

**ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ  
БЕСПЛАТНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР**

На правах рукописи



МАНАКОВА Надежда Кимовна

**МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МЕЛИОРАНТЫ  
ИЗ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ  
ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ДЕФОЛИИРУЮЩИХ ЛЕСОВ**

Специальность  
25.00.36 - Геоэкология

**АВТОРЕФЕРАТ**  
*диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук*

Апатиты  
2005

Работа выполнена в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

*Научный руководитель:*

доктор технических наук, профессор

**Макаров Виктор Николаевич**

*Официальные оппоненты:*

доктор сельскохозяйственных наук, профессор

Переверзев Владимир Николаевич

кандидат технических наук

Мельник Наталья Александровна

*Ведущее предприятие:*

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2005 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, Апатиты Мурманской обл., Ферсмана, 26а, Академгородок.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.т.н.



Громов П.Б.

### **Актуальность работы**

«Кислотные» дожди могут приводить к значительным изменениям свойств почв лесных биогеоценозов. Под их воздействием повышается кислотность, происходит снижение запасов элементов минерального питания (катионов кальция, магния, марганца и других) и замещение в почвенном поглощающем комплексе этих элементов ионами водорода, катионами тяжелых металлов. Из-за дисбаланса в поглощении элементов питания растениями леса подвержены дефолиации.

Действенным способом сохранения и восстановления поврежденных территорий может быть оптимизация питательного режима почв путем внесения в них безвозвратно утраченных экосистемами элементов питания. Традиционные удобрения имеют ряд недостатков: они дороги, могут сами оказать негативный эффект, некоторые из них быстро вымываются из почвы.

Актуальной задачей является поиск и разработка нетрадиционных мелиорантов, позволяющих оптимизировать функционирование природных экосистем в индустриально перегруженных регионах и отличающихся доступностью и пролонгированным действием. В качестве сырья для получения таких материалов могут быть использованы отходы горнопромышленных предприятий, содержащие силикаты и гидросиликаты магния.

**Цель работы** - разработка научных основ получения магниевых мелиорантов из горнопромышленных отходов и оценка эффективности их применения в лесных биогеоценозах.

### **Основные задачи**

- Обоснование выбора горнопромышленных отходов в качестве сырья для получения магниевых мелиорантов.
- Разработка технологии получения щелочного магниевых мелиоранта из оливинсодержащего сырья.
- Проверка эффективности действия мелиорантов, полученных из оливинсодержащих и серпентинсодержащих горнопромышленных отходов на лабораторных моделях и в полевых условиях.

**Научная новизна.** Разработаны научные основы технологии получения щелочного магниевых мелиоранта из оливинсодержащих горнопромышленных отходов:

- Изучены условия и установлены оптимальные параметры кислотного вскрытия оливина, входящего в состав горнопромышленных отходов;
- Выявлено, что наряду со вскрытием оливина наблюдается обратный процесс - синтез гидросиликатов магния, в результате чего значительная часть магния может связываться в трудноусваиваемое растениями соединение. Использование затравки в виде аморфного кремнезема позволяет избежать обратного процесса и полностью перевести магний из твердого продукта в раствор.

- Установлены параметры нейтрализации магнийсодержащего раствора и получения щелочного магниевого мелиоранта, содержащего элементы питания в легкоусваиваемой растениями форме.

Практическая ценность. Предложена технологическая схема переработки горнопромышленных отходов, содержащих безводные силикаты магния в магниевый мелиорант.

Получены мелиоранты из серпентинсодержащих и оливинсодержащих горнопромышленных отходов с содержанием магния от 20 до 40%, низким содержанием балластных веществ и обладающие щелочной реакцией.

Проверена эффективность действия мелиорантов в полевых условиях. Показана перспективность их использования для восстановления дефолированных лесов, находящихся на территориях, непосредственно прилегающих к зоне действия комбинатов «Североникель» и «Печенганикель».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Обоснование возможности использования магнийсодержащих горнопромышленных отходов Кольского полуострова в качестве сырья для получения магниевых мелиорантов.

2. Технологическая схема получения магниевого мелиоранта из оливинсодержащего сырья.

3. Результаты испытаний мелиорантов на основе серпентинсодержащих и оливинсодержащих горнопромышленных отходов в природных условиях.

Апробация работы Основное содержание работы докладывалось на следующих республиканских и международных совещаниях и конференциях:

Политехническом симпозиуме «Молодые ученые - промышленности Северо-Западного региона» - конференции «Охрана окружающей среды».- СПбГТУ, 2001 г.; Всероссийской научно-технической конференции «Наука и образование». - Мурманск, МГТУ, 2002, 2004; Международной конференции «Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения». - Архангельск, 2002; Школе экологической геологии и рационального недропользования. - Санкт-Петербург, СПбГУ, 2002, 2004; Молодежной конференции, посвященной памяти К.О. Кратца «Геология, петрология и геохронология, экология».- Апатиты, 2002; VII международной конференции «Экология и развитие Северо-запада России». - Санкт-Петербург-Ладога-Онега, 2002; Школе молодых ученых «Сбалансированное природопользование на примере освоения минеральных ресурсов». - Апатиты, 2004.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 23 статьях и тезисах докладов. По результатам работы получен 1 патент.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы, приложений. Она изложена на 130 страницах текста, содержит 20 таблиц, 45 рисунков, 5 приложений.

Автор испытывает чувство глубокой благодарности за неоценимую помощь к безвременному ушедшему на заключительном этапе написания работы научному руководителю, д.т.н., профессору Макарову В.Н., сотрудникам Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. ИБ.Тананаева к.т.н. Гуревич Б.И., к.т.н. Громову П.Б., к.т.н. Кременецкой И.П. за содействие и помощь в подготовке диссертации к защите, сотрудникам Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН д.б.н. Никонову В.В., д.б.н. Лукиной Н.В. за организацию и проведение испытаний мелиорантов в природных условиях.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

---

**Во введении** рассмотрены научный, экологический и технологический аспекты реабилитации дефолирующих лесов, сформулированы цели и задачи исследования, показана практическая значимость работы и обоснована ее актуальность.

**В первой главе** приведены литературные данные, отражающие основные направления исследований по восстановлению нарушенных лесных территорий. Проанализированы работы, посвященные изучению применения классических удобрений в качестве мелиорантов, а также способам получения магнийсодержащих мелиорантов и удобрений.

### **2. Материалы и методы исследований**

#### ***2.1 Сырьевые источники для получения мелиорантов***

В качестве объекта исследований в данной работе были выбраны:

- олинвиниты Хабозерского месторождения состава, мас. %: MgO 40.15 - 41.83; SiO<sub>2</sub> 37.80 - 38.67; TiO<sub>2</sub> 0.10 - 0.18; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.30 - 0.60; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.40 - 5.83; FeO 7.03 - 9.31; MnO 0.18 - 0.23; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.09 - 0.17; Na<sub>2</sub>O 0.03 - 0.23; K<sub>2</sub>O 0.02 - 0.21;

- хвосты обогащения вермикулитовых руд состава, мас. %: MgO 25.61 - 34.32; SiO<sub>2</sub> 33.51 - 35.34; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.52 - 5.62; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.08 - 5.81; FeO 3.36 - 4.25; CaO 14.04 - 15.63; MnO 0.12 - 0.23; K<sub>2</sub>O 0.08 - 0.12; Na<sub>2</sub>O 0.01 - 0.26; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.92; TiO<sub>2</sub> 0.15 - 0.18;

- дуниты Сопчеозерского месторождения состава, мас. %: MgO 36.99 - 38.34; SiO<sub>2</sub> 39.08 - 42.09; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.53 - 2.25; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.05 - 3.56; FeO 6.71 - 7.50; CaO 1.87 - 2.18; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.92 - 2.34.

Основными материалами, которые использовались в качестве нейтрализующих реагентов были выбраны:

- доломит, имеющий состав, мас. %: MgO 17.03 - 21.72; CaO 26.61 - 30.32; MnO 0.25 - 0.57; CO<sub>2</sub> 39.05 - 40.10; SiO<sub>2</sub> 6.73 - 7.05; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.53 - 0.62; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.74 - 0.83; остальное – примеси;

- сунгулит состава, мас. %: MgO 24.85 - 37.80; SiO<sub>2</sub> 30.90 - 42.78; TiO<sub>2</sub> 0.06 - 0.79; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.14 - 9.50; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.3 - 8.2; MnO 0.06 - 0.25; CaO 0.79 - 7.45; H<sub>2</sub>O 9.08 - 12.58;

- магнезит состава мас. %: MgO 34.06 - 42.56; CaO 4,90 - 6,15; MnO 0,32 - 0,54; CO<sub>2</sub> 41.05 - 48.97 (остальное - примеси).

## *2.2 Методы исследований*

В работе использован комплекс методов, широко применяемый при исследовании состава и технологических свойств минерального сырья и продуктов на его основе, включающий гранулометрический, минералогический, рентгенографический, радиологический, дифференциально - термический, химические методы анализа.

Оливинсодержащее сырье обрабатывали 25 - 40% серной кислотой для выщелачивания магнезия в раствор. Температуру варьировали от 20°C до 80°C, время обработки - от 1 часов до 3 суток.

После завершения эксперимента твердый остаток промывали дистиллированной водой и сушили. Полученный продукт классифицировали по крупности. При этом основная масса новообразований концентрировалась в классе -0.05 мм, а в крупных классах - непрореагировавшие зерна минералов. Крупные классы анализировали минералогическими методами: определяли содержания исходных минералов - оливина, пироксенов, вермикулита и апатита. Тонкодисперсный продукт дополнительно анализировали рентгенометрически на дифрактометре ДРОН-2, а также на лабораторном электронном измерителе удельной поверхности и пористости FLOWSORB II 2300. С помощью растрового микроскопа «Hitachi» получены электронные фотографии мелкодисперсных образцов.

Магнийсодержащие растворы анализировали химически на содержание кальция, магнезия и железа.

## 3. Изучение возможности получения магнезиевого мелиоранта из безводных силикатов магнезия

### *3.1 Взаимодействие оливинсодержащего сырья с соляной кислотой*

Для кислотной активации оливина изначально предполагалось использовать соляную кислоту, т.к. соединений серы в почвах Кольского полуострова достаточно. Во избежание сохранения в конечном продукте не прореагировавшей кислоты и образования кислых солей, ее количество бралось существенно меньше стехиометрического (0.1-0.15 от последнего).

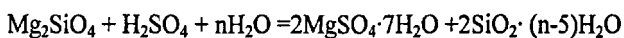
Для получения мелиоранта в исходное оливинсодержащее сырье добавляли соляную кислоту (35%) и интенсивно перемешивали в фарфоровой мельнице до тех пор, пока продукт не приобретал твердую консистенцию в виде гранул. Необходимым условием является нейтральная или слабощелочная реакция водной вытяжки продукта, однако во всех опытах она оставалась кислой (pH от 3.15 до 4.8 в зависимости от расхода кислоты и состава исходного оливинового

сырья), что свидетельствовало о присутствии кислых солей и/или остатков непрореагировавшей кислоты.

Исходя из вышеизложенных результатов исследования, можно сделать вывод, что применение соляной кислоты для получения мелиоранта не оправдывает себя.

### *3.2. Влияние температуры и времени выдержки на полноту и селективность процесса вскрытия оливинсодержащих продуктов серной кислотой*

Ранее Алтаевым Ш.А. и др. была предложена технология переработки бедных хромовых руд серной кислотой. Сущность рекомендованного процесса заключается в разложении содержащегося в сырье оливина серной кислотой. Образующийся при этом кремнегель остается в конечном продукте:



При этом наряду с сульфатами образуются кислые соли - бисульфаты магния:



Конечный продукт характеризуется устойчивой кислой реакцией. Его нейтрализация приводит к дальнейшему синтезу гидросиликатов магния и переводу значительной части магния в недоступную для растений форму.

Для получения качественного мелиоранта необходимо после вскрытия оливина отделить раствор от устойчивых к кислоте минералов и кремнезема, очистить раствор от остатков кислоты и солей железа и выделить содержащийся в растворе магний в виде трудно растворимой в воде основной соли.

Для оценки степени влияния температуры на скорость и полноту вскрытия оливина, входящего в состав хвостов обогащения была поставлена серия опытов, в которых использовали серную кислоту концентрацией (25 - 40 %), а время обработки варьировалось от 1 до 72 часов. Установлено, что при комнатной температуре процесс протекает медленно: даже при максимальной выдержке около половины оливина остается невскрытым. При повышении температуры процесс вскрытия оливина существенно ускоряется: при 80°C за 6 часов оливин вскрывается практически полностью (около 90 %, рисунок 1).

С увеличением времени обработки и степени вскрытия оливина количество перешедшего в раствор магния возрастает (таблица 1).

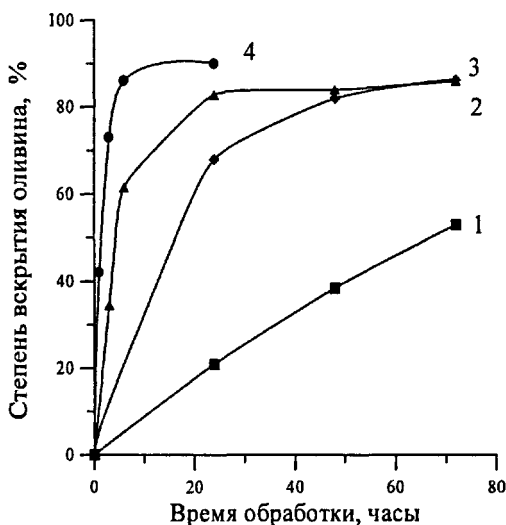


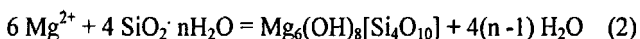
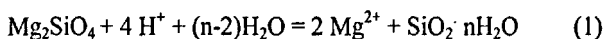
Рисунок 1. Кинетические кривые зависимости степени вскрытия оливина от времени обработки образцов при температуре: 1 - 20; 2 - 40; 3 - 60; 4 - 80 °С. Концентрация кислоты 40%

Таблица 1

Количество MgO, перешедшего в раствор

Время выдержки, часы	Концентрации MgO, г/л			
	температура обработки, °С			
	20	40	60	80
1	-	-	-	26.1
3	3.5	-	35.3	69.0
6	-	-	63.0	84.0
24	18,0	68.6	83.9	86.0
48	29.6	82.5	86.0	-
72	40.8	86.3	86.1	-

С повышением температуры наряду со вскрытием оливина возрастает скорость обратной реакции - синтеза гидросиликатов магния слоистой структуры типа серпентина-септохлорита с  $c \sin \beta = 119.38 \pm 0.12 \text{ \AA}$  (толщина слоя равна 16 элементарным серпентиноподобным слоям по 7.461 А).



При этом связывается значительная часть извлеченного в раствор магния. Извлечение магния в раствор даже при 80°C не превышает 85 - 87%. Для повышения извлечения магния в раствор было необходимо снизить химическую активность кремнезема путем его коагуляции, а процесс нейтрализации проводить после отделения раствора от кремнезема.

### *3.3 Определение условий отделения активного кремнезема от магниесодержащего раствора*

Как показано в работах Захарова В.И. и сотрудников, коагуляция кремнезема значительно ускоряется в присутствии специально введенных частиц аморфного SiO<sub>2</sub>, играющих роль зародыша. С целью ускорения коагуляции кремнезема во всех последующих экспериментах в реакционный сосуд, содержащий раствор серной кислоты добавлялась затравка в виде аморфного SiO<sub>2</sub>, полученного из вермикулита, нефелина и сунгулита. Эксперименты проводили при интенсивном перемешивании. Оливинсодержащий исходный материал дозированно вводили в реакционный сосуд, содержащий раствор серной кислоты и затравку. Растворы фильтровали в горячем виде для снижения кристаллизации сульфата магния. После завершения эксперимента твердый остаток промывали горячей (80°C) дистиллированной водой для растворения кристаллизовавшегося сульфата магния.

В результате исследований выяснилось, добавление затравки в количестве 10 - 15% позволяет достичь практически 100% вскрытия оливина 25 - 30%-ной кислотой и получить легко фильтруемые растворы. При добавлении затравки извлечение магния в раствор удается поднять до 98 - 99 % (рисунок 2). При этом максимальный эффект получен при использовании затравки на основе нефелина, хвостов обогащения вермикулитовых руд и вермикулита.

Если новообразованные тонкодисперсные фазы в опытах без затравки показали четкую диффракционную картину, соответствующую серпентиновым минералам, то в экспериментах с затравкой новообразованные тонкодисперсные фазы представлены рентгеноаморфным кремнеземом (рисунок 3).

Следовательно, затравка не только обеспечивает коагуляцию кремнезема, облегчает процесс фильтрации, но и препятствует протеканию обратных реакций.

Получаемый аморфный кремнезем содержит минимальное количество примесей и может найти широкое применение в производстве катализаторов, как наполнитель некоторых сортов резины и пластмасс, для получения жидкого стекла.

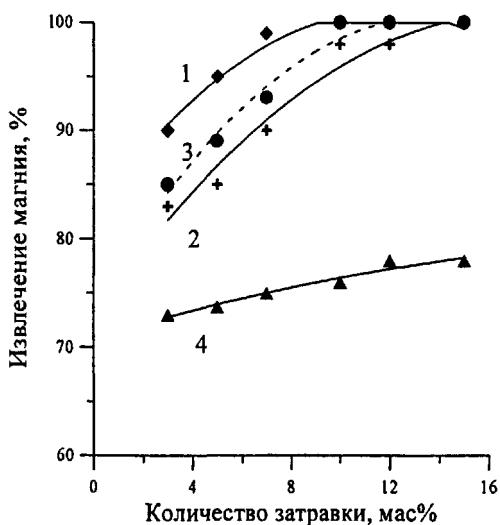


Рисунок 2. Зависимость извлечения магния в раствор от количества затравки в виде аморфного кремнезема, полученной из 1 - нефелина; 2 - вермикулита; 3 - сунгулита, 4-вермикулитовых хвостов. Концентрация кислоты 25%

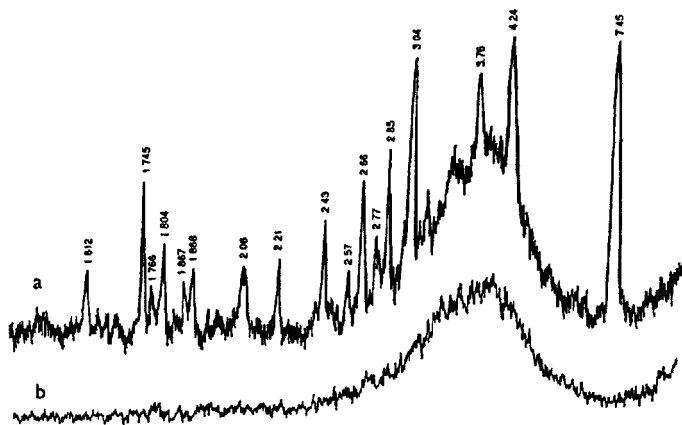
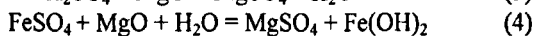
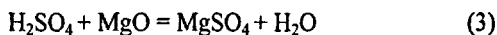


Рисунок 3. Рентгенограмма образца кремнеземосодержащего осадка, полученного при вскрытии оливина без добавления затравки (a) и с добавлением затравки в виде аморфного  $\text{SiO}_2$  (b)

### 3.4 Изучение процесса нейтрализации магнийсодержащего раствора и получение мелиоранта, обладающего щелочной реакцией

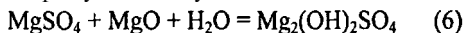
Фильтрат после отделения кремнекислоты, кроме соли магния, содержал остатки не прореагировавшей кислоты и сернокислые соли железа. Для получения высококачественного мелиоранта было необходимо нейтрализовать раствор и отделить железо в виде гидроксидов. В качестве реагентов - нейтрализаторов были использованы частично обожженные доломит, магнезит и термоактивированный сунгулит. Так как указанные продукты содержат от 20 до 42% оксида магния в результате нейтрализации не только удаляется лишнее железо, но и происходит обогащение раствора оксидом магния. При использовании необожженного доломита реакция протекает медленно и нейтрализация происходит не полностью. В раствор наряду с магнием переходит кальций, который выпадает в виде гипса.

Количество доломита на нейтрализацию брали, исходя из необходимого для повышения pH раствора до 7, но так, чтобы оно не превышало эту величину более чем на 0.5. При таких значениях pH гидроксиды железа осаждаются практически полностью, а образование основных сульфатов магния и выпадение их в осадок не происходит:



В связи с тем, что при термообработке неизбежно разлагается какое-то количество карбоната кальция, в осадок выпадают не только гидроксиды железа, но и гипс. Полученный раствор хорошо фильтруется. Отделенный и промытый осадок, состоящий из гидроксидов железа и гипса может использоваться в производстве строительных изделий.

После отделения осадка очищенный раствор дополнительно обрабатывался частично обожженным доломитом для связывания растворенного сульфата магния в трудно растворимую основную соль:



Как известно, в данной соли количество  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  может колебаться от 1 до 3 молей  $\text{MgO}$  на 1 молекулу  $\text{MgSO}_4$ . Чем больше эта величина, тем выше содержание  $\text{MgO}$  в основной соли. Следует отметить, что частично обожженный доломит является источником Мп, в котором также нуждаются дефолилирующие леса. Полученный продукт подвергается сушке и грануляции.

На рисунке 4 предложена принципиальная технологическая схема получения магниевого мелиоранта на основе оливинсодержащего сырья.

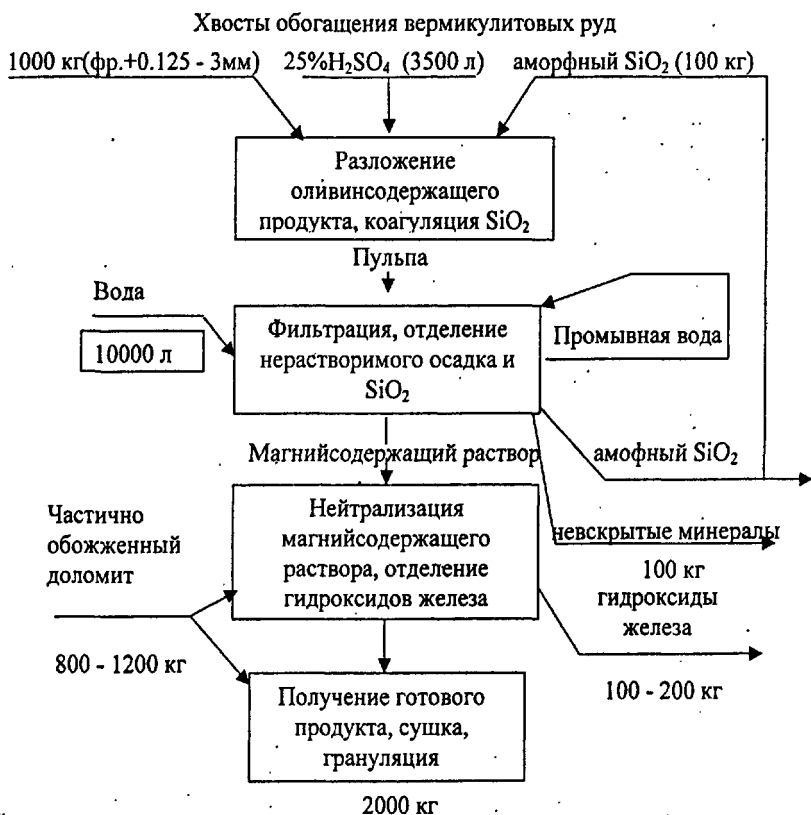


Рисунок 4. Принципиальная технологическая схема получения магниевого мелиоранта (на 1000 кг сухих хвостов обогащения вермикулитовых руд).

Состав мелиоранта, получаемого при использовании в качестве нейтрализующего реагента доломита, следующий, мас. %: 20.0 - 27.0 MgO, 14.0 - 20.0 CaO и 0.2 - 0.3 MnO, 1.0 - 2.5 FeO, 2.28 - 3.67 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.02 - 0.06 Na<sub>2</sub>O, 0.03 - 0.06 K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> 3.78 - 7.00, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.70 - 0.80, SO<sub>4</sub> 20.03 - 30.04, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.1, Ni < 0.025, Cu < 0.005, Cs<sub>2</sub>O < 0.006, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.0015. Все компоненты присутствуют

в трудно растворимой в воде форме, но легко извлекаются в раствор слабыми органическими кислотами - т.е. доступны растениям, но не вымываются дождями, т.е. мелиорант обладает пролонгированным действием.

Использование магнезита в качестве нейтрализующего агента позволяет получить мелиорант с более высоким содержанием магния - до 40 мас.%. Однако, с практической точки зрения, использование магнезита менее целесообразно из-за малодоступности и дороговизны этого компонента. Сунгулит входит в состав горнопромышленных отходов местных предприятий и может быть также использован в качестве нейтрализатора.

Магниевый мелиорант, полученный при использовании в качестве нейтрализующего реагента термоактивированного сунгулита, имеет следующий состав, мас. %: MgO 20.80 - 30.70, CaO 5.25 - 7.07, MnO 0.04 - 0.07, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.10 - 9.87, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.41 - 6.4, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.31 - 2.10, SiO<sub>2</sub> 5.70 - 27.30, K<sub>2</sub>O 0.10 - 0.30, Na<sub>2</sub>O 0.02 - 0.05, TiO<sub>2</sub> 0.30 - 0.36.

#### 4. Лабораторные исследования эффективности влияния полученных мелиорантов на содержание питательных веществ в почве

Ранее Макаровым В.Н. и сотрудниками была предложена технология получения мелиоранта на основе термически активированного сунгулита. Предполагалось, что мелиорант обладает способностью сорбировать на себя медь и никель, мягко снижать кислотность почв и восполнять дефицит магния.

С целью оценки эффективности взаимодействия термоактивированного серпентинового продукта и мелиоранта, полученного на основе оливинсодержащего сырья с органическими кислотами, присутствующими в почве были проведены специальные опыты. Для проверки действия мелиоранта осуществлялось моделирование «кислотных дождей». В сосуды поместили образцы почв отобранных из трех слоев:

1. Аккумулятивного - горизонта подстилки A<sub>0</sub>. Это органогенный слой, в котором консервируется мертвое органическое вещество биогеоценоза, а также происходит аккумулятивно-гумусовое закрепление элементов - биофилов и образование агрессивного, хорошо водорастворимого фульватного гумуса;

2. Элювиального - верхней части минерального профиля, включающей горизонт A<sub>2</sub>. Это слой, фиксируемой «агрессии» фульватного гумуса, интенсивного фронтального элювирования (пропускания питательных веществ) в результате кислотного гидролиза и наличия вследствие этого осветленной мелкозернистой фракции;

3. Al-Fe-гумусового или иллювиально-гумусового алюмо-железистого, располагающегося непосредственно под элювиальным или органогенным слоем. Это слой закрепления продуктов распада. Высота каждого слоя 10 см.

Мелиорант на основе термоактивированного при 640°C в течение 15 минут сунгулита вносили в отобранные пробы почв из расчета 4т/га, мелиорант на основе оливинсодержащего сырья - 2 т/га. Искусственные «кислотные» осадки имели рН 4.56, что соответствует среднему показателю кислотных дождей в зоне влияния комбината «Североникель». Кислотность создавали за счет введения в раствор, имитирующий «кислотный дождь» серной кислоты, а также добавок сульфатов меди, никеля, кальция и магния. Разовый полив соответствовал 1/20 годовой нормы и составлял 370 мл раствора. Полив осуществлялся ежедневно.

При применении мелиорантов, в почвенных растворах слоев А<sub>0</sub> и А<sub>2</sub> снижается содержание Al, Ni, Си, существенно возрастает величина рН и количество растворенных питательных элементов, в первую очередь - оксида магния.

Проведенные эксперименты по имитации «кислотных» дождей показали, что внесение мелиоранта на основе термоактивированного сунгулита и мелиоранта, полученного из оливинсодержащего сырья (хвостов обогащения вермикулитовых руд) с помощью сернокислотной обработки способствовало обогащению почв доступными для растений подвижными соединениями и, в первую очередь, соединениями магния, которые активно выщелачиваются из почв в условиях загрязнения. Применение мелиорантов позволяет регулировать кислотность почв. В связи с вышеуказанными проведенными лабораторными исследованиями мелиоранты были рекомендованы к испытаниям в природные условия.

#### **5. Натурные испытания магниевых мелиорантов**

Для проверки эффективности действия мелиорантов предназначенных для оптимизации питательного режима почв дефолирующих лесов, загрязненных выбросами комбината «Североникель» были изготовлены опытные партии мелиоранта на основе термоактивированного сунгулита и мелиоранта на основе оливинсодержащего сырья в количестве 30 и 20 кг соответственно. Мелиорант из оливинсодержащего сырья вносили в почву опытных участков Мончегорского района в количестве 0,5 т/га и 2 т/га, на основе термоактивированного сунгулита - 4 т/га.

В ходе экспериментов оценивались такие параметры, как кислотность и емкость катионного обмена почв, доступность для растений соединений элементов в почвах, состав почвенных вод, а также питательный режим деревьев. В таблицах 2 - 6 приведены основные показатели и количества питательных элементов до и после внесения мелиорантов.

На основании проведенных экспериментов были выявлены следующие показатели поведения мелиоранта в почве. После внесения в качестве мелиоранта термоактивированного сунгулита в почву увеличились рН водной вытяжки и гидролитическая кислотность, а обменная кислотность снизилась. Количество обменных А1 и Н уменьшилось (таблица 2). После внесения мелиоранта на основе оливинсодержащего сырья в полкромной парцелле рН водной вытяжки увеличилась с

3.81 до 4.60, обменная кислотность снизилась. В межкросовой парцелле рН водной вытяжки увеличилась, а гидролитическая кислотность, обменная кислотность и количество обменных А1 и Н уменьшились (таблица 2).

Таблица 2

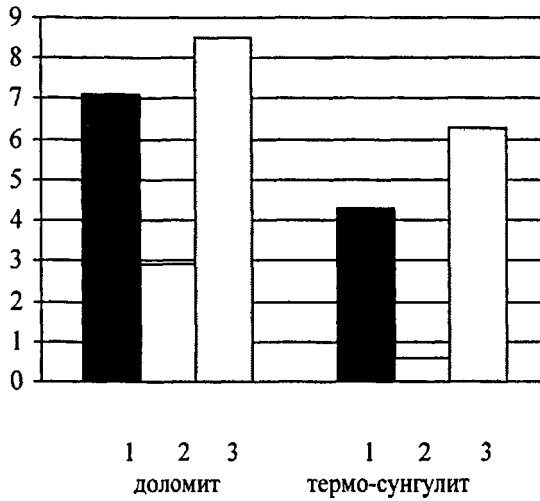
Показатели кислотности водной вытяжки почвы органогенного горизонта до и после внесения мелиоранта

Показатели	Единицы измерения	Подкросовая парцелла				Межкросовая парцелла		
		конт-роль	количество мелиоранта, т/га			конт-роль	количество мелиоранта, т/га	
			сунгу-лит 4	оли-вин 0.5	оли-вин 2		оли-вин 0.5	оли-вин 2
Гидролитическая кислотность	мг/экв на 100г почвы	156.8	185.5	175.9	157.2	144.0	<b>141.8</b>	149.2
Обменная кислотность	←←	16.4	9.8	16.9	9.5	10.4	5.8	12.1
Обменный А1	←←	10.4	6.6	10.5	5.9	6.1	2.1	8.2
Обменный Н	←←	6.1	3.3	6.4	3.6	4.2	3.7	3.9
рН водной вытяжки	ед. рН	3.81	3.83	4.30	4.20	4.22	4.34	4.49

В почвенном слое содержание магния увеличилось в полкросовой парцелле почти втрое, в межкросовой - практически не изменилось. Количество кальция увеличилось только в межкросовой парцелле. Снижения алюминия в почвенном слое не наблюдалось, несмотря на то, что количество обменного алюминия уменьшилось. Количество никеля по сравнению с контролем снизилось (таблица 3).

Сунгулит способствует иммобилизации никеля, причем наиболее существенное снижение этого компонента происходит в лизиметрических водах (рис. 5).

а)  
 $C_{Mg} / C_{Mg} \text{ контр.}$



б)  
 $C_{Ni} / C_{Ni} \text{ контр.}$

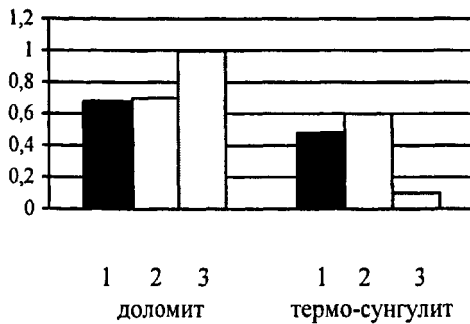


Рисунок 5. Содержание магния (а) и никеля (б) относительно контрольного опыта в почве подкороновой (1), межкороновой (2) парцелл и почвенных растворах (3) при внесении в почву доломита и термоактивированного сунгулита.

Таблица 3

Изменение содержания основных питательных элементов в почвенном слое в доступной для растений форме до и после внесения мелиоранта на основе термоактивированного сунгулита, мг/кг

Элементы	Подкروновая парцелла		
	контроль	доломит	сунгулит
Ca	2538.1	4628.4	1912.4
Mg	278.7	1991.5	821.6
K	559.3	671.7	236.1
Mп	389.1	124.2	52.5
Zn	21.3	30.3	9.5
Ni	158.3	106.4	76.0
Cu	381.0	239.9	498.1

В почвенных растворах после внесения термоактивированного сунгулита содержание основных питательных элементов увеличилось (таблица 4).

Таблица 4

Изменение содержания основных питательных элементов в почвенных растворах до и после внесения мелиоранта, мг/л

Показатели	Контроль		Вид мелиоранта	
			доломит	сунгулит
Ca	142.0	194.4	514.8	625.0
Mg	50.8	80.8	560.6	416.7
K	28.2	110.5	246.3	223.5
Na	34.4	36.1	108.9	109.8
Mп	4.4	26.9	6.5	18.5
Zn	0.63	1.0	1.3	6.7
Ni	6.9	-	6.9	0.5

Примечание: доломит приведен для сравнения.

В целом выявленные тенденции состава и свойств жидкой почвенной фазы можно охарактеризовать как благоприятные с точки зрения формирования оптимального для живых организмов питательного режима. Снизилась кислотность почвенных вод и увеличилась их кислотонейтрализующая способность. Возросли концентрации водорастворимых соединений элементов питания, наиболее доступных для растений и микроорганизмов.

В образцах хвои, отобранной на контрольном участке, содержание магния уменьшается с увеличением возраста хвои, что является причиной дефолиации. После внесения мелиоранта прослеживается динамика роста содержания магния в хвое разного возраста, причем наибольшее возрастание происходит в хвое 6-9 лет (рисунок 6).

Эти данные свидетельствуют о том, что мелиорант способствует улучшению питательного режима растений.

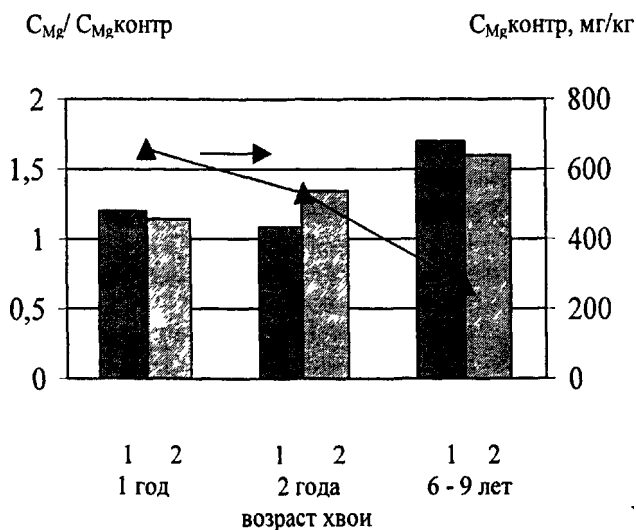


Рисунок 6. Содержание магния в хвое ели разного возраста в контрольном опыте (кривая) и его изменение относительно контрольного опыта при внесении в почву доломита (1) и термоактивированного сунгулита (2) (гистограмма).

В почвенном слое увеличилось количество кальция в 1.5-2 раза, магния в 3 - 5 раз, калия в 1.5, марганца в 1.5, а алюминия, никеля и меди - уменьшилось как в подкроновой, так и в межкроновой парцеллах (таблица 5)

Анализ лизиметрических вод показал, что содержание основных питательных элементов (кальция, магния, марганца) в почвенных растворах после внесения мелиоранта увеличилось в несколько раз (таблица 6).

Таблица 5

Изменение содержания основных питательных элементов в почвенном слое в доступной для растений форме до и после внесения мелиоранта на основе оливинсодержащего сырья, мг/кг

Элементы питания	Межкروновая парцелла			Подкروновая парцелла		
	конт- роль	количество мелиоранта, т/га		конт- роль	количество мелиоранта, т/га	
		0,5	2		0,5	2
Ca	885.0	811.3	1681.4	572.1	760.6	714.7
Mg	113.0	427.5	549.2	66.8	139.2	633.5
K	288.2	281.6	369.8	174.4	170.4	138.8
Mn	101.8	107.0	169.9	34.8	65.0	15.1
Na	7.7	11.1	10.2	18.1	23.3	15.7
Al	83.1	84.3	43.9	92.8	44.0	43.9
Zn	11.8	10.2	15.9	7.5	5.5	4.6
Ni	54.6	66.5	66.0	65.5	49.5	49.4
Cu	120.7	46.7	43.4	212.7	63.7	144.6

Таблица 6

Изменение содержаний основных питательных элементов в почвенных растворах до и после внесения мелиоранта на основе оливинсодержащего сырья, мг/л

Показатели	Контроль	Количество мелиоранта, т/га	
		0,5	2
pH	3.4	3.6	3.6
Ca	4.2	5.4	55.0
Mg	1.0	8.5	54.4
K	6.7	11.1	13.9
Na	2.5	4.7	7.3
Al	0.6	0.8	1.6
Mn	0.2	0.5	1.8
Zn	0.03	0.05	0.2

На рисунке 7 показано содержание магния на контрольных и опытных участках, использованных для определения эффективности термоактивированного сунгулита и магниевого мелиоранта на основе оливинсодержащего сырья (площадки 1 и 2

соответственно). В почве площадки 2 содержание магния в 4.5 раз меньше, а в почвенном растворе - 50 раз меньше, чем в соответствующих составляющих площадки 1.

Внесение мелиорантов позволяет увеличить концентрацию Mg в почвенных растворах на площадке 2 до 54 мг/кг, т.е. до контрольного уровня 1 площадки. Если содержания Mg в почве после внесения мелиорантов сопоставимы, то концентрация Mg в лизиметрических водах площадки 1 в 8 раз больше, чем площадки 2.

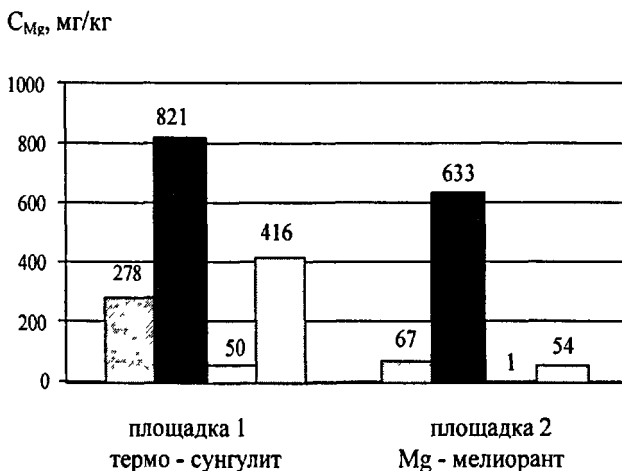


Рисунок 7. Сопоставление содержания магния в почве (1,2) и почвенных растворах (3,4) контрольных (1, 3) и опытных (2, 4) участков на различных экспериментальных площадках.

Предварительные опытно-промышленные испытания показали, что получаемые магниевые мелиоранты способствуют частичной иммобилизации соединений алюминия, снижению содержания меди и никеля, обладают способностью мягко снижать кислотность почвы, а так же обогащают ее дефицитными элементами питания растений - магнием, кальцием, марганцем. Мелиоранты, на основе безводных силикатов получают в виде гранул, что способствует меньшему пылению продукта. Благодаря тому, что в качестве сырья для получения мелиоранта используются широко распространенные горнопромышленные отходы, они характеризуются относительно небольшой себестоимостью.

## **ВЫВОДЫ**

---

1. С целью установления пригодности использования оливинсодержащих горнопромышленных отходов Кольского полуострова в качестве возможного сырья для получения магниевого мелиоранта были исследованы: хвосты обогащения вермикулитовых руд, оливиниты Хабозерского месторождения, дуниты Сопчеозерского месторождения. Выявлено, что наиболее перспективным сырьем для указанной цели следует считать хвосты обогащения вермикулитовых руд.

2. Установлено, что при обработке 25 - 30% серной кислотой оливинсодержащего сырья при температуре 80°C в течение 6 часов оливин вскрывается полностью. Однако наряду со вскрытием оливина наблюдается обратный процесс - синтез гидросиликатов магния и значительная часть магния связывается в трудноусваиваемое растениями соединение. Добавление аморфного кремнезема в качестве затравки и соблюдение дробной дозированной подачи сырья в реакционный сосуд позволяют избежать обратного процесса - синтеза гидросиликатов магния и осуществить полный переход магния из твердого продукта в раствор.

3. Показано, что применение обожженного при 800°C доломита или термоактивированного сунгулита в качестве нейтрализующих реагентов позволяет нейтрализовать магнийсодержащий раствор и отделить железо, которое является балластным веществом. Доломит и сунгулит дополнительно вносят в продукт магний и кальций, улучшая свойства мелиоранта.

4. Добавление обожженного доломита или термоактивированного сунгулита к нейтрализованному магнийсодержащему раствору при соотношении  $MgSO_4$  в растворе и  $MgO$  в доломите от 1:1 до 1:3 позволяет получить мелиорант, обладающий щелочной реакцией (pH 8 - 9), содержащий в своем составе от 20 до 27% оксида магния и с незначительным содержанием балластных веществ. В состав мелиоранта входит основная соль  $Mg_2(OH)_2SO_4$ , которая трудно растворима в воде, но хорошо растворяется в слабых органических почвенных кислотах, а значит находится в доступной для растений форме.

5. Предложена принципиальная технологическая схема получения магниевого мелиоранта из оливинсодержащего сырья. На основе отходов горнопромышленных предприятий - силикатов (хвостов обогащения вермикулитовых руд) и гидросиликатов магния (термоактивированного сунгулита) были наработаны опытные партии мелиорантов для проведения натуральных испытаний.

6. Проведены испытания мелиорантов в лабораторных условиях и на природных объектах в районе г. Мончегорска, наиболее подверженном влиянию кислотных дождей. Показано, что они обеспечивают:

- восполнение дефицита утраченных элементов питания;
- продолжительное и мягкое действие благодаря медленному высвобождению элементов питания, которые поглощаются микроорганизмами и растениями и не выносятся в грунтовые и поверхностные воды;
- частичную иммобилизацию соединений алюминия и тяжелых металлов.

7. Рекомендуемый расход мелиорантов не превышает 4 т/га (в случае термоактивированного сунгулита) и 2 т/га (в случае применения мелиоранта из оливинсодержащего сырья). По предварительным подсчетам максимальная себестоимость при производстве 100 тыс. тонн в год 450 - 900 рублей за тонну. Экономическая эффективность от восстановления 100 га поврежденной территории составляет от 300 до 400 тыс. руб.

Основное содержание диссертации отражено в публикациях:

1. Макаров В.Н., Манакова Н.К. Изучение возможности получения магниевого мелиоранта из хвостов обогащения вермикулитовых руд // Вестник МГТУ. - Мурманск, 2002, том 5, № 2. - С. 267 - 270.

2. Пат. 2206554 РФ МПК<sup>6</sup> С 05 D 5/00, 9/00. Способ получения магниевого удобрения / В.Н. Макаров, Н.К. Манакова, Калинин В.Т., Никонов В.В., Лукина Н.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2002111945/12; Заявл. 06.05.2002; Оpubл. 20.06.2003, Бюл. № 17.

3. Макаров В.Н., Манакова Н.К. Возможные пути утилизации хвостов обогащения комплексных руд Ковдорского месторождения. Деп. в ВИНТИ 15.07.2002, №1336-В2002.

4. Манакова Н.К., Макаров В.Н., Т.Н. Васильева, А.Т. Беляевский. Оптимизация процесса вскрытия оливина для получения магниевого мелиоранта //ЖПХ. 2003. Т.76. Вып.2. - С. 181 -184.

5. Макаров В.Н., Манакова Н.К. Хвосты обогащения вермикулитовых руд как сырье для получения магниевого мелиоранта // Тез. 3-ой Всероссийской научно-технической конференции. Новые химические технологии: производство и применение. Пенза, 2001. - С. 91 - 93.

6. Манакова Н.К., Макаров В.Н. Возможность получения магниевого мелиоранта // Северо-Западного региона» материалы конференции «Охрана окружающей среды» (7 декабря 2001 г.). СПбГТУ,- С. 46.

7. Манакова Н.К., Макаров В.Н. Получение магниевого мелиоранта из оливинсодержащих горнопромышленных отходов // Школа экологической

геологии и рационального недропользования. СПбГУ, Санкт-Петербург, 2002.- С.272 - 274.

8. Макаров В.Н., Манакова Н.К. Оптимизация процесса вскрытия оливина для получения магниевого мелиоранта // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития). Материалы к Годичному собранию ВМО. 28-30 мая 2002, Москва, ИГЕМ РАН, ВИМС, 2002. - С. 118 -119.

9. Макаров В.Н., Манакова Н.К. Магниевый мелиорант из горнопромышленных отходов // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Наука и образование - 2002». МГТУ. - Мурманск, 2002.- С. 608 - 609.

10. Макаров В.Н., Манакова Н.К. Использование горнопромышленных отходов для получения магниевого мелиоранта // Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосова. 27 - 30 июня 2002 г., Улан-Удэ: Тез. докл. - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2002. - С. 149 -150.

11. Манакова Н.К., Макаров В.Н. Магниевый мелиорант для снижения отрицательного воздействия кислотных дождей на хвойные леса// Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения. Материалы международной конференции. Архангельск. 2002. - Т. 1. - С.213-217.

12. Макаров В.Н., Манакова Н.К., Никонов В.В., Лукина Н.В., Васильева Т.Н. Применение магниевых мелиорантов для реабилитации хвойных лесов в условиях воздушного промышленного загрязнения // Сборник научных докладов VII международной конференции "Экология и развитие Северо-запада России". - Санкт-Петербург - Ладога - Онега, 2 - 7 августа 2002. - С. 306 - 310.

13. V.N. Makarov, N.K. Manakova, V.V. Nikonov, N.V. Lukina, E.P. Lokshin. Recovery of defoliating forests in the vicinity of copper-nickel plants using magnesium ameliorants // Ecologic, Toxicologic and Human Health Issues Associated with the Mining, Refining and Production of Nickel and Companion Elements. Sixth International Nickel Conference, Murmansk, Kola Peninsula, Russia, September 1 - 6, 2002, P. 107.

14. Макаров В.Н., Манакова Н.К. Агрегирование наночастиц кремния и гидроксида железа при получении магниевого мелиоранта // Кристаллизация в наносистемах. Сборник тезисов международной научной конференции. Иваново, 10-12 сентября 2002. С. 125.

15. Манакова Н.К. Разработка технологии получения магниевого мелиоранта из безводных силикатов магния // Труды Международного Форума по проблемам науки, техники и образования. Том.3./ Под редакцией: В.П. Савиных, В.В. Вишневецкого.-М.: Академия наук о Земле, 2002. - С. 154.

16. Макаров В.Н., Манакова Н.К., Никонов В.В., Лукина Н.В. Магниевый мелиорант // Тез. 3-ой Всероссийской научно-технической конференции. Новые химические технологии: производство и применение. Пенза, 2003. С. 79 - 82.

17. Возможности сельскохозяйственного применения хвостов обогащения. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова/ В.Н. Макаров и др. Ч. 1.- Апатиты: изд. КНЦ РАН, 2003.- с 212 - 214.

18. Манакова Н.К. Применение магниевых мелиорантов на основе горнопромышленных отходов для восстановления дефолирующих лесов. Школа экологической геологии и рационального недропользования Материалы пятой межвузовской молодежной научной конференции. Санкт-Петербург, Россия, 2004. С.239-240.

**Автореферат**

**МАНАКОВА Надежда Кимовна**

**МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МЕЛИОРАНТЫ ИЗ  
ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФОЛИИРУЮЩИХ ЛЕСОВ**

**Технический редактор ВАГаничев**

**Лицензия ПД 00801 от 06 октября 2000 г.**

Подписано к печати 22.04.2005

Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic

Уч.издл. 1.3. Заказ № 34. Тираж 80 экз.

*Российская Академия Наук*

Ордена Ленина Кольский научный центр им.С.М.Кирова  
184209, Апатиты, Мурманская область, ул.Ферсмана, 14





