© Б.А. Бачурин, 2006

УДК 622.88:550.4

Б.А. Бачурин

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКОГЕОХИМИЯ ГОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Семинар № 8

Отходы горного производства, образующиеся в процессе добычи и переработки минерального сырья (вскрышные и вмещающие породы, забалансовые руды, хвосты обогащения, дренажные и сточные воды и т.п.), являются одним из наиболее мощных источников поступления в биосферу соединений, многие из которых представляют экологическую опасность. Рядом исследователей [1] предложено рассматривать объекты отвально-шламового хозяйства горного производства в качестве разновидностей социальных геохимических барьеров, основными особенностями которых является постоянное техногенное поступление на них химических элементов в различных формах нахождения, образующих ассоциации, не характерные для природных условий. Другой особенностью данных геохимических обстановок является широкий спектр реакций взаимодействия веществ, поступающих на барьер, а также постоянное «рассеяние» элементов (т.е. миграция от барьеров), происходящее преимущественно в виде водных растворов.

Анализ современного состояния эколого-геохимической изученности отходов горного производства показал, что, несмотря на значительный объем проведенных исследований, особенности формирования их состава и степени геохимической подвижности содержащихся в них поллютантов остаются относительно слабо изученными, что затрудняет оценку их экологической опасности.

С целью уточнения данных аспектов в Горном институте УрО РАН выполнен комплекс эколого-геохими-ческих исследований состава отходов ряда горнодобывающих производств (калийного, угледобывающего, меднорудного, хромитового, бокситового). Исследования включали оценку содержания различных форм тяжелых металлов (ТМ) и органических поллютантов в рудах, отходах и стоках, а также модельные эксперименты по изучению поведения систем «руда – вода», «отходы – вода».

Проведенные исследования показали, что для большинства отходов горнопромышленного производства характерен поликомпонентный состав, сочетающий взаимодействие природных и техногенных составляющих: наряду с геохимическими особенностями минерального сырья, определяющими природную литоэкологичность полезных ископаемых, значительную роль в формировании состава отходов играют технологические факторы, связанные с особенностями применяемой рудоподготовки и обогащения.

Анализ применяемых технологий обогащения руд показывает, что в ходе данных процессов формируются специфические геохимические обста-новки, приводящие к концентрации в образующихся отходах (шламы и хвосты обогащения) химических соединений, сопутствующих основным полезным

компонентам. Учитывая близость происходящих процессов к основным параметрам природных геохимических барьеров, предлагается рассматривать их в качестве *техно-логических геохимических барьеров* [2].

С учетом применяемых в настоящее время технологий обогащения можно выделить следующие процессы, приводящие к формированию обстановок геохимических барьеров:

- избирательное измельчение и грохочение (разделение минералов без изменения их фазового и химического состава) – механические барьеры (химические соединения находятся преимущественно в виде труднорастворимых минералов);
- гравитационное обогащение (пневматическая сепарация, отсадка и промывка руд) с целью дезинтеграции глинистого материала – сорбционные барьеры (сорбция металлов и органических соединений глинистыми частицами);
- обогащение в суспензиях (утяжелитель и вода) с целью отделения «пустых» пород – механические и сорбционные барьеры;
- флотационное обогащение (селективное отделение полезных минералов под воздействием химреагентов) – создание обстановок различных физико-химических барьеров, приводящих к формированию органо-мине-ральных комплексов.

Следует отметить, что значительная изменчивость минералогического состава руд и их неодинаковая флотируемость являются причиной сложности используемых технологий и реагентных режимов флотации, приводящих к разнообразию создаваемых геохимических обстановок и свойственных им барьеров, являющихся основным фактором осаждения и концентрации сопутствующих химических элементов в отходах. Отличительной особенностью технологических геохимических барьеров последнего типа является значительная роль органических соединений, используемых в качестве флотационных реагентов (собиратели, модификаторы, пенообразователи). Наряду с их определяющей ролью в сорбции минеральных компонентов, они выступают в качестве самостоятельных техногенных поллютантов различного класса опасности. Доказано, что многие из применяемых реагентов (оксиэтилированные жирные кислоты, алифатические амины, полиакрилонитрилы, диоксановые спирты и др.) служат источником поступления в отходы опасных в экологическом отношении соединений (полициклическая ароматика, углеводороды, фенолы, амины и др.). Взаимодействие природных и син-тетических соединений в технологических процессах приводит к тому, что в отходах формируются сложные поликомпонентные органо-минеральные комплексы, не имеющие природных аналогов и требующие исследования их экологической опасности и особенностей поведения в окружающей среде.

Ниже на примере калийных предприятий Верхнекамского месторождения приводится характеристика роли технологических геохимических барьеров в формировании состава образующихся отходов и геохимической подвижности содержащихся в них поллютантов.

По данным атомно-абсорбцион-ного анализа в составе калийных руд зафиксировано присутствие широкого спектра токсичных микрокомпонентов (табл. 1), находящихся как в форме водорастворимых соединений (хлориды, сульфаты, карбонаты), так и связанных с минералами нерастворимого остатка.

Таблица 1

Микрокомпонентный состав руд и отходов калийных предприятий

Элемент	Содержание, мг/кг				
	Калийные руды	**Галитовые отходы**	**Глинисто-солевые шламы**	**Водная вытяжка из шламов**	**Избыточные рассолы**
Ba	1,8-14,0	0,1-12,9	100-130	н.с.	<0,04-3,2
V	1,8-10,0	отс.	0-51,2	н.с.	0,004-0,65
Fe	99-2200	90-380	1450-4200	<0,1	0-16,0
Cd	0,007-0,07	<0,1-1,8	3,4-5,5	н.с.	отс.
Co	н.с.	<0,1-9,8	3-49	0,27-2,13	1,58-4,89
Mn	21-100	4,1-35,0	29,4-79,8	0,14-0,72	2,8-9,0
Cu	0,2-7,6	0,9-4,5	0,8-24,2	0,07-0,38	0,10-0,79
Ni	0,8-7,6	0,21-3,9	3-39	0,40-1,97	<0,002-4,62
Pb	0,03-3,4	<0,1-3,1	5,8-57,2	1,02-6,92	0-1,11
Sr	н.с.	15-35	0-120	3,4-17,7	4,85-400,0
Cr	2,5-3,2	0,15-9,3	4,4-105	0,13-0,40	0,35-0,83
Zn	1,3-46,0	1,8-11,6	0-92	0,09-0,56	0,20-1.44
Br	260-780	200-560	450-1120	5-150	170-650

Исследование различных форм ТМ в галопелитах, отражающее особенности их распределения в глинистой фракции калийных руд, показало, что значительная их часть относится к категории миграционно-способных соединений: доля подвижных соединений (извлекаемых ацетатно-аммоний-ным буферным раствором) колеблется от 57-53 % (Mn, Co) до 35-30 % (Pb, Cu, Ni), достигая минимальных значений для Fe, Cr, Zn (15-16 %), представленных в форме труднорастворимых минералов (железистый доломит, хлорит, гематит, пирит, сфалерит, халькопирит и др.). Принятая технология обесшламливания калийных руд с применением анионоактивных органических реагентов приводит к формированию сорбционного геохимического барьера, обуславливающего накопление в глинисто-солевых шламах большинства тяжелых металлов (Cu, Pb, Ni, Cr), в том числе их подвижных соединений (табл. 2). Вместе с тем, снижение в них доли водорастворимых форм ТМ свиде-тельствует о том, что большая их часть связана в виде органо-мине-ральных комплексов, обладающих гидрофобными свойствами. В этих условиях их включение в миграционные процессы возможно только в случае разрушения этих комплексов вследствие выщелачивания шламов атмосферными осадками.

Использование в процессе флотации широкого комплекса органических реагентов (оксиэтилированные жирные кислоты ОЖК, полиакрилонитрилы, али-

Таблица 2

Коэффициенты концентрации тяжелых металлов в глинисто-солевых шламах калийного производства

Элемент	Формы ТМ		
	кислото-растворимые	**подвижные**	**водо-растворимые**
Fe	0,94	1,30	0,15
Mn	0,80	1,40	0,87
Cu	1,56	2,45	0,68
Ni	1,44	1,99	0,57
Zn	0,97	2,35	0,33
Co	1,02	0,61	0,13

Таблица 3

Состав углеводородной фракции отходов калийного производства (по данным ХМС)

Объект исследования	Группы органических соединений, % на фракцию; в скобках - количество идентифицированных соединений			
	Углеводороды	Кислород-содержащие	Галоген-содержащие	Прочие
Галопелиты	83,31 (24)	7,14 (14)	3,13 (6)	6,42
Водная вытяжка из глин	35,90 (13)	47,13 (23)	2,94 (4)	14,03
Оборотный маточник	11,90 (21)	55,32 (9)	28,66 (7)	4,12
Галитовые отходы	56,18 (27)	39,43 (17)	2,46 (7)	1,93
Глинисто-солевые шламы	49,97 (29)	37,48 (13)	8,79 (6)	3,76
Водная вытяжка из шламов	8,24 (15)	89,82 (13)	1,18 (5)	0,76
Избыточные рассолы	15,76 (24)	79,72 (20)	2,02 (7)	2,50

фатические амины, диоксановые спирты, нефтепродукты и др.) существенно увеличивает степень органического загрязнения образующихся отходов. Наиболее высокий уровень органического загрязнения характерен для глинисто-солевых шламов: содержание битумоидов (ХБА) колеблется в пределах 0.73-3.0 г/кг, нефтепродуктов (НП) – 0.34-1.25 г/кг. По данным тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии в составе битумоидов шламов преобладают метано-нафтеновые структуры, причем степень насыщенности ими несколько выше, чем глинистой фракции калийных руд, что свидетельствует о дополнительном органическом загрязнении технологическими химреагентами. По данным хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в составе углеводородной фракции ХБА шламов преобладают насыщенные алифатические и галогенированные углеводороды ряда C_4-C_{44} при весьма незначительном содержании нафтеновых и ароматических структур (табл. 3). Неуглеводородные соединения представлены в основном карбоновыми кислотами и их производными при подчиненной роли других структур (кетоны, альдегиды, спирты, эфиры, галогенсодержащие сое-динения).

Аккумулированные в глинисто-солевых шламах и галитовых отходах органические соединения могут рассматриваться как потенциальные вторичные источники загрязнения окружающей среды – высвобождение их из связанного состояния может происходить при выщелачивании отходов атмосферными осадками. Как показали результаты исследований, даже при однократном растворении шламов часть органических соединений легко переходит в воду: содержание битумоидов в водных вытяжках достигает 8.58 мг/л, нефтепродуктов – 1.18 мг/л, фенолов – 0.08 мг/л, аминов – 0.78 мг/л.

Экспериментальное моделирование процесса длительного воздействия воды на глинисто-солевые шламы (последовательное многоэтапное растворение дистиллятом) показало, что переход органических соединений в водную фазу носит сложный неравномерный характер: сначала растворяются не связанные с минеральной матрицей соединения, затем происходит разрушение сформировавшихся в процессе обогащения калийных руд органо-минеральных комплексов, и на заключительном этапе – структур, содержащихся в нерастворимом остатке. Отмечается и изменение

состава переходящих в водную фазу битумоидов: если на первых этапах растворения доля углеводородных соединений колеблется в пределах 1-15 %, то на заключительном этапе их содержание увеличивается до 35-38 %, что связывается с включением в процесс растворения ОВ глинистой фракции галопелитов.

Исследование состава битумоидов, переходящих в водную фазу, подтверждает значительную трансформацию структуры техногенных потоков рассеяния. Водорастворимые комплексы отходов калийного производства обогащены битуминозными и углеводородными соединениями (НП – 0,1-2,2 мг/дм^3), в составе которых зафиксировано присутствие алифатических галогенсодержащих структур ряда C_9-C_{18}, являющихся маркерами сингенетичного ОВ галопелитов. По данным ИКС и ХМС в составе кислородсодержащих структур существенную роль играют сложные эфиры, в т.ч. фталаты, на долю которых приходится до 74-89 % метанонафтеновой фракции аквабитумоидов. Эти соединения, образование которых связано, по всей вероятности, с преобразованием природных и техногенных органических веществ в процессе обогащения, могут рассматриваться как специфические индикаторы техногенного органического загрязнения гидросферы в районах калийных предприятий.

В качестве другого примера использования разработанных методических подходов оценки экологической опасности отходов горного производства приведем результаты исследования целестиновых руд Мазуевского месторождения (Пермский край), планируемого к освоению. Данные руды, наряду с полезным компонентом (окись стронция 7-10 %), содержат широкий спектр сопутствующих тяжелых металлов, концентрации которых в большинстве случаев не превышают фоновых значений для осадочных пород. Минералогические свойства целестиновых руд позволяют рекомендовать относительно простую технологию их обогащения (обесшламливание, классификация, доизмельчение, гравитационное обогащение), реализация которой предусматривает дезинтеграцию руды с отмывкой глинистых частиц на гидроциклонах и обогащением на винтовых шлюзах и концентрационных столах. Использование каких-либо реагентов в процессе обогащения не предусматривается. Экспериментальное физико-химичес-кое моделирование данной технологии позволило оценить возможные масштабы накопления ТМ в хвостах обогащения, представленных преимущественно глинистой фракцией: за счет сорбционных барьеров прогнозируется увеличение содержания в них подвижных и водорастворимых форм большинства исследованных элементов, однако превышение экологических нормативов (принятых для почв) возможно только для хрома (табл. 4).

Таким образом, приведенные примеры показывают, что анализ технологических особенностей рудоподготовки и обогащения с позиций концепции геохимических барьеров позволяет более обоснованно прогнозировать масштабы накопления в отходах отдельных соединений, оценивать их геохимическую подвижность и судить о степени их экологической опасности. Несомненно, это требует более детального исследования состава применяемых химреагентов (особенно получаемых из остаточных продуктов нефтепереработки) с учетом их возможной трансформации в технологических процессах и природных геосистемах. При этом должна учитываться и возможная геохимическая трансформация состава складируемых отходов

Таблица 4

Прогнозная оценка уровня загрязнения отходов стронциевого производства тяжелыми металлами

Элемент	Содержание (мг/кг) и коэффициенты концентрации (в скобках)		
	кислото-растворимые	подвижные	водо-растворимые
Sr	4778,6 (1,19)	1641,8 (1,21)	264,5 (1,18)
Fe	2145,5 (1,23)	347,5 (1,34)	1,20 (1,53)
Mn	154,1 (1,12)	95,4 (1,21)	0,23 (4,60)
Cr	14,8 (1,22)	8,4 (1,03)	0,46 (1,59)
Pb	16,0 (1,46)	6,0 (1,40)	0,61 (1,26)
Zn	12,7 (1,21)	4,4 (1,44)	1,14 (1,46)
Ni	8,4 (1,08)	4,6 (1,51)	0,50 (2,31)
Cu	6,4 (1,07)	3,3 (1,47)	0,32 (1,94)
Co	3,1 (1,61)	2,0 (2,00)	0
Cd	4,6 (1,26)	2,1 (1,31)	0,27 (2,57)

под воздействием факторов окружающей среды, приводящая к перестройке структуры сформировавшихся органо-минераль-ных комплексов и повышению геохимической активности и миграционной способности поллютантов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П.* Геохимические барьеры. – М.: Логос. – 2003. – 144 с.

2. *Бачурин Б.А.* Геохимические барьеры и накопление экотоксикантов в отходах горнодобывающего производства // Стратегия и процессы освоения георесурсов. Материалы научной сессии. – Пермь: Горный ин-т УрО РАН. – 2004. – С.33-37

Коротко об авторах

Бачурин Б.А. – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Горного института УрО РАН.