УДК [522.578.3+522.541](472.2) : 542.61 : 620.192.23

А. А. ПИХЛАК, Э. Я. МАРЕМЯЭ, Л. Э. ЯЛАКАС

ВОДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ И ИЗВЕСТНЯКОВ ИЗ ФОСФОРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МААРДУ И ТООЛСЕ ЭСТОНСКОЙ ССР

При открытой разработке фосфоритового месторождения Маарду на отработанной площади образуются отвалы вскрышных пород высотою 10—24 м (характеристику горной массы см. в табл. 1). Эти отвалы сложены в основном из кусковатого материала, и поэтому их проницаемость для воды и воздуха достаточно велика для того, чтобы в них господствовали характерные для коры выветривания гипергенные условия. Отвалы, следовательно, можно рассматривать как техно-

Таблица 1

Ориентировочный состав отвальной горной массы и состав входящих в нее горных пород (по данным [1—3]), %

Компонент	Известняк	Диктионемовый сланец	Песчаник	Глауконитовый песчаник	Пиритовый слой*	В среднем в отвальной горной массе
Содержание в отвальной горной массе, от — до (среднее)	28,0—37,0 (32,5)	25,0—38,0 (31,5)	18,0 25,0 (21,3)	13,0 -16,0 (14,0)	0,5—1,5 (0,7)	100,0
SiO	12,57	50,92	95,34	56,85	47,29—53,86	48,72
TiO_2	0,24	0,73	0,22	0,21	0,53—1,11	0,38
Al_2O_3	5,82	12,33	2,04	7,34		7,24
Fe_2O_3	2,56	0,98	0,24	12,26	—	2,91
FeO	2,64	2,36	—	3,07	—	2,22
CaO	32,69	0,74	0,93	3,30	3,25—5,72	11,52
MgO	6,69	1,19	0,11	3,13	0,35—0,72	3,01
MnO	0,15	0,02	0,01	0,01	0,02	0,06
Na_2O	1,92	1,30	1,77	0,20	Следы	1,45
K_2O	1,84	6,90	0,38	6,49	Следы	3,75
P_2O_5	0,78	0,28	0,54	0,87	2,22—2,30	0,59
SO_3	—	0,83	—	0,22	0,15—0,68	0,29
S_t	—	—	—	—	—	1,00
FeS_2	—	3,89	—	0,81	—	1,65
CO_2	34,22	0,24	0,15	2,15	0,25	11,53
H_2O	0,28	0,98	0,11	—	0,14	0,42
Органическое вещество	—	16,31	—	—	—	5,13
П.п.п.			0,45	3,34	—	0,56
Всего	102,40	100,00	102,29	100,25		100,19

* Данные авторов статьи.

генную кору выветривания, которая отличается от естественной гораздо большей скоростью накопления и значительной мощностью свежераздробленных горных пород (техногенного элювия). Из-за этого гипергенное окисление и выщелачивание пород в отвалах намного интенсивнее, чем в естественной коре выветривания.

Одно из крайних проявлений интенсивности этих процессов — самонагревание и самовозгорание диктионемовых сланцев в отвалах [4]. Интенсивность выщелачивания пород в них характеризует средний удельный сток элементов с 1 км^2 площади отвалов за год [1]. Для отвалов Маардуского карьера он колеблется в пределах, т/км^2 в год: SO_4^{2-} 218—816, Ca^{2+} 132—468, Mg^{2+} 96—252, Mo $2{,}4 \cdot 10^{-2}$—$35{,}5 \cdot 10^{-2}$, V $1{,}1 \cdot 10^{-3}$—$4{,}44 \cdot 10^{-3}$, Th $7{,}2 \cdot 10^{-4}$—$32{,}4 \cdot 10^{-4}$.

В результате окисления диктионемовых сланцев кислородом воздуха температура в отвалах Маардуского карьера поднимается на десятки, а местами — в очагах самовозгорания — на сотни градусов. В интервале температур до 525°С происходит полукоксование сланца. При этом максимальный выход смолы наблюдается при 350—450°С, а подсмольных вод — при 350—400 и 550—600°С [2]. Выделяется обогащенный водородом, сероводородом и углеводородами газ. Все эти процессы влияют на характер выщелачивания пород в отвалах [5].

Процессы выщелачивания вскрышных пород фосфоритовых месторождений Эстонии, и в их числе диктионемовых сланцев, слабо изучены. Цель данной работы — восполнение некоторых пробелов в этой области.

Методы исследования

Выщелачивание пород в лабораторных опытах проводили в аппарате Сокслета (рис. 1) по методике, разработанной французским геохимиком Ж. Педро для исследования процесса выветривания горных пород [6]. Метод позволяет воспроизводить в лабораторных условиях цикл круговорота воды и обеспечивает промывание кусков пород в течение любого отрезка времени.

Конденсат фильтруется через насыпку породы и накапливается в цилиндре экстрактора. Когда уровень воды в нем достигает порога сифонной трубки, вода автоматически переливается в нижнюю колбу. Оттуда она испаряется, конденсируется в холодильнике и возвращается в экстрактор. Растворенные продукты выщелачивания скапливаются в колбе. Фильтрат периодически отбирается для гидрохимического анализа, а колба заполняется новой порцией дистиллированной воды. Скорость циркуляции воды в системе регулируется интенсивностью подогрева нижней колбы. Объем воды в цикле колебался от 85 до 178 см^3 в зависимости от объема экстрактора и плотности его заполнения породой.

По условиям обводненности колонка кусков породы в экстракторе делится на две зоны. Верхняя (*I* — рис. 1) расположена выше порога сифона. Там вода только фильтруется через материал пробы и выветривание протекает в субаэральных условиях. Нижняя зона (*II*) находится ниже порога сифона и периодически заполняется водой, накапливающейся в экстракторе. Поскольку здесь породы то покрываются водой, то осушаются, условия в нижней зоне подобны условиям зоны колебания уровня грунтовых вод. Сходные условия наблюдаются в нижней части породного отвала.

Опыты проводили при температуре около 60°С, обычной для самонагревающихся отвалов и периферийных участков очагов горения.

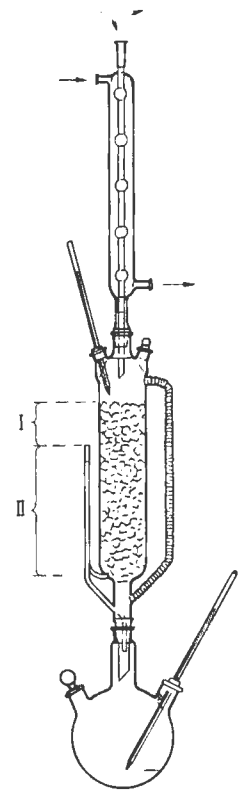

Рис. 1
Установка для лабораторного выщелачивания водой горных пород (аппарат Сокслета): *I* — зона фильтрации, *II* — зона периодического заполнения

Кроме того, это критическая температура самовозгорания диктионемового сланца.

Для исследования были отобраны штуфовые пробы сланца и известняка из забоя карьера «Маарду» и из керна скважин Тоолсеского месторождения фосфоритов. Пробы дробили вручную до крупности от 1×1×0,5 до 2×1×1 см. Пробу маардуского диктионемового сланца после дробления делили на три порции. Первую (С-I) использовали в естественном виде, вторую (С-II) перед опытом прокаливали в течение 8 ч в муфельной печи при 450—525°С и свободном доступе воздуха, третью (С-III) полукоксовали по Фишеру при температуре до 527°С. В опытах С-II и С-III исследовали влияние предварительного температурного воздействия на сланец в различных условиях на его выщелачивание водой. Пробы тоолсеского диктионемового сланца (С-IV и С-VI) и маардуского известняка (С-VII) испытывали в естественном виде.

Для выявления взаимного влияния известняка и диктионемового сланца в процессе их выщелачивания была приготовлена комбинированная проба (С-V), состоящая из тоолсеского сланца (проба С-VI) и маардуского известняка (С-VII): слой известняка покрывал слой сланца, лежащего на дне экстрактора так, что фильтрат известняка омывал куски сланца.

Эксперименты различались длительностью, временем фильтрации воды, массой и поверхностью проб, а также количеством воды, прошедшей через пробу (табл. 2). Такое многообразие условий затрудняет сравнение результатов, поэтому нами введен показатель интенсивности выщелачивания элементов из пород *J*, мг/м^2 · л или г/м^2 · л, связывающий между собой количество извлеченного из породы компонента, величину реагирующей с водой поверхности пробы

Таблица 2

Характеристика проб и условий проведения экспериментов по выщелачиванию

Опыт	Материал	Масса пробы, г	Поверхность кусков, м²	Длительность опыта, сут: Общая	Длительность опыта, сут: В том числе чистое время рециркуляции воды	Количество фильтрата, полученное за время опыта, л	Средняя интенсивность фильтрации, л/сут
Маардуское месторождение							
C-I	Диктионемовый сланец C-I	392,7	0,1127	400	100,76	236,99	0,592
C-II	Зола обжига сланца C-I	225,0	0,0707	685	177,49	804,76	1,175
C-III	Полукокс сланца C-I	225,67	0,0656	730	205,72	977,16	1,338
C-VII	Известняк C-VII	346,90	0,0824	655	225,95	503,16	0,798
Тоолсеское месторождение							
C-IV	Диктионемовый сланец C-IV	414,70	0,1338	457	155,71	316,48	0,693
C-VI	Диктионемовый сланец C-VI	271,65	0,0867	655	223,96	521,09	0,796
C-V	Диктионемовый сланец C-VI + + известняк C VII	208,35 263,70	0,0663 0,0783				
Итого		472,05	0,1446	655	222,60	457,64	0,699

и количество воды, прошедшей через пробу. В физическом смысле J — количество компонента, выщелаченного с 1 м² поверхности кусков породы при фильтрации через них 1 л воды. Время в этом показателе учитывается косвенно — в зависимости от количества профильтровавшейся воды.

В процессе работы мы сравнивали результаты выщелачивания проб водой за 98—108 ч фильтрации (экстракции), что соответствует длительности наиболее короткого опыта C-I.

Пробы пород и фильтратов анализировали в химической лаборатории Управления геологии ЭССР методами силикатного и гидрохимического анализа. Содержание в пробах микроэлементов (ванадия, молибдена) определяли в Институте химической и биологической физики АН ЭССР. Ванадий определяли титрованием раствором Fe^{2+} в присутствии фенилантраниловой кислоты [7], молибден — колориметрически в виде роданидного комплекса по методике, разработанной Всесоюзным институтом «Механобр». Полукоксование сланца и анализы полученных газов и смолы выполнены в Институте химии АН ЭССР сотрудниками сектора органической геохимии.

Результаты исследования

Сравнивая исходные составы проб C-I, C-II и C-III, видим (табл. 3), что при прокаливании сланца в присутствии кислорода проба C-II потеряла примерно 3/4 органического вещества и 2/3 общего количества серы. Примерно половина двухвалентного железа перешла в

Таблица 3

Исходный состав проб, %

Компонент	C I	C II	C III	C IV	C V	C VI	C-VII
SiO_2	53,06	61,91	57,02	47,48	22,25	42,16	6,52
Al_2O_3	12,05	13,74	12,88	11,40	5,44	9,52	2,21
Fe_2O_3	3,22	5,18	1,97	2,69	4,06	4,65	3,59
FeO	1,51	0,72	2,94	2,87	2,87	2,87	2,87
S_t	2,62	0,94	1,71	2,97	2,85	5,01	1,14
CaO	0,46	0,46	0,35	2,34	23,19	4,42	38,02
MgO	1,12	1,25	1,25	1,66	4,49	2,83	5,81
K_2O	7,62	9,68	9,78	6,24	3,35	6,20	1,10
Na_2O	0,10	0,10	0,10	0,1	0,28	0,1	0,4
P_2O_5	0,10	0,12	0,12	0,61	0,59	0,34	0,78
MnO	0,03	0,04	0,03	0,05	0,13	0,06	0,18
$(CO_2)_м$	0,21	0,19	0,42	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
TiO_2	0,76	0,88	0,84	0,67	0,32	0,57	0,12
V	$2,43\times10^{-2}$	$2,84\times10^{-2}$	$2,10\times10^{-2}$	$12,32\times10^{-2}$	$47,38\times10^{-3}$	$10,16\times10^{-2}$	$4,55\times10^{-3}$
Mo	$1,23\times10^{-3}$	$1,84\times10^{-3}$	$1,84\times10^{-3}$	$3,91\times10^{-2}$	$16,64\times10^{-3}$	$3,54\times10^{-2}$	$1,82\times10^{-3}$
Органическое вещество	17,10	4,69	10,95	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
П.п.п.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	22,1	28,22	22,48	35,75
Всего	100,16	100,21	100,38	101,25	98,66	101,35	98,45

трехвалентное состояние, и отношение Fe_2O_3/FeO увеличилось от 2,13 в исходном сланце до 7,19 в золе. Цвет кусков сланца стал розоватым (телесным), в разломе у поверхности появилась светлая кайма толщиной 3—5 мм, а в центре кусков сохранился естественный бурый цвет сланца.

При полукоксовании пробы C-III получены продукты сухой перегонки, %: полукокс 90,93, смола 3,77, подсмольная вода 2,61, газ 2,69. Органическая часть полученной смолы содержала, %: C 84,64, H 10,24, O 3,91, N 1,21. Выделившийся газ содержал, %: H_2 25,9, N_2 3,9, CH_4 19,7, CO 6,9, CO_2 12,5, C_2H_4 2,3, C_2H_6 9,1, H_2S 9,5, C_3H_6 2,9, C_3H_8 4,5, *изо*-C_4H_{10} 0,2, C_4H_8 1,1, *транс-цис*-C_4H_{10} 1,0, C_4H_{10} 0,4. Полученные результаты близки к опубликованным в [8]. Следовательно, если разогревание в отвалах достигает температур полукоксования, внутриотвальная атмосфера становится восстановительной. При полукоксовании пробы C-III, благодаря восстановительным условиям, происходило восстановление содержащегося в сланце Fe_2O_3 до FeO и соотношение Fe_2O_3/FeO от 2,13 в исходном сланце уменьшилось до 0,67 в коксованном (табл. 3), т. е. термообработка существенно изменяет состав и свойства диктионемового сланца. А самонагревание — условие, при котором в отвалах протекает процесс выщелачивания.

Пробы тоолсеского сланца C-IV и C-VI отличаются от пробы маардуского сланца пониженным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 и повышенным — суммы окислов железа, Ca, Mg, V, Mo и общей серы (табл. 3).

Рассмотрим теперь результаты опытов по выщелачиванию. Кривые изменения кислотности фильтрата (рис. 2) показывают, что для тоолсеского (C-IV и C-VI) и маардуского (C-I) сланца, а также для полукокса маардуского сланца (C-III) pH фильтратов довольно близки и колеблются от 2,5 до 3,5, тогда как pH фильтрата золы сланца C-II увеличивается во время опыта от 2 до 7,8. Величина pH фильтрата известняка C-VII и известняка с диктионемовым сланцем C-V толь-

ко в начале процесса была меньше 8, а затем быстро повышалась и доходила до 8,5—10,5. Очевидно, что pH фильтрата зависит от состава выщелачиваемых пород и характера предварительной термической обработки.

Выщелачивание минеральных веществ из всех проб наиболее интенсивно проходило в первые 10 сут (рис. 3). Одновременно значения их J резко снижались. На этой же стадии выщелачивания у большинства проб pH фильтратов были минимальными, но в ходе опыта они быстро увеличивались. Исключение составлял полукокс сланца С-III, pH фильтрата которого, наоборот, со временем уменьшалась (рис. 2).

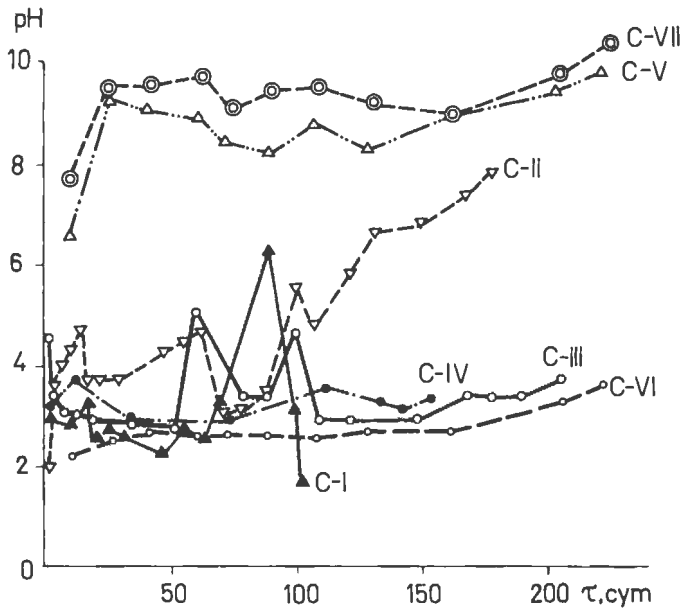

Рис. 2
Изменение pH воды при выщелачивании пород

Самую высокую начальную интенсивность выщелачивания J показали тоолсеский сланец С-VI (39,9 г/м^2 · л) и зола маардуского сланца С-II (30,7 г/м^2 · л). Эти же пробы имели наиболее низкие начальные pH фильтрата. Комбинированная проба из сланца и известняка С-V показала J_0, равную 14,6 г/м^2 · л, тоолсеский сланец С-IV — 12,9, маардуский сланец С-I — 6,37, известняк С-VII — 2,96 и полукокс маардуского сланца С-III — 2,75 г/м^2 · л.

В интервале времени от 10 до 70—100 сут темп выщелачивания уменьшался и, несмотря на отдельные флуктуации, для всех проб оставался примерно постоянным (рис. 3). Выщелачивание отдельных элементов имело такую же динамику, как выщелачивание суммы минеральных веществ. Аналогичный характер изменения во времени, только противоположного направления, показали значения pH фильтратов (рис. 2). Опыты установили обратную связь между pH фильтрата и интенсивностью выщелачивания пробы.

Интенсивность выщелачивания компонентов из тоолсеского сланца С-IV и С-VI в 1,9—2,7 раза выше, чем из маардуского С-I (рис. 3, табл. 4). Интересно отметить, что средняя кинетическая константа скорости сорбции кислорода $\bar{U}_s$ у тоолсеского сланца также в 1,9 раза выше [9].

При полукоксовании маардуского сланца С-III существенно снижается средняя интенсивность выщелачивания (282 мг/м^2 · л, тогда как для необработанного сланца С-I — 538 мг/м^2 · л). У золы сланца значение $\bar{J}$ выше, чем у полукокса. Однако кривая изменения J золы С-II на рис. 3 ниже, чем у остальных проб, за исключением начала процесса. Видимо, при прокаливании сланца в присутствии воздуха образуется большое количество легкорастворимых (сульфатных) соединений, которые уже в начале процесса выщелачиваются водой. Это предположение подтверждает и увеличение pH фильтрата в ходе опыта от 2 до 7,8 (рис. 2).

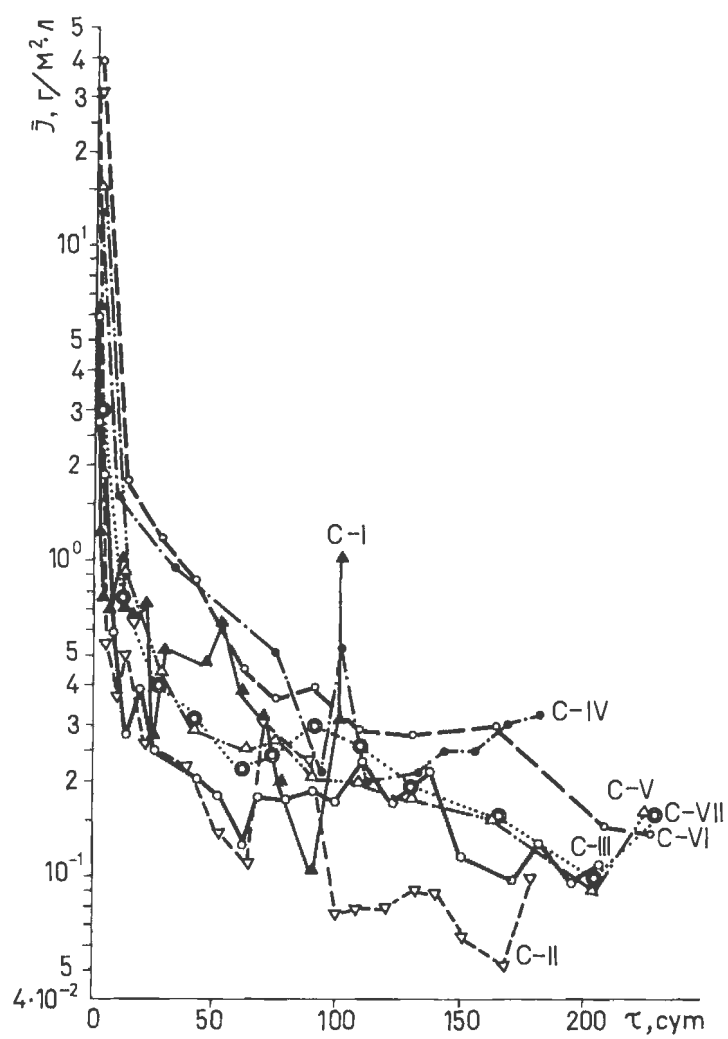

Рис. 3
Изменение интенсивности выщелачивания суммы минеральных веществ

По истечении 108—109 сут от начала опыта по сумме минеральных веществ для известняка С-VII $\bar{J}$ равнялась 376,6 мг/м^2 · л, а для комбинированной пробы С-V — 664 мг/м^2 · л (рис. 3, табл. 4). Сравнивая кривые изменения J в опытах С-V и С-VI, видим, что кривая J тоолсеского сланца С-VI расположена значительно выше аналогичной кривой комбинированной пробы С-V (рис. 3). Кривые изменения

Таблица 4

Результаты выщелачивания водой диктионемового сланца, продуктов его термообработки и известняка

Показатель	C I		C II		C III		C IV		C-V		C VI		C VII	
	Извлечение, %	$\bar{J}$	Извлечение, %	$\bar{J}$	Извлечение, %	$\bar{J}$	Извлечение, %	$\bar{J}$	Извлечение, %	$\bar{J}$	Извлечение, %	$\bar{J}$	Извлечение, %	$\bar{J}$
Всего минеральных веществ	3,66	538,0	5,14	433,0	3,05	282,0	6,26	1022,0	4,62	664,0	10,23	1457,0	1,98	376,6
SiO_2	0,62	48,05 (22,58)	1,17	59,07 (27,76)	1,11	58,56 (27,52)	0,49	38,05 (17,88)	1,27	40,53 (19,05)	1,86	111,78 (52,54)	6,50	81,23 (38,18)
Fe^{3+}	3,11	10,29	0,71	2,06	0,37	0,48	0,89	2,75	7,57	30,87	3,94	18,25	0,05	0,29
S	30,62	117,97	98,72	75,65	26,53	41,94	20,05	97,17	30,01	122,75	37,55	267,98	17,40	38,08
Ca	28,45	13,80	53,54	14,40	52,60	12,16	2,58	7,05	3,40	80,79	6,49	29,17	0,91	48,38
Mg	18,85	18,00	33,02	20,30	7,84	5,43	0,80	1,31	4,38	17,05	3,17	7,71	0,36	2,43
K	1,20	11,19	2,27	14,85	2,44	18,33	0,53	4,47	0,50	2,00	1,96	14,37	2,56	4,47
Na	8,20	0,89	13,58	0,82	17,30	1,189	9,15	1,105	11,0	3,14	13,65	1,44	24,93	14,16
V	6,45	0,23	8,99	0,21	9,08	0,18	2,90	0,58	3,96	0,27	5,93	0,86	3,04	0,03
Mo	11,26	0,02	27,09	0,04	14,73	0,025	24,00	1,53	38,75	0,93	19,21	0,97	7,13	0,025
Средняя pH	3,1		3,8		3,5		3,9		7,9		2,6		8,9	
Время выщелачивания, сут	100,8		100,5		98,5		101,2		107,4		108,1		109,2	

Примечание. $\bar{J}$ — мг/м^2 · л. В скобках приведено значение $\bar{J}$ для элемента Si.

J известняка C-VII и комбинированной пробы C-V мало отличаются одна от другой, причем после 70 сут от начала опыта J пробы C-V ниже, чем J пробы C-VII.

Расчеты, выполненные с учетом доли реагирующей поверхности сланца и известняка в комбинированной пробе (табл. 2) и значений $\bar{J}$ в опытах с пробами известняка C-VII и сланца C-VI, показали, что если бы в комбинированной пробе C-V значения J были такими же, как в раздельных опытах с пробами C-VI и C-VII, то для комбинированной пробы $\bar{J}$ составила бы 863 мг/м^2 · л за 107 сут. Фактически же в опыте с пробой C-V $\bar{J}$ равняется 664 мг/м^2 · л (табл. 4). Причина снижения $\bar{J}$ по сравнению с ожидаемой величиной, видимо, в том, что фильтрат известняка, омывавший куски сланца, тормозил выщелачивание сланца примерно на 30%. Причиной могут быть и высокие pH фильтрата известняка, и содержащиеся в нем ионы Ca^{2+}, нейтрализующие кислые продукты выветривания сланца.

Отметим, что растворы $Ca(OH)_2$ и суспензии $CaCO_3$ применяются в качестве ингибиторов окисления и самовозгорания углей и сульфидных руд [10, 11]. Это еще раз свидетельствует о том, что сорбция кислорода породами и их выщелачивание водой — взаимосвязанные явления, отражающие различные стороны единого процесса выветривания пород в гипергенных условиях.

Таблица 5

Ряды интенсивностей выщелачивания компонентов водой за 98—110 сут

Опыт	Интенсивность выщелачивания $\bar{J}$, мг м$^{-}$ · л				
	100	100—10	10—1	1—0,1	0,1—0,01
C-I	S	Si, Mg, Ca, K, Fe^{3+}		Na, V	Mo
C-II		S, Si, Mg, K, Ca	Fe^{3+}	Na, V	Mo
C-III		S, Si, K, Ca	Mg, Na	Fe^{3+}, V	Mo
C-IV		S, Si	Ca, K, Fe^{3+}, Mo, Mg, Na	V	
C-V	S	Ca, Fe^{3+}, Si, Mg	Na, K	Mo, V	
C-VI	S	Si, Ca, Fe^{3+}, K	Mg, Na	Mo, V	
C-VII		Ca, Si, S, Na	K, Mg	Fe^{3+}	V, Mo

На рис. 3 показано, как средние значения интенсивности выщелачивания $\bar{J}$ уменьшаются с увеличением времени выщелачивания. Это связано с образованием на поверхности кусков все более утолщающегося слоя нерастворимых в воде продуктов химического выветривания породы. Поэтому, во избежание ошибок при расчетах с использованием показателей J и $\bar{J}$, необходимо принимать во внимание время, прошедшее с начала процесса выщелачивания.

Аналогично зависит от длительности процесса интенсивность поглощения кислорода воздуха сульфидными рудами, углем и сланцами [9, 12, 13].

При одинаковом характере изменения J как для отдельных компонентов, так и для суммы минеральных веществ существует большая разница между величинами J для отдельных компонентов. Об этом свидетельствуют ряды интенсивности выщелачивания и извлечения компонентов из пород (табл. 5, 6). Наиболее интенсивно выщелачиваются из проб сера, кремний, кальций и калий.

Таблица 6

Ряды извлечения компонентов при выщелачивании водой за 98—109 сут

Опыт	Извлечение, %		
	10	10 1	1,0 0,1
C-I	S, Ca, Mg, Mo	Na, V, Fe^{3+}, K	SiO_2
C-II	S, Ca, Mg, Mo, Na	V, K, SiO_2	Fe^{3+}
C-III	Ca, S, Na, Mo	V, Mg, K, SiO_2	Fe^{3+}
C-IV	Mo, S	Na, V, Ca	Fe^{3+}, Mg, K, SiO_2
C-V	Mo, S, Na	Fe^{3+}, Mg, V, Ca, SiO_2	K
C-VI	S, Mo, Na	Ca, V, Fe^{3+}, Mg, K, SiO_2	—
C-VII	Na, S	Mo, SiO_2, V, K	Ca, Mg, Fe^{3+}

Ряды извлечения компонентов из различных проб диктионемовых сланцев, из их золы и полукокса различаются между собой больше (табл. 6), чем ряды интенсивностей выщелачивания (табл. 5). Так, из сланца наиболее интенсивно извлекаются сера, молибден, кальций и натрий, из известняка — натрий и сера, а из комбинированной пробы C-V — молибден, сера и натрий.

Термообработку сланца при одинаковых температурах проводили в условиях окислительной и восстановительной среды (табл. 5, 6). Среда существенно влияет на интенсивность выщелачивания и характер извлечения отдельных компонентов. Например, если ряды извлечения у маардуского сланца C-I и его золы C-II, полученной в окислительных условиях, различаются лишь тем, что в золе Fe^{3+} переместилось на последнее место в ряду, то у полукокса C-III, полученного в восстановительных условиях, ряд извлечения намного отличается и от сланцевого, и от зольного. Примечательно, что у полукокса первое место по извлекаемости занимает не сера, а кальций.

Если извлечение показывает нам лишь долю компонента, извлеченного из породы, то показатель J характеризует интенсивность процесса выщелачивания самих компонентов.

В табл. 7 приведены коэффициенты водной миграции компонентов, рассчитанные по А. И. Перельману [14]. При сравнении их с соответствующими коэффициентами, полученными при анализе вод насосных станций карьера «Маарду» (табл. 8), видно, что в карьерных водах в ряду коэффициентов миграции на первом месте стоит S, на втором — Mg и на третьем — Ca. В лабораторных опытах картина

более пестрая (табл. 7). Здесь, кроме S, на первое место иногда выходят Mo, Ca, Na и даже Fe^{2+}. Интересно отметить, что коэффициенты миграции Fe^{3+}, Mg и Mo при совместном выщелачивании сланца и известняка (C-V) оказались значительно выше, чем при раздельном выщелачивании пород, составляющих пробу C-V (сланец C-VI, известняк C-VII). Видимо, сказалось различие pH в опытах. Особенно существенно это различие между опытами с пробой сланца C-VI и комбинированной пробой C-V (рис. 2). В карьерных водах и лабораторных фильтратах наименее подвижными оказались SiO_2, Fe^{3+} и K^+. Следовательно, миграция компонентов в лабораторных опытах близка к их обычной миграции в карьерной воде [15]. Несколько бóльшая подвижность компонентов в лабораторных опытах объясняется более высокой температурой.

Таблица 7

Коэффициенты миграции компонентов K_x при водном выщелачивании известняка, диктионемового сланца и продуктов его термообработки в аппарате Сокслета (t 60 C)

Компонент	C-I	C-II	C-III	C-IV	C-VI	C-VII	C-V	Оценка интенсивности водной миграции, по классификации А. И. Перельмана [8]
SiO_2	0,17	0,29	0,40	0,91	0,23	2,60	0,31	Слабая и средняя
Fe^{3+}	0,85	0,11	0,085	0,19	0,45	0,02	1,23	Очень слабая и средняя
Fe^{2+}	11,93	1,07	0,14	—	—	—	—	Слабая и средняя
S_t	8,37	17,29	8,36	3,78	3,53	5,95	5,53	Средняя
Ca	7,79	9,21	11,40	0,70	0,73	3,13	0,79	Слабая и средняя
Mg	4,96	5,34	1,80	0,57	0,35	0,10	0,74	Слабая и средняя
K	0,33	0,55	0,90	0,14	0,41	1,30	0,17	Слабая и средняя
Na	2,30	4,73	5,00	1,76	1,51	16,51	3,85	Средняя
V	1,73	2,18	2,62	0,45	0,56	1,61	0,77	Слабая и средняя
Mo	3,17	6,52	4,35	5,10	2,44	2,94	7,21	Средняя

Таблица 8

Коэффициенты водной миграции компонентов K_x для карьерных вод Маардуского фосфоритового карьера

Компонент	Северная насосная	Главная насосная	Насосная 4-го участка	Оценка интенсивности водной миграции, по классификации А. И. Перельмана [8]
SiO_2	0,007	0,004	0,013	Очень слабая
Fe^{3+}	0,003	0,002	0,004	Очень слабая
S_t	20,78	21,54	17,95	Средняя и сильная
Ca	1,92	1,19	2,17	Средняя
Mg	5,20	6,19	3,69	Средняя
K	0,11	0,31	0,28	Слабая
Na	0,44	0,39	0,78	Слабая

Интересно также сравнить (между собой и с составом фильтратов опытов по выщелачиванию диктионемового сланца и известняка) составы карьерных вод, вод лизиметров, установленных в отвалах, а также вод оз. Маарду и р. Пирита (рис. 4) [16]. На диаграмме составы вод всех трех насосных станций карьера «Маарду» расположены отдельными, относительно плотными кучками. Содержание кальция и гидрокарбонат-иона закономерно возрастает — от воды, омывающей более старые отвалы, к воде на новых участках. Состав воды

самого нового, 4-го участка (*III*) близок к составу поверхностных вод (*IV*). Это хорошо согласуется с результатами баланса воды в карьере, показавшими, что на 4-м участке фильтрат, прошедший через отвалы, составляет только 5,6% общего баланса воды этого участка [1].

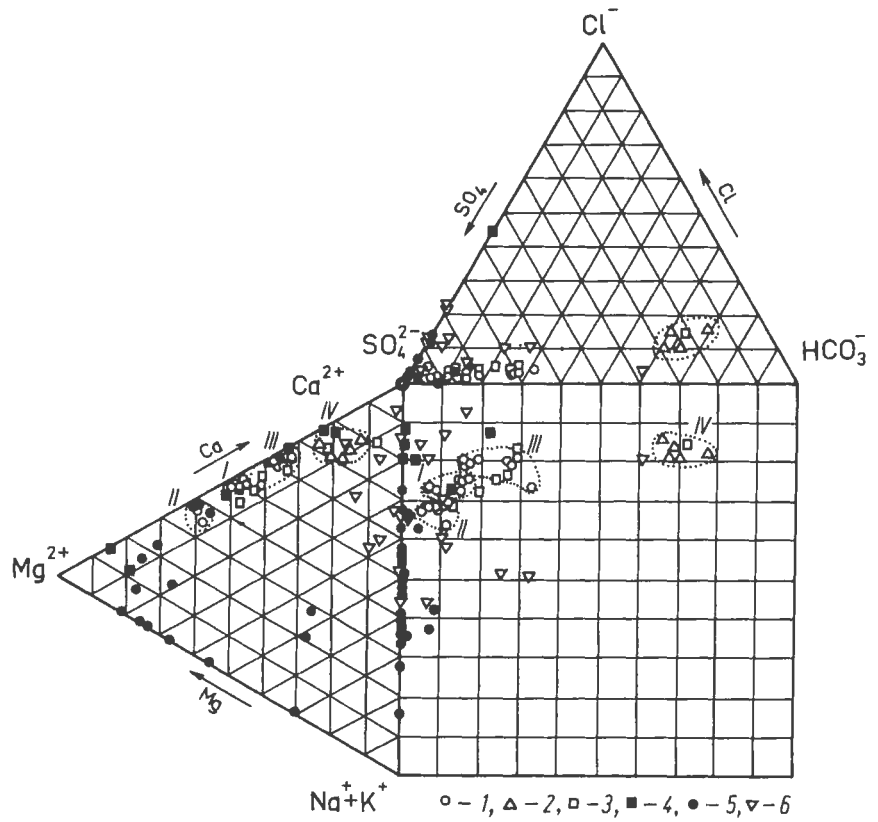

Рис. 4
Распределение на сдвоенной треугольной диаграмме (%-экв.) состава вод из карьера «Маарду», р. Пирита, оз. Маарду и фильтратов выщелачивания диктионемового сланца и известняка в лабораторных опытах. *1* — карьерная вода: северной насосной — *I*, главной насосной — *II*, насосной 4-го участка — *III*; *2* — р. Пирита (*IV*); *3* — оз. Маарду; *4* — вода из лизиметров, установленных на отвалах карьера «Маарду» (по данным Э. Иоханнеса, Институт геологии АН ЭССР); *5* — фильтрат выщелачивания диктионемового сланца Маардуского месторождения (опыт С-I); *6* — фильтрат выщелачивания известняка (опыт С-VII)

Вода, поступающая на северную насосную (*I*), частично омывает молодые и частично — относительно старые отвалы. Поэтому северная станция занимает на диаграмме промежуточное положение между составами вод насосной 4-го участка и главной насосной (*II*). Вода на главную насосную станцию поступает преимущественно с наиболее старой части отработанного пространства карьера, т. е. из отвалов, где в разное время было обнаружено множество очагов самонагревания и самовозгорания сланца. По составу эти воды наиболее близки к водам из лизиметров и, в меньшей степени, — к водам из лабораторных опытов по выщелачиванию сланца. Воды лизиметров отличаются высокими содержаниями SO_4^{2-}, а в некоторых случаях — большим содержанием магния. Ионов Na^+ и K^+ в них очень мало. Фильтраты в опытах по выщелачиванию сланца, как правило, имели высокие содержания SO_4^{2}, Mg^{2+} и суммы (Na^++K^+), а в опытах по выщелачиванию известняка — SO_4^{2}, HCO_3, Ca^{2+} и (Na^++K^+). Вода из оз. Маарду по составу близка к карьерным водам, что обусловлено сбросом в озеро части этих вод. Она существенно отличается от воды р. Пирита, которая обогащена ионами HCO_3. Таким образом, фильтраты из лабораторных опытов по выщелачиванию диктионемовых сланцев и известняков по составу оказались ближе всего к воде из лизиметров, а также к воде из наиболее старой, подверженной самовозгоранию, отработанной части карьера «Маарду». Получение подобных результатов и предполагалось при постановке лабораторных опытов.

Выводы

1. По условиям гипергенного окисления и выщелачивания пород породные отвалы следует рассматривать как техногенную кору выветривания. Крайние проявления процесса гипергенного окисления содержащих органические вещества и сульфиды пород техногенной коры выветривания — их самонагревание и самовозгорание, которые приводят к существенному изменению свойств и состава пород, а также газовой среды в отвалах, и тем самым оказывают сильное влияние на характер выщелачивания пород.

2. Наиболее легко выщелачиваемая порода в самонагревающемся отвале — диктионемовый сланец. Интенсивность выщелачивания тоолсеского сланца в 1,9—2,7 раза больше интенсивности выщелачивания маардуского сланца. Это соответствует отношению величин их кинетических констант к скорости сорбции кислорода $\bar{U}_s$. Сорбция кислорода сланцами и интенсивность их выщелачивания водой — взаимосвязанные явления, отражающие различные стороны единого сложного процесса выветривания сланцев в гипергенных условиях.

3. В опытах с предварительным полукоксованием и озолением сланца средняя интенсивность водного выщелачивания суммы минеральных компонентов меньше, чем в опытах с природным сланцем, соответственно на 48 и 20%. Из полукокса выщелачивается меньше Fe, Mg и S и больше K, Na, Mo и SiO_2, чем из сланца. В случае золы интенсивность выщелачивания Fe меньше в 5 раз, S — на 34%, тогда как Mo — в 1,5—2 раза больше, чем из естественного сланца.

4. В опытах с комбинированной пробой, состоящей из слоев диктионемового сланца и покрывающего его известняка, фильтрат, обогащенный ионами Ca^{2+} и имевший pH 8,9—9,1, уменьшил интенсивность выщелачивания сланца Тоолсеского месторождения примерно на 30% по сравнению с контрольной пробой.

5. Для всех проб интенсивность выщелачивания компонентов *J* была наибольшей в самом начале процесса и резко падала в течение первых 10 сут. Затем темп уменьшения *J* быстро снижался и после 70—100 сут от начала процесса *J* продолжала понижаться более медленно и равномерно. Величины *J* и pH фильтрата находились в обратной зависимости.

6. В лабораторных опытах обычно наиболее энергично выщелачивались S, Si, Ca, K. Наибольшее извлечение показали S, Mo, Ca и Na. Коэффициенты водной миграции элементов в лабораторных опытах, как и в условиях карьера, соответствовали обычным для гипергенных условий.

7. Наблюдается большое сходство ионного состава фильтратов лабораторных опытов и вод из лизиметров, установленных в отвалах. По ионному составу карьерные воды тем больше приближались к лабораторным фильтратам и лизиметрическим водам, чем старше были обмываемые ими отвалы и чем больше последние были затронуты процессами самонагревания и самовозгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pihlak A., Maremäe E., Pikkov V., Lippmaa E.* Maardu fosforiidikarjääri puistangute saastav mõju veele. — Изв. АН ЭССР. Биол., 1984, **33**, № 2, с. 166—170.
2. *Киррет О. Г., Поликарпов Н. Л., Луцковская Н. Л. и др.* О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР. — Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. наук, 1957, **6**, № 2, с. 176—183.
3. *Лоог А. Р.* К геохимии нижнего ордовика Эстонии. — Тр. / Ин-т геологии АН ЭССР, т. X. Таллин, 1962, с. 273—291.
4. *Певзнер М., Наумов Б., Пуура В., Беленький П.* Распределение диктионемового сланца и температурный режим его самонагрева в отвалах Маардуского фосфоритового карьера. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1982, **31**, № 4, с. 131—139.
5. *Альтгаузен М., Маремяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э.* Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, **29**, № 3, с. 165—169.
6. *Педро Ж.* Экспериментальное исследование геохимического выветривания кристаллических пород. Т. 2. — М., 1971.
7. Методы определения анализа редких элементов. Сб. статей / Под ред. А. П. Виноградова, Д. И. Рыбчикова. — М., 1961.
8. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние минеральной части диктионемового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, **32**, № 4, с. 246—251.
9. *Пихлак А. А.* О склонности диктионемовых сланцев из месторождений фосфоритов Эстонской ССР к самовозгоранию. — Горючие сланцы, 1984, **1**, № 3, с. 251—264.
10. *Линденау Н. И., Маевская В. М., Крылов В. Ф.* Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. — М., 1977.
11. *Бричкин А. В.* Природа подземных колчеданных пожаров и методы борьбы с ними. — М.; Л., 1932.
12. *Веселовский В. С., Виноградов Л. П., Орлеанская Т. Л., Терпагосова Е. А.* Физические основы самовозгорания угля и руд. — М., 1972.
13. *Пихлак А. А., Ильчук Н. Г.* Научные основы профилактики эндогенных пожаров и ухудшение атмосферных условий при добыче и транспортировке сульфидных медно-никелевых руд. — В кн.: Проблемы современной рудничной аэрологии. М., 1974, с. 225—230.
14. *Перельман А. И., Борисенко Е. М.* Интенсивность миграции и концентрации химических элементов в водах земной коры. — В кн.: Геохимия процессов миграции рудных элементов. М., 1977, с. 200—227.
15. *Перельман А. И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. — М., 1972.
16. *Дуров С. А.* Геометрический метод в гидрохимии. — Ростов-на-Дону, 1959.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
29. 10. 1984

Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

A. A. PIHLAK, E. J. MAREMÄE, L. E. JALAKAS

LEACHING PROCESSES OF THE ALUM SHALE AND LIMESTONE FROM MAARDU AND TOOLSE PHOSPHORITE QUARRIES (ESTONIAN SSR)

The article presents the chemical compositions of the rocks found in the spoil heaps of the Maardu quarry and gives the ion flow coefficients from the spoil heaps as follows (t/km^2 per a year): SO_4^{2} 218—816, Ca^{2+} 132—468, Mg^{2+} 96—252, Mo $2.4 \cdot 10^{-2}$—$35.5 \cdot 10^{-2}$, V $10.8 \cdot 10^{-4}$—$44.4 \cdot 10^{-4}$, Th $7.2 \cdot 10^{-4}$—$32.4 \cdot 10^{-4}$. Increase in temperature in the spoil heaps caused by oxidation and spontaneous ignition of the shale results in changes in the chemical composition and characteristics of the rocks and thus has a great influence on their leaching intensiveness.

The leaching of the rocks with water was studied in laboratories using Soks-let-apparatus.

The article describes the methods of the tests. The leaching intensiveness characteristic J (mg/m$^2 \cdot$ l) is recommended. The chemical compositions of the studied rocks (Maardu and Toolse alum shale, the ashes and semicoke of the shale, limestone, and combined sample of shale and limestone) and the results of leaching the above-mentioned samples with water ($t \approx +60°C$) are presented. Leaching was most intensive at the beginning of the process. During the first 10 days J dropped abruptly. During the following 70—100 days the dropping tendency of J slowed down, then continued in a slow speed, similar for all the samples. For each individual rock the average values ($\bar{J}$) of leached mineral components after 98—109 days of leaching were as follows, mg/m$^2 \cdot$ l: Maardu shale 538, Toolse shale 1022—1457, the ashes of Maardu shale 433, semicoke 282, limestone 376.6, combined sample 664. Thus the shale turned out to be the most readily leaching rock. The leaching intensiveness $\bar{J}$ ratio of Toolse and Maardu shales is 1.9—2.7. This corresponds to the kinetic constant $\bar{U}_s$ ratio of their oxygen sorbtion and implies that oxidation is closely connected with the leaching of the shale.

In lab tests the average pH values of the filtrate were as follows: shale 2.6—3.6, shale ashes 3.8—4.7, shale semicoke 3.4—3.5, limestone 8.9—9.1, and combined sample 7.9—8.3. Limestone filtrate (enriched by Ca^{2+} and HCO_3 ions) infiltration through the shale reduced the leaching of the shale in the combined sample by 30%. The most intensively leached out elements (from the rocks) were S, Si, Ca, and Mg.

Migration factors of elements in water K_x measured in lab tests coincide with those obtained in hypergene conditions. In lab test the chemical composition of water was similar to that of the lysimeters in the spoil heaps. The similarity of the chemical compositions of water from the quarries and lab filtrates increased with the age of the spoil heaps.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemical Physics and Biophysics
Tallinn