены пеки, содержание металлов в которых определяется зависимостью от их концентраций в растворах, методов насыщения и использованных элюентов. Фильтрационные условия насыщения аммонийных форм цеолитов растворами с карьерного оз. Шерловая Гора и последующее выделение поглощенных металлов ацетатом аммония показали долю извлечения лантаноидов, равную 73 %. Полученные результаты с учетом многократной регенерации сорбента могут быть реализованы при разработке рентабельной технологии извлечения редкоземельных элементов из рудничных растворов.

Металлоносные рудничные растворы, цеолитовые породы, аммонийные соли, извлечение металлов

DOI: 10.15372/FTPRPI20170515

В условиях растущей потребности промышленности в ценных металлах добыча их из техногенных источников — металлоносных рудничных вод, отходов горнорудной промышленности, металлургических предприятий и др. — с использованием природных цеолитов может оказаться экономически выгодной [1–3]. Цеолиты обладают высокими сорбционными и ионообменными свойствами, способностью к модификации [4] и регенерации [5], что значительно расширяет возможности их применения.

Более чем 300-летняя деятельность рудного производства в Забайкальском крае привела к тому, что многие водные объекты промышленных ландшафтов содержат повышенные концентрации растворенных форм металлов и металлоидов [6, 7]. Например, в воде карьерного озера олово-полиметаллического месторождения Шерловая Гора находится около 2 т лантаноидов,

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Забайкальского края (проект № 14-05-98012 p_сибирь_a).

в основном тяжелых и иттрия [8]; концентрации легких лантаноидов и актиноидов в отстойниках рудника месторождения вольфрама Бом-Горхон достигают нескольких граммов в литре [9]. Металлоносные рудничные воды представляют не только экологическую опасность для окружающей среды, но могут рассматриваться и как потенциальная жидкая руда, содержащая широкий спектр ценных химических элементов, разработка технологий извлечения которых решает задачи комплексной переработки и утилизации отходов горного производства.

Цель работы — опробование экспериментальной схемы извлечения металлов из рудничных растворов посредством модифицированных форм цеолитсодержащих пород.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб воды проводился в летние периоды 2014–2016 гг. на ряде месторождений Забайкалья (рис. 1). Химический состав растворов определялся методом ICP-MS (лаборатория “СЖС Лимитед”, г. Чита). Максимальные содержания элементов в рудничных растворах и сравнение их с базовыми уровнями в воде оз. Байкал представлены в табл. 1.

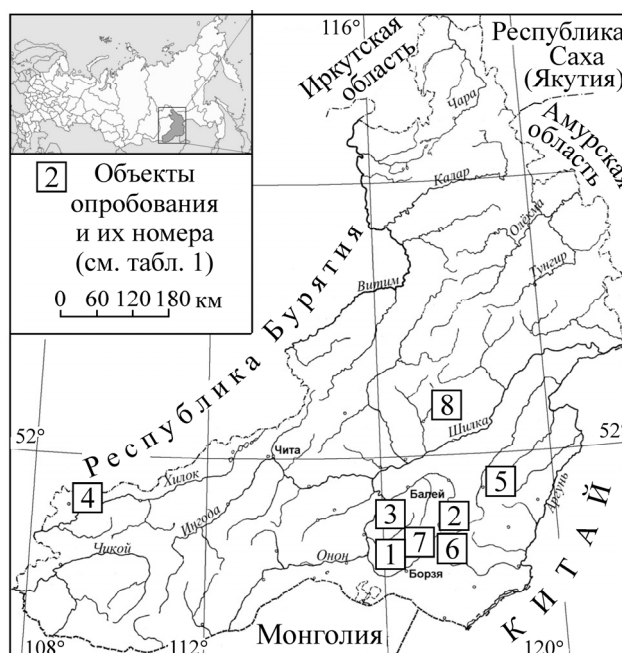


Рис. 1. Места отбора водных проб на месторождениях Забайкалья

В качестве сорбентов выступали цеолитсодержащие породы Шивыртуйского месторождения (Забайкалье) — шивыртуины [14–17]. Основные минералы пород представлены клиноптилолитом (до 90 %) и монтмориллонитом (до 10 %) с примесями кварца, полевых шпатов и слоистых силикатов. После измельчения и разделения на классы цеолиты промывались дистиллированной водой с отделением взвеси. Для экспериментов брали цеолиты класса размерности 1–2 мм в диаметре.

Для увеличения практической ионообменной емкости цеолитов часто применяют модификацию стехиометрического состава подвижных катионов. В настоящей работе использованы натриевые (Na–Ш) и аммонийные (NH₄–Ш) формы шивыртуинов (Ш), полученные взаимодействием природных образцов с растворами хлорида натрия и нитрата аммония по методикам [11, 18]. Химический состав цеолитов приведен в табл. 2. Содержания металлов и кремния определялись методом ICP-MS, воды — термогравиметрическим анализом, аммония — колориметрическим методом.

ТАБЛИЦА 1. Максимальные концентрации элементов в водах месторождений Забайкалья в сравнении с базовыми уровнями оз. Байкал по данным [10]

Элемент	Содержание элементов			E, мг/г
	в оз. Байкал, мкг/л	в металлоносных водах, мкг/л	в рудах месторождений Забайкалья, мг/г	
Sc	0.001–0.004	11.2 ¹⁾	0.010–0.8	40.16
Y	0.003–0.006	5 460 ¹⁾	0.09–1.2	79.42
La	0.001–0.003	1 600 ⁴⁾	0.06–1.5	124.09
Ce	0.001–0.004	4 000 ⁴⁾	0.09–5.0	125.17
Pr	0.0003–0.0005	300 ⁴⁾	0.03–1.2	125.88
Nd	0.001–0.002	900 ⁴⁾	0.03–1.8	128.85
Sm	0.0003–0.0005	398 ¹⁾	0.01–0.9	134.36
Eu	0.003–0.005	4.94 ¹⁾	0.001–0.006	135.75
Gd	0.0004–0.0006	87.5 ¹⁾	0.02–0.4	140.48
Tb	0.00006–0.00008	15.0 ¹⁾	0.01–0.2	141.97
Dy	0.00004–0.0005	91.3 ¹⁾	0.003–0.03	145.17
Ho	0.00008–0.00010	20.2 ¹⁾	0.001–0.1	147.34
Er	0.0002–0.0004	52 ¹⁾	0.001–0.03	149.42
Tm	0.00005–0.00007	7.3 ¹⁾	0.001–0.1	150.91
Yb	0.0002–0.0004	114.1 ¹⁾	0.001–0.03	154.58
Lu	0.00006	6.69 ¹⁾	0.001–0.03	156.31
As	0.3–0.5	233 ²⁾	32.5–84.6	67.4
Sb	0.03–0.20	62.4 ⁵⁾	5–300	108.77
Be	0.0004–0.0012	555 ¹⁾	0.5–15	12.08
Bi	—	26.3 ²⁾	0.7–1.1	186.69
Cd	0.001–0.010	27 800 ¹⁾	0.02–2.6	150.63
Re	0.0006–0.0008	0.7 ¹⁾	0.015–0.28	166.34
In	—	4.0 ¹⁾	0.003–0.034	102.57
Ag	0.001–0.004	99.6 ³⁾	0.01–0.5	298.09
U	0.4–0.7	500 ⁴⁾	0.3–10	159.46
Th	0.002–0.020	900 ⁴⁾	0.013–15.1	155.44
Tl	0.0005–0.0010	51.3 ¹⁾	0.003–0.055	182.58
Cs	0.002–0.008	30.8 ⁵⁾	0.03–6	356.44
Cr	0.03–0.09	90 ⁶⁾	1–30	46.45
Ga	0.001–0.002	18 ¹⁾	0.9–100	62.27
Hf	—	2.38 ¹⁾	0.1–1	120.60
Mo	0.8–1.5	798 ⁸⁾	0.1–0.3	64.29
Nb	—	3.09 ⁷⁾	0.1–5	49.85
Rb	0.3–0.6	147 ⁵⁾	0.1–5	229.10
Se	0.03–0.06	197 ¹⁾	0.003–0.4	105.80
Ta	—	2.28 ¹⁾	0.05–2	96.96
Te	—	3.8 ⁷⁾	0.037–1.3	170.98
W	0.05–0.07	53.5 ¹⁾	1–30	82.12
Zr	0.001–0.003	263 ⁶⁾	5–30	61.12
Li	1.7–2.2	—	0.5–7	18.7
Co	0.02–0.05	4 730 ¹⁾	0.05–1.9	79.5
Ni	0.1–0.5	15 900 ¹⁾	0.13–61	79.2
Cu	0.2–1	3 300 ¹⁾	0.2–40	85.8
Zn	0.4–4.3	950 000 ¹⁾	10–400	88.3

Примечание. E — полная (теоретическая) ионообменная емкость шивиртуина для одного элемента [11] в сравнении с интервалами содержаний в рудах месторождений Забайкалья по данным [12, 13]; 1) — карьер Шерловогорского ГОКа; 2) — штольня Акатуй; 3) — отвал Букука; 4) — водоотстойник Бом-Горхон; 5) — водоотстойник Новоширокинского ГОКа; 6) — углекислотный минеральный источник Базаново; 7) — штольня Антонова Гора; 8) — водоотстойник Жирекенского ГОКа

ТАБЛИЦА 2. Химический состав использованных сорбентов, %

Компонент	Ш	Na-Ш	NH ₄ -Ш
SiO ₂	64.21	63.97	63.90
Al ₂ O ₃	13.79	13.73	14.50
CaO	2.54	1.40	0.20
MgO	0.93	0.95	0.56
Na ₂ O	1.28	1.99	0.16
K ₂ O	3.86	3.25	1.06
Fe ₂ O ₃	1.27	1.32	1.51
MnO	0.08	0.12	0.13
TiO ₂	0.37	0.39	0.39
NH ₃	Не опр.	Не опр.	10.00
H ₂ O	11.54	11.98	7.21
Ba	0.14	0.14	0.04
Sr	0.19	0.19	5·10 ⁻³
Cs	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³	9·10 ⁻⁴
Σ	100.20	99.43	99.67

Основные этапы извлечения металлов из водных растворов можно представить в виде схемы на рис. 2.

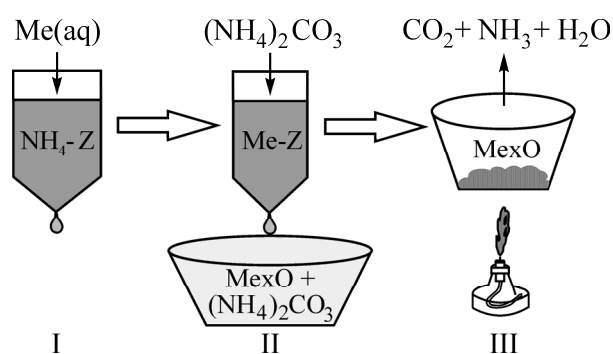


Рис. 2. Схема извлечения металлов из водных растворов с использованием цеолитов: Me(aq) — растворенная водная форма металла; I этап — получение цеолитовой формы Me-Z , насыщенной ценным компонентом (Me), из предварительно подготовленной аммонийной формы цеолита $\text{NH}_4\text{-Z}$; II этап — вытеснение из цеолита Me-Z ценного компонента под действием неметаллического хорошо испаряемого элюента; III этап — получение металла (Me) в виде оксидных или других форм после испарения или разложения элюента

Из множества потенциальных элюентов класса солей аммония практический интерес представляют вещества со сравнительно невысокой температурой разложения (испарения), отсутствием взрывоопасности при нагревании и достаточной растворимостью в воде. В экспериментах участвовали ацетат, хлорид и карбонат аммония. Термограммы (ТГ) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) этих солей приведены на рис. 3.

В полевых условиях натрий-модифицированные цеолиты в плотных тканевых мешках выдерживались от 2 до 5 сут в рудничных растворах. Для лабораторных экспериментов пробы воды из водоемов Шерловогорского месторождения консервировались азотной кислотой (ЧДА).

Проведена серия лабораторных экспериментов по насыщению аммонийных форм шивыртуинов в статических и фильтрационных условиях с растворами из карьерного озера и пруда хвостохранилища Шерловогорского месторождения. В статических условиях цеолиты массой 40 г выдерживались в 1 л рудничных растворов в течение 5 сут при периодическом перемешивании. В фильтрационных экспериментах цеолиты массой 40 г помещались в колонку, через которую пропускался раствор объемом 1 л со скоростью фильтрации 3 мл/мин, контролируемой перистальтическим насосом. Температура экспериментов 20 °С.

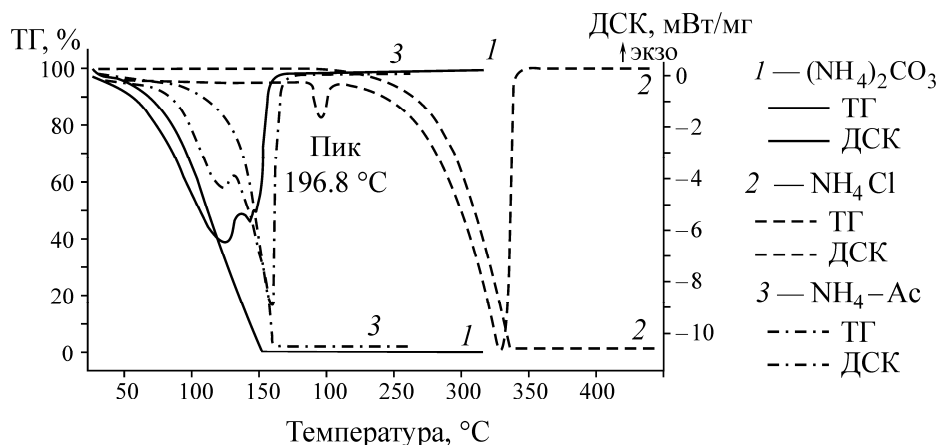


Рис. 3. Термограммы и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии аммонийных солей, использованных для выделения поглощенных цеолитами металлов по схеме рис. 2

После взаимодействия с металлоносными растворами цеолитовые сорбенты (без промывания) помещались в насыщенные растворы солей аммония объемом 100 мл и при периодическом перемешивании выдерживались в течение 3 сут. Затем раствор отделялся, сорбент промывался двойным объемом насыщенного раствора аммонийной соли. Фильтрат выпаривался, остаток прокаливался в муфельной печи до 500 °С. Анализ химического состава пеков проводился методами ICP-MS. Результаты представлены в табл. 3, 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 можно видеть, что максимальные концентрации элементов в рудничных водах на несколько порядков превышают их содержания в байкальской воде. В третьем и четвертом столбцах таблицы представлены интервалы содержаний элементов в рудах месторождений Забайкалья [12, 13] в сравнении с полной (теоретической) ионообменной емкостью E шивыртуина стехиометрической формулы $\text{Ca}_{0.034}\text{Mg}_{0.017}\text{K}_{0.061}\text{Na}_{0.031}(\text{H}_2\text{O})_{0.498}[\text{Al}_{0.202}\text{Si}_{0.800}\text{O}_2]$, которая равна 2.70 мг-экв/г [11]. Для многих элементов (Be, Cr, Sb, Ga, W, Zr и др.) средние содержания в рудах сопоставимы с максимально возможными в структуре цеолита. Извлечение этих металлов из растворов с использованием цеолитов вряд ли целесообразно. Для таких элементов, как Co, Ni, Cu, In, Bi, Cs, Re, Ag, Sc, Y и лантаноидов (Ln), теоретические (максимально возможные) содержания в цеолите значительно выше, чем в рудах. Можно предположить, что реализация практических схем их извлечения из растворов с помощью цеолитовых сорбентов может быть более рентабельна, чем добыча из руд.

Анализ трех элюентов, использованных для вытеснения поглощенных натриевыми формами цеолитов металлов в статических условиях, показал, что максимальным по массе выходом конечного продукта (пека) характеризуются растворы ацетата аммония (пеки 3 и 4), затем хлорида (пек 1) и наименьшим — карбоната аммония (пек 2) (табл. 3). Применение различных солей аммония для выделения ценных металлов может иметь свои преимущества и недостатки. Например, карбонат аммония отличается наименьшей температурой разложения среди элюентов (рис. 3). С другой стороны, карбонаты многих металлов обладают плохой растворимостью в воде или вовсе не растворимы. Это может приводить к закупориванию карбонатными солями пористой структуры цеолитов и ухудшению процессов ионного обмена между твердой и жидкой фазами. Растворы карбоната аммония характеризуются значительными степенями вытеснения из цеолитов щелочных металлов, висмута, урана. Для лантаноидов и иттрия максимальное содержание в пеках получено посредством ацетата аммония.

ТАБЛИЦА 3. Содержание элементов в пеках, полученных воздействием насыщенных растворов хлорида (1), карбоната (2) и ацетата (3) аммония на натриевые формы цеолитов (Na – Ш), выдержанных в воде Шерловгорского карьера, и элюированного ацетатом аммония цеолита, выдержанного в штольневом дренаже месторождения Бом-Горхон (4)

Макрокомпонент	Концентрация в воде карьерного озера (Шерловая Гора), мг/л	Содержание в пеках, %			Концентрация в воде штольневого дренажа (Бом-Горхон), мг/л	Содержание в пекe 4, %
		1	2	3		
Na	26.8	8.10	35.37	7.37	12.1	11.6
K	4.6	5.16	5.75	7.67	2.2	6.40
Ca	365.5	14.6	0.23	19.1	139.5	11.8
Mg	202.3	1.77	0.47	1.38	16.5	1.85
Al	28.3	0.60	0.02	0.06	12.3	0.01
Fe	29.9	0.01	0.02	0.07	0.1	0.01
Li	—	0.04	0.14	0.009	—	0.002
Zn	494.3	1.27	0.055	8.5	19.1	0.012
Mn	77.8	0.59	0.024	0.49	5.2	0.038
Sr	2.1	0.57	0.037	0.59	1.0	0.6
Cd	2.6	0.032	0.001	0.038	0.3	0.00004
Co	1.2	0.004	0.002	0.004	0.02	0.00008
Ni	3.3	0.008	0.004	0.008	0.02	0.0003
Cu	3.3	0.063	0.018	0.056	0.3	0.015
Cs	14.9	9.5	34	34.8	3.7	14.5
Ba	18.1	357	82	1440	18.2	7470
Pb	256	122	14	623	39.6	26
Bi	0.76	36.4	307.1	< 0.1	< 0.01	< 0.1
In	2.29	0.3	< 0.2	0.4	0.11	< 0.2
Th	10.7	0.4	0.4	2.6	47.7	< 0.1
U	131	3.08	12.8	4.43	291	0.64
Be	127	6.6	< 0.5	2.8	19.5	< 0.5
Sc	11.2	< 0.5	0.7	1.1	7.0	< 0.5
Y	654	123	0.5	138	26.8	4
La	47.4	1.4	< 0.5	28.1	120	< 0.5
Ce	142	23.0	2.4	76.1	240	3.3
Pr	16	6.73	< 0.05	13.5	19.7	0.48
Nd	64.3	46.5	< 0.1	69.5	65.4	2.8
Sm	25.7	14.3	< 0.1	17.2	10.6	0.6
Eu	1.92	2.22	< 0.05	2.99	1.8	1.02
Gd	39	14.9	< 0.05	20.6	8.1	0.52
Tb	8.01	2.33	< 0.05	3.09	1.03	0.09
Dy	52.6	17.9	< 0.05	21.9	8.1	0.61
Ho	10.9	3.42	< 0.05	4.05	0.89	0.10
Er	30.6	11.3	0.06	13.05	2.38	0.40
Tm	4.36	1.51	< 0.05	1.73	0.31	< 0.05
Yb	26.9	12.2	0.4	12.8	1.95	0.4
Lu	4.14	1.71	0.10	1.63	0.29	< 0.05
∑Ln	473.83	158.92	2.96	284.50	480.55	9.82

Примечание. Массы пекoв, полученных из 40 г цеолита, соответственно составили, г: 1 — 2.1; 2 — 0.8; 3 — 3.6; 4 — 4.1

ТАБЛИЦА 4. Химический состав пеков, полученных из аммонийных форм цеолитов (NH₄ – III) с использованием растворов ацетата аммония, и доля α извлечения металлов из растворов

Макро-компонент	Статические условия						Фильтрационные	
	Концентрация в водоеме хвостохранилища, мг/л	Содержание в пеке 5, %	α , %	Концентрация в карьерном озере, мг/л	Содержание в пеке 6, %	α , %	Содержание в пеке 7, %	α , %
Na	62.7	1.46	14	26.8	2.08	46.6	1.99	66.8
K	14.5	4.80	198	4.6	4.22	550	0.96	188
Ca	597.3	22.8	22.9	365.5	20.9	34.3	24.5	60.3
Mg	549.3	5.55	6.1	202.3	7.18	21.3	3.03	13.5
Al	28	0.76	16.3	28.3	0.62	13.2	0.18	5.7
Fe	20	0.13	3.9	29.9	0.26	5.2	0.05	1.5
Zn	959.2	8.53	5.34	494.3	7.41	9	13.62	16.5
Mn	154.2	1.5	5.84	77.8	1.66	12.8	2.07	16
Sr	5.0	0.25	29.88	2.1	0.28	79.7	0.17	49.2
Cd	7.5	0.1	7.95	2.6	821	19	0.09	21.7
Co	1.8	0.013	4.2	1.2	0.01	4.8	0.007	3.7
Ni	3.7	0.04	5.74	3.3	0.02	3.87	0.02	3.5
Cu	3	0.08	15.3	3.3	0.06	10.4	0.16	28.5
Cs	1.5	65	3900	14.9	47	189	43	260
Ba	28.9	440	913.5	18.1	333	1104	897	2973
Pb	314	188	35.9	256	178	41.7	193	45.2
Bi	< 0.01	< 0.5	—	< 0.01	< 0.5	—	< 0.5	—
In	0.03	< 0.2	—	2.29	< 0.2	—	< 0.2	—
Th	9	1	6.7	10.7	1	5.6	0.3	2.52
U	90.4	2	1.33	131	1	0.46	4	3.98
Be	45.8	< 0.5	—	127	< 0.5	—	0.6	0.43
Sc	3.5	0.8	13.7	11.2	0.6	3.2	0.6	4.82
Y	1450	234	9.7	654	140	12.8	156	21.47
La	106	71	40.2	47.4	35	44.3	42.3	80.3
Ce	209	88	25.3	142	33	13.9	69	43.73
Pr	34.3	23	40.2	16	10	37.5	12	67.5
Nd	139	107	46.2	64.3	48	44.8	57	79.78
Sm	50.4	25	29.8	25.7	12	28	15	52.53
Eu	2.46	4.1	100	1.92	1.6	50	2.2	100
Gd	87	27	18.6	39	16	24.6	18	41.54
Tb	15	4	16	8.01	3	22.5	3	33.71
Dy	87.2	28	19.3	52.6	17	19.4	22	37.64
Ho	17.6	6.1	20.8	10.9	3.5	19.3	4.2	34.68
Er	43.1	18	25.1	30.6	10	19.6	15	44.12
Tm	4.85	2	24.7	4.36	1	13.8	2	41.28
Yb	23.4	13	33.3	26.9	6	13.4	14	46.84
Lu	3.64	2.5	41.2	4.14	1	14.5	2	43.48
Σ Ln	822.65	418.7	30.54	473.83	197.1	24.96	385.4	73.20

Примечание. Масса полученных пеков из 1 л раствора и 40 г цеолита, г: 5, 6 — 0.6; 7 — 0.9

Для оценки эффективности извлечения ценных металлов проведена серия экспериментов с использованием аммонийных форм цеолитов и рудничных растворов Шерловогорского месторождения. Насыщение цеолитов проводилось в статических и фильтрационных условиях. Для выделения поглощенных цеолитами металлов по схеме (рис. 2) взят раствор ацетата аммония. Коэффициент извлечения оценивался по формуле

$$\alpha = \frac{m_p}{m_s} 100\%,$$

где m_p — масса компонента (металла) в пеке; m_s — масса в растворе.

Из табл. 4 видно, что доли извлечения из растворов таких элементов, как калий, цезий и барий (выделены жирным шрифтом), превышают 100 %. Это объясняется тем, что указанные металлы, дополнительно к поглощенным из растворов, вытесняются в пеки из присутствующих в поровом пространстве цеолитов. Химический состав натрий- и аммоний модифицированных форм цеолитов (табл. 2) показывает, что катионы аммония значительно активнее замещают эти элементы, а также стронций из структуры природного цеолита по сравнению с катионами натрия. Вероятно, с этим же процессом связана высокая степень извлечения стронция.

Без учета порообразующих элементов, высокими долями извлечения характеризуются свинец, кадмий, медь, цинк, марганец, иттрий. Лантаноиды за счет незначительных концентраций в исходных растворах имеют более высокие доли извлечения по сравнению с цветными металлами. Так, европий практически полностью извлекается из растворов в состав пеков ($\alpha = 50, 100\%$), что подтверждают экспериментальные данные, полученные в [19], где установлено, что из разбавленных сульфатных растворов (< 0.0025 М) катионы этого металла полностью поглощаются клиноптилолитовым туфом.

Почти для всех металлов доли извлечения из растворов в пеки выше в фильтрационных экспериментах, чем в статических, а для лантаноидов разница составляет более чем 2 раза, что позволяет считать такие условия насыщения цеолитов эффективными.

Сравнение масс полученных пеков с использованием ацетата аммония (табл. 3, 4) показывает, что выход конечного продукта для натриевых форм цеолитов в несколько раз больше, чем для аммонийных. Это связано с неполным замещением аммония в порах цеолита ($\text{NH}_4\text{-Ш}$) в процессах их насыщения из рудничных растворов. Термический анализ аммонийных форм клиноптилолитовых туфов подтвердил, что их калориметрические кривые характеризуются двойными эндотермическими пиками в интервалах температур около 140 и 450 °С [20], причем наличие второго пика связано с присутствием аммония в структуре цеолита. Этот отличительный признак использован для анализа полноты вытеснения аммония из цеолитов $\text{NH}_4\text{-Ш}$ (рис. 4).

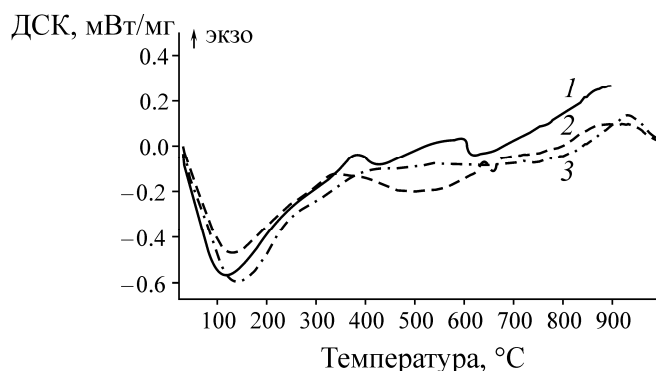


Рис. 4. Калориметрические кривые цеолитовых пород: 1 — аммонийная форма шивыртуина (Ш-1), выдержанная в статических условиях в воде Шерловогорского карьера; 2 — аммонийная форма шивыртуина ($\text{NH}_4\text{-Ш}$); 3 — натриевая форма шивыртуина (Na-Ш)

Видно, что аммонийные формы не в полной мере поглощают катионы металлов из растворов. Для повышения степени замещения аммония в структуре цеолитов, вероятно, требуется более продолжительное время взаимодействия или активизация ионного обмена, например нагреванием растворов.

Основной проблемой по выделению ценных металлов является многокомпонентность катионного состава растворов, которые содержат в преобладающем количестве “мешающие” катионы щелочноземельных металлов (Ca, Mg), цинка и марганца. Как следствие, катионы этих элементов “забивают” емкостное пространство цеолитов, оставляя для ценных металлов незначительные объемы, в среднем соответствующие их долям в общей концентрации в растворе. Для щелочноземельных металлов характерны максимальные вклады в значения термодинамических потенциалов природных цеолитов [21]. Этим объясняется высокое сродство модифицированных цеолитов к заполнению каркасного пространства катионами Ca и Mg из растворов.

Представляется перспективным создание на основе природных цеолитов их модифицированных иерархических структур [4, 22], содержащих вторичные мезо- (2–50 нм) и макро- (> 50 нм) полости, в апертуры которых можно внедрить органические комплексообразователи типа краун-эфиров, подандов, арсеназо III и др. [23], обладающие селективной экстракцией катионов ценных металлов из многокомпонентных растворов. Использование таких модификаций цеолитов позволит значительно увеличить степень извлечения ценных металлов из рудничных растворов.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований можно сделать заключение о потенциальной возможности разработки технологий выделения ценных металлов из рудничных вод с использованием модифицированных цеолитовых пород. Реализация лабораторных схем извлечения металлов показала, что фильтрационные условия насыщения аммонийных форм цеолитов и применение в качестве элюента ацетата аммония являются наиболее эффективными. В этих условиях получены следующие доли извлечения металлов из воды карьера олово-полиметаллического месторождения Шерловая Гора, %: Pb — 41.7, Mn — 12.8, Y — 12.8, среднее по лантаноидам — 70.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кунилова И. В.** Разработка метода извлечения ионов цветных металлов и серебра из медьсодержащего техногенного сырья на основе использования химически модифицированных природных цеолитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2007.
2. **Эпова Е. С., Еремин О. В., Филенко Р. А., Юргенсон Г. А.** Изучение комплексной сорбции в системе геотехногенные растворы — цеолитовые породы // Химия в интересах устойчивого развития. — 2013. — Т. 21. — № 2. — С. 207–210.
3. **Галстян А. В.** Извлечение рения с помощью природных цеолитов Армении // Труды Всерос. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. — М.: ГЕОХИ РАН, 2015. — С. 374–377.
4. **Koohsaryan E. and Anbia M.** Nanosized and hierarchical zeolites: A short review, Chinese Journal of Catalysis, 2016, Vol. 37. — P. 447–467.
5. **Xu W., Li L. Y., Grace J. R., and Hebrard G.** Acid rock drainage treatment by clinoptilolite with slurry bubble column: Sustainable zinc removal with regeneration of clinoptilolite, Applied Clay Science, 2013, No. 80–81. — P. 31–37.
6. **Замана Л. В.** Геохимия кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья // Вода: химия и экология. — 2013. — № 8. — С. 92–97.
7. **Замана Л. В., Чечель Л. П.** Эколого-геохимическая оценка водоемов рудных карьеров Восточного Забайкалья // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий и XIII Всерос. чтения памяти акад. А. Е. Ферсмана “Рациональное природопользование”, “Современное минералообразование”: VI Всерос. симп. с междунар. участием. — Чита, 2016. — С. 123–125.

8. **Еремин О. В., Абрамов Б. Н.** Распределение лантаноидов и иттрия в породах и карьерных водах Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье) // *Вода: химия и экология*. — 2016. — № 1. — С. 18–23.
9. **Еремин О. В., Замана Л. В., Эпова Е. С., Смирнова О. К.** Изучение равновесий актиноидов и лантаноидов в металллоносных рудничных водах месторождения вольфрама Бом-Горхон (Забайкалье) // *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Междунар. конф.* — Томск: STT, 2016. — С. 219–222.
10. **Ветров В. А., Кузнецова А. И., Склярова О. А.** Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал // *География и природ. ресурсы*. — 2013. — № 3. — С. 41–45.
11. **Еремин О. В., Эпова Е. С., Русаль О. С., Филенко Р. А., Беломестнова В. А., Федоренко Е. В.** Сорбция ионов цинка из водных растворов природным клиноптилолитовым туфом // *Успехи совр. естествознания*. — 2015. — № 10. — С. 86–91.
12. **Юргенсон Г. А.** Минеральное сырье Забайкалья: учеб. пособие. Ч. I: Черные и цветные металлы. — Чита: Поиск, 2006. — 256 с.
13. **Юргенсон Г. А.** Минеральное сырье Забайкалья: учеб. пособие. Ч. I: Редкие элементы. — Чита: Поиск, 2008. — 240 с.
14. **Павленко Ю. В., Белицкий И. А., Сереткин Ю. В.** Шивыртуин — цеолитсодержащий туф Восточного Забайкалья // *Геология и геофизика*. — 1989. — № 7. — С. 116–119.
15. **Богданова В. И., Белицкий И. А., Предеина Л. М., Галай Г. И., Дробот И. В.** Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов / Инструкция № 25; Комитет РФ по геологии и использованию недр, НСОММИ. — Новосибирск, 1993. — 16 с.
16. **Никашина В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Мешкова И. Н., Гринев В. Г., Серова И. Б., Юсупов Т. С., Шумская Л. Г.** Влияние механической активации на свойства природных цеолитов // *Неорган. материалы*. — 2011. — Т. 47. — С. 1470–1475.
17. **Воронина А. В., Блинова М. О., Куляева И. О., Санин П. Ю., Семенищев В. С., Афонин Ю. Д.** Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных алюмосиликатах // *Радиохимия*. — 2015. — № 5. — С. 446–452.
18. **Дабижа О. Н., Хатькова А. Н., Филенко Р. А., Патеюк Т. П.** Разработка эффективной методики приведения природных цеолитов в активированную аммонийную форму // *Учен. зап. ЗабГУ. Серия: Естественные науки*. — 2015. — № 1 (60). — С. 147–154.
19. **Кожевникова Н. М.** Исследование сорбционных свойств клиноптилолитсодержащего туфа по отношению к ионам европия (III) // *Журн. физ. химии*. — 2014. — Т. 88. — № 3. — С. 409–412.
20. **Филенко Р. А., Еремин О. В., Эпова Е. С., Русаль О. С., Бычинский В. А.** Термогравиметрический анализ аммонийных форм природных клиноптилолитов // *Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий и XIII Всерос. чтения памяти акад. А. Е. Ферсмана “Рациональное природопользование”, “Современное минералообразование”*: VI Всерос. симп. с междунар. участием. — Чита, 2016. — С. 266–276.
21. **Еремин О. В., Эпова Е. С., Русаль О. С., Филенко Р. А., Бычинский В. А., Чудненко К. В., Фомичев С. В., Крнев В. А.** Унифицированный способ расчета термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле // *Журн. неорган. химии*. — 2016. — Т. 61. — № 8. — С. 1053–1062.
22. **Иванова И. И., Князева Е. Е., Маерле А. А., Касьянов И. А.** Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза // *Кинетика и катализ*. — 2015. — Т. 56. — С. 556–568.
23. **Криворотько Е. С., Полякова И. Н., Иванова И. С., Пятова Е. Н., Демин С. В., Жилон В. И., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю.** Бис(дифенилфосфорилметилловые) эфиры олигоэтиленгликолей $rH_2p(o)ch_2o(ch_2ch_2o)Nch_2p(o)rH_2$ ($N = 1-3$): комплексообразование и экстракция редкоземельных элементов. Кристаллическая структура $[NdL_3(NO_3)_3(H_2O)]$ // *Журн. неорган. химии*. — 2016. — Т. 61. — № 3. — С. 403–407.

Поступила в редакцию 27/IV 2017