

Н.Г. Максимович,
кандидат геолого-минералогических наук,
заместитель директора по научной работе Естественнонаучного института
Пермского государственного университета

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКРАНА В ОСНОВАНИИ ШЛАМОХРАНИЛИЩА

На современном уровне развития промышленности формируются участки земной поверхности, где техногенные процессы по масштабности сопоставимы с природными. Здесь при аккумуляции веществ все большую роль играют техногенные геохимические барьеры [1, 2, 3, 4].

Согласно А.И. Перельману, техногенный геохимический барьер — это участок, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции и, как следствие, концентрирование элементов и соединений [5]. В ряде случаев техногенные барьеры создаются целенаправленно на пути движения техногенных потоков для локализации загрязнения. Отличительной особенностью техногенных барьеров является возможность аккумуляции техногенных веществ, не встречающихся в природных ус-

ловиях, таких как нефтепродукты, полиароматические углеводороды, пестициды и др. Концентрации веществ, имеющих природные аналоги, на техногенных барьерах в ряде случаев значительно выше, чем на природных.

Техногенные барьеры все чаще используются для охраны окружающей среды [6]. Накопленный опыт показывает, что среди всего разнообразия техногенных геохимических барьеров, применяемых для решения экологических проблем, можно выделить разновидности, в которых стихийно или целенаправленно используются естественные барьерные свойства природной среды, и искусственные, созданные по специальным технологиям (рис. 1). В ряде случаев техногенные геохимические барьеры могут создаваться на осно-

ве использования обоих указанных принципов.

Принцип создания искусственных геохимических барьеров для защиты окружающей среды был реализован на Пашийском металлургическо-цементном заводе, расположенном на территории Пермского края. Многолетнее складирование отходов газоочистки в необорудованном шламохранилище привело к загрязнению подземных вод и р. Пашийки. При строительстве нового шламохранилища возникла необходимость разработки надежных мероприятий для защиты подземных и поверхностных вод.

Образование и состав отходов

Особенностью выплавки титанистых чугунов на этом заводе является использование бокситов и замасленной металлической стружки. Технология сбора отходов газоочистки предусматривает улавливание грубых частиц на колошниках. Мелкая пыль поступает далее в систему трубопроводов, где происходит гидравлическая очистка газов. Вода с частицами пыли поступает в емкости-отстойники, находящиеся на территории завода. В емкости пульпа осветляется и вода используется многократно до тех пор, пока не происходит накопления твердого материала и повторное использование осветленной воды становится невозможным. В процессе многократной перекачки воды и неоднократного контакта раствора с новыми порциями высокодисперсной и химически активной пыли концентрации водорастворимых веществ в жидкой фазе, в том числе вредных, увеличиваются и достигают высоких значений к концу цикла. Содержание твердой фазы составляет около 5—10%.



Рис. 1. Разновидности техногенных геохимических барьеров, используемых для охраны окружающей среды

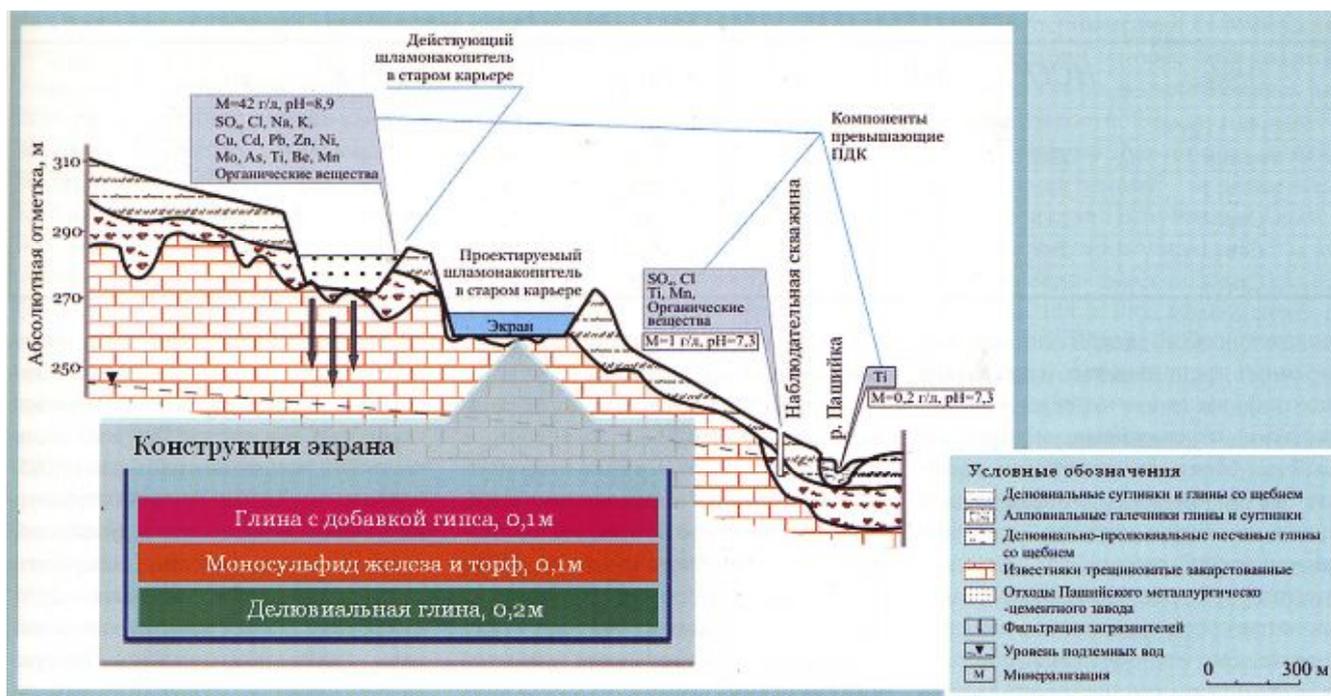


Рис. 2. Схематический разрез участка складирования отходов газоочистки и конструкции защитного экрана

В твердой фазе пульпы рентгеноструктурным анализом обнаружено большое количество соединений, из которых преобладает $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Определены также $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaFe_2O_4 , $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}(\text{CO}_3) \cdot \text{OH}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В небольших количествах присутствуют SiO_2 , $\text{AlO}(\text{OH})$ и CaCO_3 .

Жидкая фаза пульпы имеет высокую минерализацию — 34—42 г/л и щелочную реакцию среды (pH=8,9—9,4). Среди анионов преобладают гидрокарбонатный (до 18,2 г/л) и карбонатный (до 5,2 г/л) ионы, а также хлорид-ион (до 7,8 г/л). Отмечается низкое содержание ионов кальция и магния при значительном содержании ионов натрия и калия (до 14 г/л).

Исследования микрокомпонентного состава пульпы проводились на атомно-абсорбционных спектрофотометрах AAS-3, Hitachi Z8000, Perkin Elmer. Часть проб анализировалась методом атомного анализа на приборе с индуктивно-связанной плазмой (ICP). Исследования показали, что пульпа наиболее концентрирована в конце цикла накопления в промежуточном отстойнике. В конечной пульпе обнаружено превышение ПДК [7] по 15 микрокомпонентам. Наиболее значительные превышения нормативов имеют концентрации бериллия,

цинка, свинца, селена, кадмия, мышьяка, лития, меди. В составе пульпы возможны значительные вариации в концентрации элементов, достигающие 2—3 порядков, зависящих от состава исходного сырья, времени накопления в процессе оборота вод и других технологических особенностей производства.

Для оценки общего содержания органического вещества в стоках было выполнено определение ХПК. Ее значение составило 820—960 мг $\text{O}_2/\text{л}$, что указывает на присутствие большого количества органики. В составе органических веществ обнаружены предельные углеводороды высоких фракций, ароматические углеводороды и их оксипроизводные (полифенолы), образование которых обусловлено использованием замазленной металлической стружки. Растворенные органические вещества при щелочной реакции среды образуют устойчивые комплексы с тяжелыми металлами.

Размещение отходов

Пульпа из заводской емкости-накопителя вывозится в шламохранилище, расположенное в приводораздельной части рек Вижая и Пашийки (бассейн р.Чусовой). Распространение загрязнения во многом обусловлено особенностями геолого-гидрогеологических условий участка.

Схематический геологический разрез участка приведен на рисунке 2. Коренные породы представлены верхнедевонскими трещиноватыми закарстованными известняками с неровной поверхностью кровли, мощностью более 100 м. Они перекрыты толщей делювиальных, аллювиальных неоген-четвертичных отложений, представленных глиной и суглинками со щебнем, галькой и валунами, мощностью 20—30 м.

Рассматриваемая территория относится к Чусовскому району карбонатного карста [8]. Карстопоявления здесь приурочены к эрозионным формам, зонам тектонических нарушений, контактам карбонатных и некарстующихся пород. Для района характерны исчезающие реки и суходолы, воронки, родники и пещеры. Основной водоносный горизонт приурочен к трещиноватым и закарстованным известнякам верхнего девона. Наиболее проницаемая зона находится в верхней части толщи (до 40—60 м), ниже трещиноватость и закарстованность быстро затухают и водопроницаемость пород невелика. Разгрузка подземных вод происходит в р. Пашийку через аллювиальные отложения и в виде родников.

Складирование отходов осуществляется в отработанные алмазные карьеры. Дно старого карьера пред-

Табл. 1. Состав подземных вод в районе шламохранилища, в мг/л

Проба	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	pH	Минерализация
Родник 1 (фон)	18	43	4	9	2	15	6,45	93
Родник 2	220	106	268	106	36	54	7,27	845
Скв. 1	232	135	360	228	38	52	6,95	1045
Скв. 2	232	67	172	126	27	35	7,20	659
Скв. 3	268	115	121	124	24	46	7,16	701
Скв. 4	220	82	113	125	21	13	7,10	581

ставляет собой вскрытую кровлю коренных трещиноватых известняков (плотик), частично перекрытую глинистыми отложениями мощностью до 2 м. Местами известняки выходят на поверхность днища. Вдоль западного борта карьера проходит тектонический разрыв, что привело к повышенной трещиноватости и водопроницаемости известняков на этом участке. Все это обуславливает плохую защищенность трещинно-карстовых вод от загрязнения с поверхности на участке складирования отходов.

Влияние отходов на окружающую среду

Инфильтрация жидкой составляющей пульпы в коренные породы привела к загрязнению горизонта трещинно-карстовых вод. Влияние шламохранилища исследовалось в зоне разгрузки трещинно-карстовых вод в р. Пашийку. Гидрохимическое опробование было проведено в четырех наблюдательных скважинах и двух родниках, выходящих из известняков. В качестве фона был принят состав воды родника вне зоны влияния шламохранилища.

Подземные воды в зоне влияния шламохранилища имеют повышенную по сравнению с фоновой минерализацию — 0,6—1,0 г/л, содержание хлоридов в 90 раз и сульфатов в 3 раза выше фона (таб.1).

В микрокомпонентном составе подземных вод обнаружены повышенные по сравнению с фоновыми содержания титана — 1,0—1,7 мг/л, марганца — 0,2—0,3 мг/л, меди — 0,2 мг/л, цинка — 0,5—0,7 мг/л, стронция — 2,9—3,4 мг/л. Содержание титана в 10—17 раз, а марганца — в 2—3 раза превышают ПДК. Содержание органики в загрязненных подземных водах, рассчитанное по ХПК, составляет 50—59 мг/л, что в 2 раза выше ПДК и в 5 раз выше фона.

Содержание большинства микрокомпонентов в р. Пашийка на участке разгрузки загрязненных подземных вод увеличивается по сравнению с фоновым. Однако только концентрация титана в 1,3 превышает ПДК. ХПК на участке разгрузки увеличивается по сравнению с фоновым более чем в 2 раза и составляет 17,5 мг O_2 /л, что незначительно превышает ПДК. Содержание органических соединений составляет 13 мг/л.

Разработка конструкции экрана нового шламонакопителя

Для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения на новом участке складирования отходов предложено создание искусственного экрана в основании шламохранилища, способного поглотить загрязнители присутствующие в инфильтрате. Работы выполнялись совместно с коллегами из Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова [9]. Анализ результатов исследования состава отходов и загрязненных подземных и поверхностных вод показал, что в качестве потенциальных загрязнителей должны рассматриваться следующие элементы: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Ti, Be. Концентрация этих элементов в жидкой фазе отходов значительно превышает ПДК.

Выбор материала нового шламохранилища для создания экрана осуществлялся на основании серии опытов местных глинистых грунтов, различных природных и искусственных реагентов и их комбинаций. В качестве материала для создания сорбирующего экрана предполагалось использовать делювиальную глину, необходимые запасы которой разведаны в районе шламохранилища. Опыт создания подобных надежных экранов накоплен на ряде объектов [10, 11, 12].

Исследование гранулометрического состава глины показало ее высокую дисперсность. Содержание глинистых частиц (<0,001 мм) составило 20%, частиц мелкой пыли (0,005—0,001 мм) — 22,9%. Рентгеноструктурный анализ показал, что в дисперсной части исследуемой глины содержится гидрослюда — 2,8%, каолинит — 2,5%, микроклин — 3,1%, смешаннослойные — 10,2%, кварц — 80%. Присутствуют также в незначительных количествах альбит, хлорит и гетит. Имеющийся опыт изучения поглощающих свойств глин в отношении тяжелых металлов позволяет говорить, что состав данной глины свидетельствует о ее потенциально высокой сорбционной способности [10].

На первом этапе поглощающие свойства глины изучались на модельных растворах сульфатных солей Cd, Zn, Си и Pb (основные загрязнители). Грунт смешивался с раствором и через сутки измерялась остаточная концентрация раствора. Определялась емкость поглощения глины в отношении данного металла.

Предварительные исследования поглощающих свойств выбранной глины на модельных растворах показали ее вполне удовлетворительную способность поглощать тяжелые металлы. Однако, проведение экспериментов с жидкой фазой пульпы в статических и динамических условиях по методике, приведенной в [10, 11], не дало положительного эффекта. Практически значимого поглощения Pb, Zn, Си, Cd глиной не наблюдалось. Высокая минерализация жидкой фазы пульпы и большое количество растворенного органического вещества исключают возможность применения поглощающего экрана, состоящего только из глины. В первую очередь это связано с образованием органо-металлических комплексов, препятствующих поглощению металлов глиной.

Этот факт определил необходимость проведения ряда серий экспериментов по выведению из раствора тяжелых металлов с помощью химических и минеральных добавок. В качестве добавок использовались гипс, торф, гель гуминовой кислоты, суперфосфат, известь, шлак, пиритовые огарки (FeS), сульфид натрия, сульфат железа, активированный уголь и их различные комбинации. Были предприняты попытки разрушения органических комплексов с помощью ультрафиолетового облучения, аэрированием, окислением сильными окислителями — перекисью водорода, персульфатом калия, диоксидом марганца. Учитывая положительные результаты опытов по связыванию закомплексованных металлов на активированном угле (поглощение комплексов меди до 80%, свинца — до 77%, цинка — до 58% и кадмия — до 30%) и моносulfиде железа (поглощение Си — до 80—90%, Pb — до 70—80%, Zn — до 100% и Cd — до 20—30%), основными элементами экрана могли бы быть: глина, моносulfид железа FeS (пиритовые огарки) и активированный уголь. Однако, такой экран не решает полностью проблему защиты подземных вод от оксианионов As, Se, V, Mo, Ti, Be и, частично, Zn. Известным адсорбентом для оксианионов является торф [13,14]. На основании данных статических экспериментов был сделан вывод о хороших поглощающих свойствах порошка FeS, однако, при другом, не адсорбционном механизме связывания металлов в сульфиды при растворении FeS. Были основания ожидать увеличения реакционной способности поверхности FeS в фильтрационных условиях, если предотвратить отравление поверхности гидроокислами Fe(II). Гуматы торфа являются хорошим растворителем железа. Поэтому было решено отказаться от использования активированного угля как адсорбента и напрямую связывать металлы в малорастворимые сульфиды на реакционном барьере с помощью FeS.

Динамика иммобилизации принципиально отличается от сорбционной и отвечает реакции растворения FeS в щелочной восстановительной среде. Обычно при сорбционном захвате концентрации в фильтрате ми-

нимальны в первых пробах. На экране данного типа эффективный захват и связывание металлов в сульфиды осуществляется после растворения части FeS и достижения стационарной концентрации иона S^{2-} , близкой к равновесной. В таком процессе важно обеспечить реакционную доступность поверхности FeS для последующих порций фильтрата на длительный срок эксплуатации шламохранилища. Эти функции и выполняет торф. В щелочной среде гуматы торфа достаточно растворимы и обеспечивают не только растворение железа в количествах 0,5—1 мг-экв/л (и соответственно, 0,5—1 мг-экв/л ионов HS^- и S^{2-}), но и сохранение в экране восстановительных условий, препятствующих окислению Fe(II) до Fe(III) и сульфидной серы. Устойчивость сульфидов в торфах в анаэробных условиях — хорошо известный факт. Даже такие, склонные к окислению фазы как троилит (FeS), гидротроилит ($FeS \cdot pH_2O$) и пирит (FeS_2) — обычные минералы торфов при сохранении восстановительных условий.

Особым моментом является рассмотрение поведения железа. Искусственный геохимический барьер данного состава не экранирует миграции железа в подземные воды. Однако, ожелезнение известняков при инфильтрации болотных торфяных вод, содержащих гуматы железа — обычное природное явление. Образование аутигенных пленок гидроокислов железа требует лишь перехода от восстановительной обстановки торфяных болот к условиям достаточной аэрации. Закарстованные известняки, находящиеся в основании шламохранилища, отличаются промывным режимом, т.е. соответствуют окислительным условиям. Эти условия гарантируют окисление растворенного Fe(II), переход положительно заряженных (в условиях карбонатного равновесия в известняках) коллоидных мицелл $Fe(OH)_3$ в немиграционное состояние. Образующиеся аморфные осадки $Fe(OH)_3$ являются мощным дополнительным адсорбентом для Hg и оксианионов As, Se, Ti, V, Mo и анионных комплексов Be, Zn.

После выбора компонентов для комплексного экрана была проведена

серия экспериментов в динамических условиях, при которых в фильтрационных колоннах моделировались различные их соотношения. Для опытов использовалась пульпа с максимальной концентрацией загрязнителей. На основании полученных выходных кривых проводили расчеты необходимой мощности слоев экрана и соотношения в них компонентов по методике в изложенной постановке серий динамических опытов, исходя из общего количества жидкой фазы пульпы и максимального количества загрязняющих веществ, способных мигрировать из твердой фазы, учитывалась проектная фильтрационная нагрузка на основание шламохранилища, где должен быть сформирован экран.

Для снижения щелочности пульпы предложено использовать гипс. Использование гипса позволяет снизить pH пульпы до 7,4—7,5 и легче реализовать образование карбоната кальция, связывая значительную часть карбонатной щелочности пульпы в твердую фазу. Снижение pH до нейтральных значений будет способствовать гидролизу и осаждению оксианионов тяжелых металлов.

Результаты исследований показали, что при инфильтрации жидкой фазы пульпы и атмосферных осадков через экран концентрации загрязнителей будут ниже ПДК. Химическое связывание загрязнителей на барьере-экране заведомо обеспечивается в течение сотен лет [9].

Конструкция экрана

Рекомендуемый экран включает три слоя (рис. 2).

Нижний слой представляет собой глинистый экран мощностью не менее 20 см. Этот слой должен быть спланирован, выровнен, укатан и иметь горизонтальную верхнюю поверхность. Для создания этого слоя может быть использована местная делювиальная глина, запасы которой в достаточном количестве имеются в непосредственной близости от шламонакопителя. Фильтрационные окна при укладке данного слоя исключаются.

Средний слой экрана, выполняющий основную функцию перехвата загрязнителей создается из смеси торфа и FeS в соотношении

3:13. Мощность слоя 10 см. В качестве компонентов для создания слоя необходимо использовать FeS или пиритные огарки с наименьшим количеством металлического железа и преобладанием фракции менее 0,1 мм. В качестве второго компонента слоя рекомендуется использовать нормальнозольный верховой торф болотно-озерного генезиса среднеразложенный. Перед укладкой и укаткой компоненты слоя должны быть равномерно перемешаны.

Верхний слой мощностью 10 см целесообразно создать из местных глин с добавкой гипса (до 10-15%) для уменьшения щелочности фильтрующейся пульпы. Верхний слой должен быть уплотнен и иметь горизонтальную поверхность.

Роль верхнего и нижнего слоев глины в структуре экрана заключается в уменьшении и рассредоточении фильтрационной нагрузки на всю площадь шламохранилища и в консервации промежуточного слоя FeS и торфа для создания в нем анаэробных восстановительных условий [9].

Предложенная конструкция экрана после согласования с природоохранными органами вошла в проект нового шламохранилища, который в настоящее время реализован. ■

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П. Геохимические барьеры. - М: Логос, 2003. - 144 с.
2. Лукашев В.К. Геологические аспекты охраны окружающей среды / АН БССР, Ин-т геохимии и геофизики - Минск, Наука и техника, 1987.-335 с.
3. Касимов Н.С., Борисенко Е.Н. Становление и развитие учения о геохимических барьерах // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза/ Под ред. чл.-корр. РАН Касимова Н.С. и проф. Воробьева А.Е. . — М: Изд-во Моск. ун-та, 2002. - 6-37 с.
4. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафтов: Учебное пособие. Изд. 3-е, перераб. и доп. - М.: Астрей-2000, 1999. - 786 с.
5. Перельман А.И. Геохимия - М.: Высшая школа, 1989-528 с.
6. Максимович Н.Г. Некоторые подходы к решению экологических проблем // Проблемы геологии континентов и океанов / Рос. акад. наук. Отд - ние геологии, геохимии, геофизики и горных наук (ОГГГГ РАН) и др.; отв. ред. Гончаров В.И., Миронов Ю.В. - Магадан: Кордис, 2001.-С.262-267.
7. Гигиенические нормативы. ГН 2 Л 5.1315-03. «Предельно допустимые концентрации

(ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Утв. 30 апреля 2003 г.

8. Горбунова К.А., Андрейчук В.Н., Костарев В.П., Максимович Н.Г. Карст и пещеры Пермской области. Пермь: Изд-во Перм. Ун-та, 1992.-200 с.

9. Максимович Н.Г, Сергеев В.И., Шимко Т.Г. Комплексный экран для защиты подземных вод в районе размещения шламов газоочистки // Экология и промышленность России. - 2006. - декабрь. - С. 4-7.

10. Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ: Сб. научн. тр. / Под ред. В.И. Сергеева. - М.: Изд-во МГУ, 1992. - 168 с.

11. Sergeev V.I., Shimko T.G., Kuleshova M.L., Maximovich N.G. Groundwater protection against pollution by heavy metals at waste disposal sites // Wat. Sci. Tech. Vol. 34. No. 7-8, 1996. pp. 383-387.

12. Жариков В.А. и др. Использование природных и искусственных геохимических барьеров для предотвращения антропогенного загрязнения окружающей среды: эксперимент и практика // Глобальные изменения природной среды - 2001. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. - С. 333-339.

13. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. - М.: Высш. шк., 1988-328 с.

14. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. - Свердловск: Изд-во Уральского Университета, 1991 -255 с.