

# Породы отвалов угледобычи как сырье для металлургии

Обоснован процесс переработки породных отвалов угледобычи в целях использования их в качестве сырья для металлургии способом кислотного выщелачивания алюминия из отвальной породы и апробировано получение алюминия, попутно галлия и германия, из отвальной породы методом биохимического выщелачивания с естественно образованной бактериями сульфатной кислотой. Приведены результаты изучения возможности получения висмута, галлия и германия из отвальной породы при флотационном обогащении. Проанализированы геохимические барьеры отвалов, на которых формируются техногенные минералы.

**Ключевые слова:** породные отвалы, флотация, бактерии *Th. ferrooxidans*, биохимическое выщелачивание, геохимические барьеры, техногенные минералы.

**Контактная информация:** zubov-home@mail.ru

**Постановка задачи.** Одна из глобальных экологических проблем современности – исчерпание природных ресурсов. Все благородные, легкие и цветные металлы исчерпаются в начале третьего тысячелетия, железо и легирующие металлы большей частью – до 2100 года. Поэтому в настоящее время целесообразно рассматривать альтернативные варианты пополнения этих природных ресурсов.

На наш взгляд, к таким вариантам относятся:

*первый* – использование так называемых техногенных месторождений (терриконов, отвалов и др.) с достаточно высоким содержанием некоторых металлов;

*второй* – создание искусственных месторождений путем использования учения о геохимических барьерах;

*третий* – поиск новых генетических типов руд.

Наиболее доступны сегодня первый и второй альтернативные варианты.

**Цель исследования** – изучение путей пополнения исчерпаемых природных ресурсов.

**Материалы и результаты исследования.** Для выполнения поставленной задачи были исследованы возможности пополнения исчерпаемых природных ресурсов за счет использования техногенных отходов (техногенных месторождений), а также создания искусственных месторождений полезных ископаемых на базе учения о геохимических барьерах А. И. Перельмана. В качестве объектов исследования выбраны отвалы угольных шахт Донбасса.

**Исследование возможности пополнения исчерпаемых природных ресурсов за счет использования техногенных отходов (техногенных месторождений).** В отвалах и терриконах угольных шахт Донбасса накоплено свыше 8 млрд т породы. Такие промышленные отходы уже давно относят к техногенным месторождениям полезных ископаемых с достаточно высоким содержанием алюминия, галлия, германия, висмута и других химических элементов. Разработка экономически выгодных способов исполь-



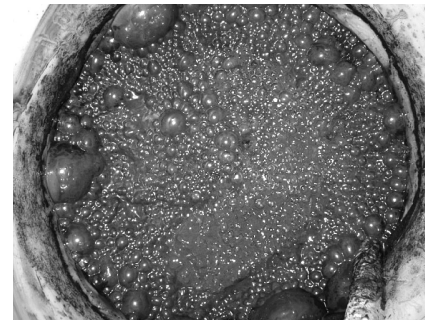
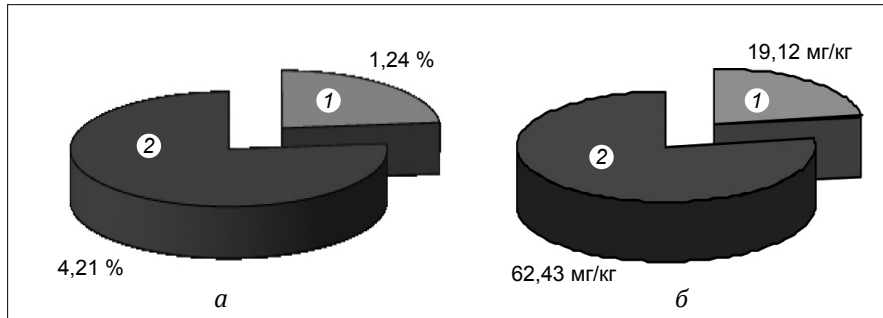
**Л. Г. ЗУБОВА,**  
доктор техн. наук

зования отвалов позволит решить проблему исчерпания сырья для добычи ряда металлов.

*1. Получение металлов из сульфидов, которые входят в состав породы.* Отделить сульфиды и, соответственно, повысить в них концентрацию галлия, германия и висмута можно методом коллективной и селективной флотации, так как сульфиды хорошо флотируются (рис. 1–3) [1, 2]. В табл. 1 приведено содержание сульфидов, галлия и германия в отвальной породе до и после флотации [1].

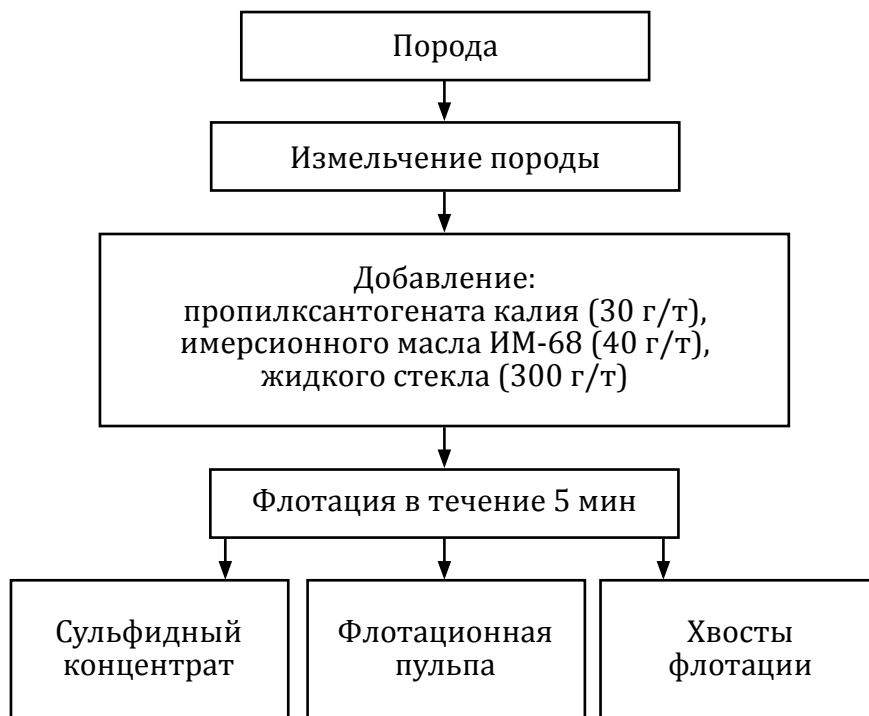
Согласно полученным данным отвальная порода терриконов угольных шахт Донбасса содержит радиоактивные элементы. Две выявленные авторами гамма-линии природных радионуклидов калия  $^{40}\text{K}$  и радия  $^{226}\text{Ra}$  одного из типичных отвалов [3] показаны на рис. 4.

Изотоп калия  $^{40}\text{K}$  на нашей планете присутствует всюду. Наличие же в отвальной породе радионуклидов радия  $^{226}\text{Ra}$  объясняется тем, что в ней присутствует уран U и элементы семейства, а как известно, радий – потомок урана. Накопление урана в терриконах происходило в восстановительных условиях глубинных осадочных пород (геохимические концентрации типа  $\text{V}_2$ ). Уран осаждался из инфильтру-



**Рис. 1.** Исходное содержание сульфидной серы (а) и висмута (б) до флотации в перегоревших 1 и неперегоревших 2 типичных отвальных породах.

**Рис. 2.** Процесс флотации измельченной отвальной породы.



**Рис. 3.** Схема последовательности процесса коллективной флотации отвальной породы.

ющихся вод под действием пирита (сульфидной серы).

Сульфидсодержащие породы из терриконов выветриваются. Серная кислота, образующаяся при окислении пирита, переводит первичные урановые минералы в подвижную форму, т. е. в раствор. При этом они переходят в раствор в виде сульфатов четырех- и шестивалентного урана. В присутствии сульфата окисного железа в кислой среде  $U(SO_4)_2$  немедленно окисляется до шестивалентного:  $U^{4+} + 2Fe^{3+} + U^{6+} + 2Fe^{2+}$  или, если эту же реакцию изобразить в виде солей:  $UO_2SO_4 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$  [4].

Теоретически мы предположили, что для отчуждения урана, содержащегося в отвальной породе в виде первичных урановых минералов (сульфатов четырех- и шестивалентного урана), можно использовать флотацию (см. рис. 2, 3). Процесс флотации выполняется во флотационной пульпе (смешанной водной минеральной суспензии), в которую вводятся пузырьки воздуха. Частицы сульфидов отвальной породы прилипают к воздушным пузырькам и всплывают в виде пены на поверхность пульпы, а частички настурана (оксида урана) и сульфаты урана остаются в пульпе. Это обуслов-

Таблица 1

Отвальная порода	Содержание в породе, мг/кг		
	сульфидов до/после флотации	галлия до/после флотации	германия до/после флотации
Сильнометаморфизированная (шахта им. М. В. Фрунзе)	4,42/7,03	10/15	2/2
Среднеметаморфизированная (шахта «Луганская»)	6,05/8,87	2/3	-/2
Слабометаморфизированная (шахта «Матросская»)	3,0/4,0	0,015/0,015	0,015/0,015

лено разной полярностью (мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия каждой фазы). Сульфиды имеют малую, а оксиды и сульфаты – большую полярность.

Таким образом, имеется возможность объединения процессов получения висмута  $Bi$ , галлия  $Ga$ , германия  $Ge$  с получением урана. При флотации  $Bi$ ,  $Ga$ ,  $Ge$  окажутся в концентрате, а частички настурана и сульфаты урана – в пульпе. Далее уран извлекается из пульпы с помощью монтмориллонита.

**2. Получение металлов из силикатов.** Поскольку галлий и германий входят в состав каолинитов отвальской породы, то по нашему методу (патенты Украины № 52908А и № 53848А) в присутствии пирита их можно получать с помощью химического и бактериального окисления последнего (рис. 5) и перевода галлия и германия в сульфаты. В табл. 2 приведено содержание галлия и германия после их бактериального выщелачивания из отвальской породы [1].

В промышленности галлий и германий получают в основном из алюминия. Алюминий также присутствует в отвальской породе и может быть извлечен из нее с помощью предложенного нами бактериального выщелачивания (патенты Украины № 34830А, № 45988, № 52904А, № 52907). Содержание подвижного алюминия в породе после его бактериального выщелачивания из отвальской породы приведено в табл. 3.

**3. Получение железа.** Исходя из геологического строения территория нынешнего Донбасса в каменноугольный период много раз была то морем, то берегом моря, покрытым цепью болот. И фактически в отвалах находится порода, представляющая собой торфяно-болотные почвы каменноугольного периода.

Еще с древности известно извлечение железа из болот, т. е. из болотной руды, которая образовалась из гематита  $Fe_2O_3$  восстановлением железа органическим веществом болот с переводом его в растворимую форму:  $2Fe_2O_3 + 8H^+ = 4Fe^{2+} + CO_2 + 4H_2O$ . Образовавшиеся соли мигрировали к поверхности почвы и железо окислялось кислородом воздуха с одновременным ги-

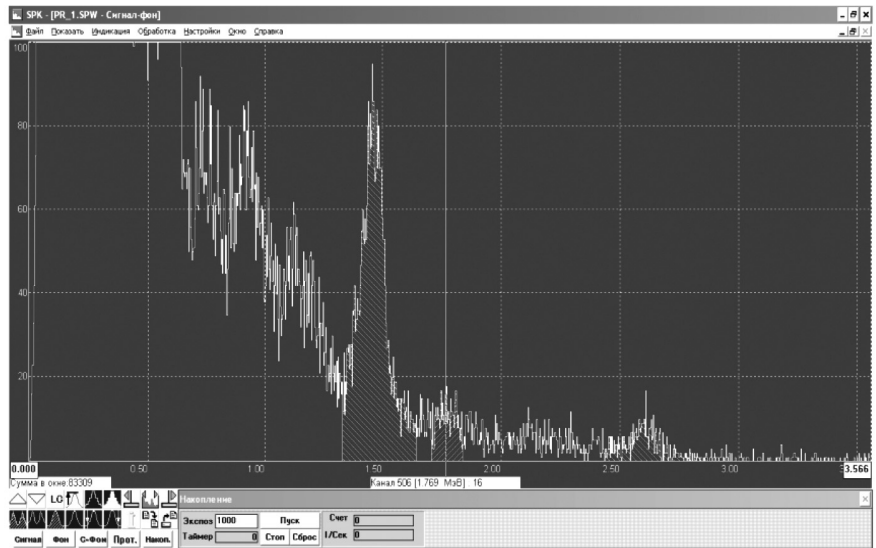


Рис. 4. Выявленные гамма-линии радионуклидов  $^{40}K$  и  $^{226}Ra$ .

Таблица 2

Отвальная порода	Содержание в отвальской породе, мг/кг [1]	
	галлия	германия
Сильнометаморфизованная (г. Свердловск)	10	3
Сильнометаморфизованная (г. Антрацит)	10	1,5
Среднеметаморфизованная (г. Луганск)	15	2
Слабометаморфизованная (г. Лисичанск)	7	1,5

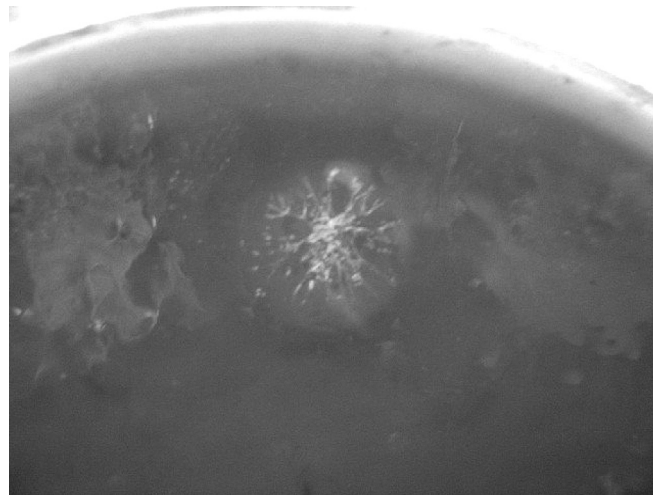


Рис. 5. Культуры бактерий *Th. Ferrooxidans* [1], полученные для проведения бактериального выщелачивания отвальской породы.

Таблица 3

Отвальная порода	Необоженная порода		Обоженная порода	
	Содержание $Al^{3+}$ , г/100 г породы	Степень извлечения, %	Содержание $Al^{3+}$ , г/100 г породы	Степень извлечения, %
Сильнометаморфизированная (г. Свердловск)	2,15	10,3	5,86	30,0
Сильнометаморфизированная (г. Антрацит)	1,10	7,9	3,00	15,7
Среднеметаморфизированная (г. Луганск)	2,18	15,0	8,91	63,8
Слабометаморфизированная (г. Лисичанск)	1,58	8,6	5,00	27,7

дрозизом солей:  $6Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O = 2Fe_3O_4 + 12H^+$ , затем болотную руду восстанавливали древесным углем:  $Fe_3O_4 + 2C = 3Fe + 2CO_2$  и полученный кусок крицы проковывали для удаления шлака.

На основании определенного содержания гематита в отвальной породе (в неперегоревшей – до 5,2 %), авторы провели эксперименты [1] по выявлению в отвальной породе железа, подвижного в созданных восстановительных и анаэробных условиях (рис. 6, Н и П – неперегоревшая и перегоревшая отвальная порода).

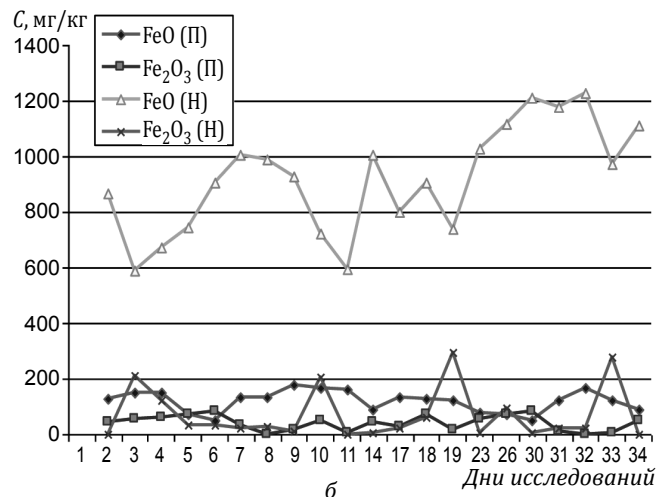
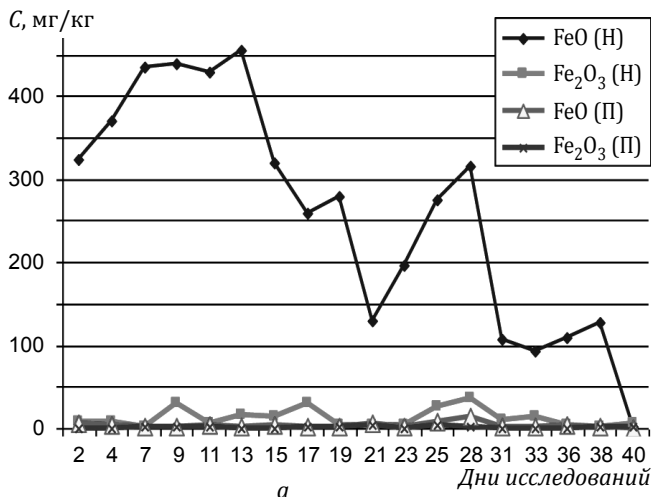
Таким образом, пополнить исчерпаемые природные ресурсы (например, Al, Ga, Ge, Bi, U) можно за счет использования таких техногенных отходов, как отвалы и терриконы угольных шахт.

**Изучение возможности создания искусственных месторождений полезных ископаемых путем применения учения о геохимических барьерах.** В отвалах шахт образуется значительное

количество таких техногенных минералов, как сера, нашатырь, реальгар, литовицит, селитра аммониевая, масканьит и др. Согласно исследованиям Ю. А. Проскурни [5] проанализированы условия их образования. На основании данных указанной работы автор определила геохимические барьеры, на которых они сформировались (табл. 4).

Рассмотрим характерные особенности барьеров, формирующихся в условиях терриконов.

**Кислородные барьеры.** Согласно источнику [6] кислородные барьеры (А) наиболее распространены в биосфере. Они образуются тогда, когда миграционные потоки с бескислородными водами (глеевыми или сероводородными) попадают в зоны со свободным кислородом, а лимитируются наличием в миграционных потоках бескислородных вод. Как установлено А. И. Перельманом [7], на таких барьерах концентрируются сера и селен.



**Рис. 6.** Динамика изменения концентрации закисного и окисного железа  $C$  в исследуемых емкостях: а – водная вытяжка; б – кислотная вытяжка.

## ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В геохимических условиях отвалов угольных шахт Донбасса формируются кислородные барьеры, но определенного типа –  $A_9-A_{11}$ . Их образование можно объяснить не попаданием бескислородных сероводородных вод в зону свободного кислорода, а наоборот, попаданием осадков и кислорода воздуха в отвальную породу, насыщенную сероводородом. Условия образования сероводорода в отвальной породе [8] приведены в табл. 5.

Согласно исследованиям М. П. Зборщика и В. В. Осокина [8] сероводород, выделяющийся из горной породы, способен самовоспламениться на воздухе при температуре 250–300 °С и гореть с образованием газообразного диоксида серы и воды:  $2H_2O + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$ , а при недостатке кислорода и понижении температуры – с образованием серы и воды:  $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$ .

При самонагревании и горении пиритсодержащих углей и углисто-глинистых пород, кроме углерод- и серосодержащих газов, выделяются аэрозоли серной кислоты, аммиак, нашатырь, оксиды азота, оксид мышьяка, смоляные продукты.

В зависимости от способа поступления химических элементов на кислородный барьер и от данного барьера часть из них, такие как аммиак  $NH_3$ , цианводород  $HCN$ , оксид азота  $NO$ , относятся к диффузионным элементам, другие же вещества (нашатырь  $NH_4Cl$ , оксид мышьяка  $As_2O_3$ ) – к инфильтрационным.

**Сульфидные барьеры.** Сульфиды железа (пирит), имеющиеся в отвальной породе, способствуют образованию сульфидного барьера. Согласно А. И. Перельману [7], в местах, где кислородные воды встречаются на своем пути сульфиды, образуются сульфидные барьеры (В).

На поверхности земли отвальные породы терриконников, богатые сульфидами, подвергаются процессам физического и химического выветривания. В результате физического выветривания (изменения температуры, вызывающего

Таблица 4

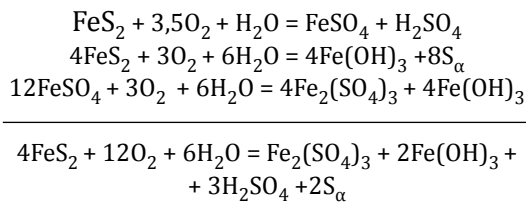
Техногенные минералы	Условия образования минералов	Геохимические барьеры
Серас S Нашатырь $NH_4Cl$ Реальгар AsS Литовицит $(NH_4)_3H[SO_4]_2$ Селитра аммониевая $NH_4[NO_3]$ Масканьит $(NH_4)_2[SO_4]$	Образуются при горении пород, в местах выхода горячих газов	$(A_9-A_{11})^*$ , $(H)^*$
Гематит $Fe_2O_3$ Мулит $Al_6Si_2O_{13}$	Термальные (800–1000 °С) метаморфизм породы	$(H)^*$
Эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Испарение сернокислотных растворов	$(B)^*$ , $(F)^*$
Галотрихит $FeAl_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$ Сомольнокит $FeSO_4 \cdot H_2O$	При изменении концентрации сернокислого раствора	$(B)^*$
Ангидрит $CaSO_4$ Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	При низком значении pH сернокислотного раствора и высокой концентрации кальция	$(B)^*$ , $(G)^*$
Халькантит $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	При окислении медьсодержащих сульфидов	$(B)^*$ , $(G)^*$
Пикерингит $MgAl_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$ Тамаругит $NaAl_2[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ Алуноген $Al_2[SO_4]_3 \cdot 17H_2O$ Чермигит $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Калийный галун $KAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$ Натриевый галун $NaAl[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$ Мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Выщелачивание и сернокислотное разложение пород	$(B)^*$ , $(G)^*$

Таблица 5

Реакция, обуславливающая выделение вещества	Температура протекания реакции, °С	Особые условия выделения вещества
$S + H_2 = H_2S$	150–200	При термической деструкции углефицированного вещества
$S_2 + 2H_2 = 2H_2S$	>150–200 (обратный процесс 400–1700)	При наличии паров серы
$FeS_2 + 2H = FeS + H_2S$	>327	–

тепловое расширение и сжатие минералов, воздействия воды и ветра) куски монолитной отвальной породы плотностью 2,5–2,6 г/см<sup>3</sup> превращаются в рыхляк плотностью 1,5 г/см<sup>3</sup> и порозностью 40–50 %. Химическое выветривание прежде всего связано с окислением. В отвальной породе терриконников в качестве основного окислителя выступает молекулярный кислород. Проникая в породу из атмосферы, он взаимодействует с разными компонентами, окисляя их. Кроме него окислителями выступают также Fe<sup>3+</sup> и S<sup>6+</sup>, образуя две окислительно-восстановительные системы: Fe<sup>3+</sup>–Fe<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>S. В табл. 6 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E<sub>0</sub> (по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25 °C) [9].

Процесс химического выветривания выглядит следующим образом [8, 10–13]. После увлажнения горной породы в начальный период формирования поровых растворов происходит химическое окисление пирита:



Выделяющаяся серная кислота расходуется на подкисление среды, при котором гидрокарбонат-ионы поровых растворов разлагаются с выделением CO<sub>2</sub>. В этих условиях химическое окисление Fe<sup>2+</sup> практически полностью прекращается,

Таблица 6

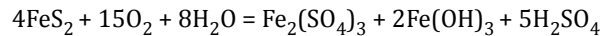
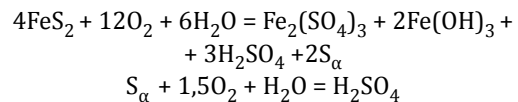
Химический элемент	Высшая степень окисления	+ne <sup>-</sup>	Низшая степень окисления	E <sub>0</sub> , В
Fe	Fe <sup>3+</sup>	+e <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	+0,77
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	3Fe <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,21
	Fe(OH) <sub>3</sub>	+e <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	-0,56
	Fe <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	Fe	-0,44
S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,17
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	+2e <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0,93
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 10H <sup>+</sup>	+8e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S + 4H <sub>2</sub> O	+0,31

а окисление пирита замедляется вследствие экранирования его поверхности новообразованиями.

При наличии в поровых растворах бактерий Th. Ferrooxidans процесс окислительного выщелачивания пирита получает продолжение. Вследствие подкисления среды и образования элементарной серы при химическом окислении пирита создаются благоприятные условия для проявления активности микроорганизмов.

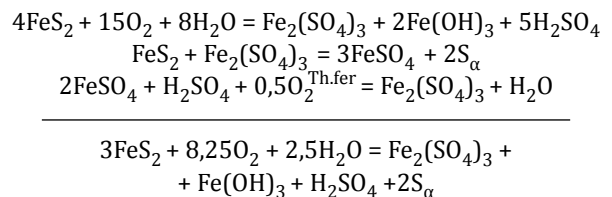
Авторами были получены колонии тионовых бактерий Th. Ferrooxidans, выращенные на основе вытяжки отвальной породы шахты «Луганская» [14]. Для их выращивания использовали жидкую среду Сильвермана и Ландгрена с последующим пересевом бактерий на твердую питательную среду – агар. Культуру бактерий выдерживали в термостате при температуре 37 °C. Развитие колоний регистрировали визуально. Максимальный рост бактерий наблюдался через 7 дней после посева.

Начало биохимического процесса окислительного выщелачивания пирита имеет вид [10–13]



Окисление серы бактериями, резкое снижение pH среды, образование в поровых растворах мицелл коллоидного раствора серы, интенсификация обменных процессов с участием твердой, жидкой, газообразной и бактериальной фаз исключают осаждение на поверхности пирита веществ новообразования.

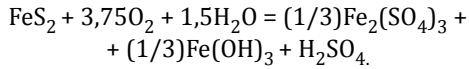
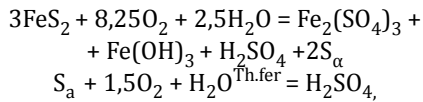
Стационарный биохимический процесс окислительного выщелачивания пирита описывается такими уравнениями реакций [10–13]:



Процесс окислительного выщелачивания пирита приобретает автокаталитический характер.

Микроорганизмы регулируют кислотность среды путем окисления элементарной серы. Часть неокисленной серы в кислой среде переходит в коллоидный раствор. Если pH = 1,5...3,5, то ста-

ционарный биохимический процесс протекает следующим образом [8, 10–13]:



Процесс окисления любых минералов и отвальной породы терриконников ускоряется в 500 тыс. раз [11], если создать условия для развития тионовых бактерий Th. Ferrooxidans. Эти бактерии используют для своей жизнедеятельности энергию реакций окисления неорганических соединений, протекающих с поглощением кислорода. Единственный источник углерода для их развития – углекислый газ, а источник энергии – процессы окисления сульфата железа (II) и серы. Обязательные компоненты сред обитания Th. Ferrooxidans: растворенный кислород (14–15 мг/л) и угольная кислота (70–90 мг/л) [15, 16]. Однако, чтобы обеспечить активную жизнедеятельность бактерий, концентрация 8,1 мг/л кислорода недостаточна в воде температурой 25 °С [17]. Только на окисление закисного железа они потребляют кислорода в 180 раз больше, чем его содержится в воде. Следовательно, потребление кислорода в жидкости должно непрерывно компенсироваться растворением его из атмосферного воздуха.

Одно из важнейших условий существования и активной жизнедеятельности микроорганизмов Th. Ferrooxidans – кислотность среды обитания. Максимальное количество микроорганизмов наблюдается в среде при pH = 1,5...3,5 [17]. Указанная кислотность характерна для максимальной окислительной активности микроорганизмов в процессе окисления железа и выщелачивания сульфидных минералов. Участвуя в окислении сульфидов, бактерии Th. Ferrooxidans создают оптимальную для себя кислую среду. Продукты метаболизма бактерий и содержащийся в растворе кислород способны проникать в очень тонкие поры, поэтому окисление сульфидов возможно не только в крупных порах, где содержатся бактерии, но и на любой доступной для жидкости поверхности.

Тионовые бактерии, попадая в горные породы извне, в первоначальный период (называемый лаг-фазой) могут не проявлять активной жизнедеятельности. В это время микроорганиз-

мы приспособляются и оптимизируют новую среду для последующего в ней развития. Внешние причины задержки роста – не вполне благоприятное значение pH, отличие состава среды от того, к которому были приспособлены микроорганизмы. Внутренние причины – отсутствие готовности клеток к делению, зависящей от их возраста: старые клетки не могут сразу приступить к делению в новой среде, так как сначала должны накопить достаточные запасы энергии. Наличием лаг-фазы в жизнедеятельности микроорганизмов можно объяснить так называемый инкубационный период в самонагревании горных пород, в течение которого происходят процессы, не сопряженные с выделением значительного количества теплоты [11].

**Испарительные барьеры.** Испарительные барьеры ( $F$ ) – это такие участки биосферы, в которых в результате испарения поверхностных или подземных вод происходит отложение растворимых солей, преимущественно хлоридов и сульфатов [7]. В. А. Алексеенко и Л. П. Алексеенко [6] утверждают, что очень часто испарительные барьеры формируются в условиях кислородной окислительной обстановки.

Согласно А. И. Перельману [7], на участках, где образуются сернокислые ландшафты и испаряются сернокислые воды, возникает геохимическая аномалия  $F_1$ , что характерно и для отвалов угольных шахт. Типична для испарительных геохимических барьеров и аномалии  $F_1$  испарительная концентрация Na, Cl, S и др. Эта гипотеза была проверена в отношении типичного сернокислого терриконового ландшафта. Авторы исследовали содержание Na, Cl,  $\text{SO}_4$  в верхних слоях (0–20 и 20–40 см) отвальной породы террикона № 3 шахты «Кременная-Западная» и выявили тенденцию концентрации Cl в верхнем слое (0–20 см) отвальной породы террикона. Однако однозначно к полученным результатам относиться нельзя, так как в условиях конических отвалов со склонами 45° происходит значительный смыл породы, и данный процесс может сильно влиять на общую картину концентрации элементов на испарительном барьере  $F_1$ .

**Термодинамические барьеры.** Термодинамические барьеры ( $H$ ) формируются при довольно резком изменении давления и температуры [7]. Так, температура в отвалах изменяется вследствие окисления пирита и горения отвальных пород. При температуре свыше 300 °С происходит разложение минеральных компонентов

и углефицированных веществ горных пород с выделением  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  при 480–520 °С – образуется  $\text{NH}_3$ , при 500–550 °С – выделяются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , потом  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и тяжелые углеводы, при 900–1200 °С – образуются  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . При температуре 800–1000 °С породы претерпевают термальный метаморфизм (частичное переплавление, выгорание и спекание пород в виде брекчиевидных масс) образуются муллит ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и др.

Сера (S) и нашатырь ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) наблюдаются в виде порошкообразных налетов, переплетено-волоконистых агрегатов, плотных корочек и кристаллов в местах поверхностного горения пород и выхода горячих газов из глубины терриконов [5].

**Сорбционные барьеры.** Сорбционные барьеры (G) возникают в тех местах биосферы, где воды соприкасаются с сорбентами – веществами, способными поглощать (сорбировать) из растворов растворенные газы, ионы, молекулы [7].

В. А. Алексеенко [6] к сорбционным барьерам относит участки, на которых водные или газовые потоки контактируют с сорбентами. В качестве сорбентов в отвальной породе выступают аргиллиты (глинистые сланцы), монтмориллониты, каолиниты. Автор отмечает, что сорбционные барьеры громадных размеров формируются в атмосфере. Многочисленные аэрозоли природного и техногенного происхождения сорбируют молекулы определенных газов, которые создают вокруг аэрозолей своеобразную воздушную адсорбционную оболочку. Это позволяет аэрозолям (включая тонкую пыль), адсорбировавшим газы, находиться в воздухе не 5 сут, как обычно, а до 40 сут.

М. А. Глазовская [18] отмечает, что мощным барьером для рассеяния техногенных газов и аэрозолей являются приземные температурные инверсии, а также инверсии оседания в свободной атмосфере. С ними связано оседание техногенных смогов. И туманы представляют собой сорбционные барьеры для техногенных газов, в частности оксидов азота и серы. Растворяясь в парах воды, оксиды образуют сильные агрессивные кислоты, длительно задерживающиеся в приземной атмосфере.

Определив условия формирования тех или иных техногенных минералов (см. табл. 4), можно легко управлять процессом их искусственного создания, а в дальнейшем и созданием искусственных месторождений полезных ископаемых. Для примера рассмотрим образование техногенных минералов, формирующихся на

сорбционных барьерах отвалов угольных шахт Донбасса под действием выщелачивания и сернокислого разложения пород.

В результате процесса выветривания и дробления минералов на более мелкие частицы в отвальной породе образуются коллоиды – органические, минеральные и органоминеральные частицы размерами от 0,1 до 0,001 мкм, а при их контакте с водой – коллоидные растворы. Поскольку коллоиды несут, в основном, отрицательный заряд, в породе происходит преимущественно поглощение катионов. Коллоиды наиболее энергично поглощают железо, алюминий, водород, кальций, магний, калий, натрий. Это подтверждают образующиеся на сорбционных барьерах техногенные минералы – пикерингит  $\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , тамаругит  $\text{NaAl}_2[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , чермигит  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , калийный галун  $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , натриевый галун  $\text{NaAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , алуноген  $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , мелантерит  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Указанные катионы в коллоидном растворе поглощаются не только из-за отрицательного заряда коллоидов, но и по причине наблюдающейся здесь положительной адсорбции. Каждую частичку породы окружает водная пленка. Молекулярный слой воды удерживает на поверхности частицы очень большими силами, создающими повышенное натяжение водной пленки. Известно, что энергия сил поверхностного натяжения удерживает молекулы веществ, понижающих поверхностное натяжение водных пленок. Соответственно молекулы железа, алюминия, кальция, магния, калия, натрия относятся к веществам, понижающим поверхностное натяжение водных пленок.

Из семи техногенных минералов, формирующихся на сорбционных барьерах отвалов шахт, первые пять относятся к алюминийсодержащим.

Чермигит и мелантерит не содержат в своем составе алюминий. Однако автор выполнила проверку на возможность изоморфизма. Согласно изоморфным рядам В. И. Вернадского, изоморфизм алюминия в мелантерите возможен. Расчеты с использованием атомных свойств элементов (табл. 7) показали, что это эндокриптия с  $d = 31\%$  (где  $d$  – близость ионных радиусов по формуле Гримма и Гольдшмидта).

При этих условиях изоморфная смешиваемость алюминия и железа может быть частичной только при высоких давлении и температуре, что явно наблюдается в отвалах. В чермигите  $d = 46\%$ . Это свидетельствует о невозможности изоморфизма между алюминием и кальцием.



Таблица 7

Химический элемент	Порядковый номер	Атомная масса	Радиус иона	Энергетический коэффициент	Картль	Изотопный состав
Al	13	26,97	0,57	4,48	5,26	27
Fe	26	55,85	0,83; 0,67	1,93; 1,94 4,34; 4,37	2,41; 4,48	54; 56; 57; 58
K	19	39,096	1,33	0,76	0,75	39; 40; 41
Na	11	22,997	0,98	0,45	0,94	23
Ca	20	40,08	1,06	1,79	1,89	40; 42; 44; 43; 46; 48
Mg	12	24,32	0,78	1,9	2,56	24; 25; 26

Данный в примере анализ техногенных минералов, формирующихся на сорбционных барьерах, можно продолжить. Следующим этапом должно быть рассмотрение формирования этих же техногенных минералов, но уже в условиях сульфидных барьеров, т. е. образующихся в местах, где кислородные воды встречаются на пути своего движения в породе сульфиды (пирит).

**Выводы.** Альтернативные варианты пополнения истощаемых природных ресурсов – использование таких техногенных отходов, как отвалы угольных шахт, создание «техногенных» месторождений полезных ископаемых на искусственных геохимических барьерах. Учение о формировании геохимических барьеров позволяет понимать процессы искусственного создания «техногенных» минералов и «техногенных» месторождений полезных ископаемых, а соответственно и управлять ими. Поднятый вопрос требует более глубокого и всестороннего изучения, проведения фундаментальных и прикладных исследований, государственного подхода к его решению.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Зубова Л. Г.* Получение металлов из терриконов угольных шахт Донбасса: монография / Л. Г. Зубова, А. Р. Зубов, К. И. Верех-Белюсова, Н. В. Олейник. – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2012. – 144 с.
2. *Зубова Л. Г.* Терриконы, их утилизация и рекультивация: монография. – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2008. – 80 с.
3. *Терриконы: монография* / [Л. Г. Зубова, А. Р. Зубов, А. А. Зубов и др.]. – Луганск: Ноулидж, 2015. – 712 с.
4. *Основные черты геохимии урана.* – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 590 с.
5. *Проскурня Ю. А.* Мінералогія відвалів вугільних шахт Донбасу (на прикладі Донецько-Макіївського промислового району): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геолог. наук: спец. 04.00.20 / Ю. А. Проскурня. – Кривий Ріг, 2000. – 19 с.

6. *Алексеевко В. А.* Геохимические барьеры / А. В. Алексеевко, Л. П. Алексеевко. – М.: Логос, 2003. – 144 с.
7. *Перельман А. И.* Биокосные системы Земли / А. И. Перельман. – М.: Наука, 1977. – 160 с.
8. *Зборщик М. П.* Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений / М. П. Зборщик, В. В. Осокин. – Донецк: ДонГУ, 1996. – 178 с.
9. *Смирный М. Ф.* Воздействие промышленных отходов Донбасса на прилегающие территории / М. Ф. Смирный, Л. Г. Зубова, А. Р. Зубов [и др.] // Экология. – 2002. – № 2. – С. 45–48.
10. *Зборщик М. П.* Природа опасных и экологически вредных проявлений в пиритсодержащих породах / М. П. Зборщик, В. В. Осокин // Уголь Украины. – 1998. – № 5. – С. 26–27.
11. *Зборщик М. П.* Предотвращение самовозгорания горных пород / М. П. Зборщик. – К.: Техніка, 1990. – 175 с.
12. *Зборщик М. П.* Условия самонагрева пиритсодержащих осадочных горных пород / М. П. Зборщик, В. В. Осокин, Ю. Н. Паниотов // Горный журн. – 1990. – № 11. – С. 9–16.
13. *Зборщик М. П.* Условия теплового взрыва в пиритсодержащих горных породах / М. П. Зборщик, В. В. Осокин, Ю. Н. Паниотов // Разработка месторождений полезных ископаемых. – 1990. – Вып. 86. – С. 70–77.
14. *Бондаренко М. Б.* Биохимическое выщелачивание алюминия с отвальной породы терриконников / М. Б. Бондаренко, Т. Н. Мандебура, Л. Г. Зубова, В. Л. Абраменко // Перший крок у науку: матеріали Всеукр. наук. конф. – Луганськ: Поліграфресурс, 2006. – С. 12–16.
15. *Голомзик А. И.* Окислительная способность *Thiobacillus ferrooxidans* в связи с содержанием  $O_2$  и  $CO_2$  в среде обитания / А. И. Голомзик, Т. А. Михайлова // Прикладная биохимия и микробиология. – 1972. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 38–41.
16. *Silverman M. P.* Morphological variation in *Ferrobacillus ferrooxidans* related to iron oxidation / M. P. Silverman, M. H. Rogoff // Nature. – 1961. – Vol. 191. – P. 1221–1224.
17. *Полькин С. И.* Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов / С. И. Полькин: учеб. – [2-е изд.] – М.: Недра, 1987. – 429 с.
18. *Глазовская М. А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. – М.: Высш. шк., 1988. – 328 с.