

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОЛОГИИ И КРИОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН (ИПРЭК СО РАН)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(СО РАН; СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН)**

МАТЕРИАЛЫ

**Всероссийской конференции с международным участием
«ЭВОЛЮЦИЯ БИОСФЕРЫ И ТЕХНОГЕНЕЗ»,
VI Всероссийского симпозиума с международным участием
«МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ЛАНДШАФТА
ГОРНОРУДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ»
и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана
«РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ»,
«СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ»**

**22-28 августа 2016
г. Чита**

УДК 550.47+504.03+502.33
УДК 549.47+551.4 (075.8)

Утверждено к печати ученым советом
Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

Редколлегия:

д.т.н. Н.П. Сигачев, д.г.-м.н. А.Б. Птицын, д.г.-м.н. Г.А. Юргенсон,
д.г.н. В.А. Обязов, д.э.н. И.П. Глазырина, к.г.-м.н. Л.В. Замана,
к.б.н. Цыбекмитова Г.Ц., Н.С. Балув

Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез», VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана «Рациональное природопользование», «Современное минералообразование», посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН (22-28 августа 2016 г., г. Чита, Россия).

ISBN

Материалы, публикуемые в настоящем сборнике, характеризуют современное состояние исследований по основным направлениям деятельности Института и его научные связи. В данных работах в некоторой степени обобщены полученные результаты и обсуждены перспективы будущих совместных комплексных исследований.

Все материалы публикуются в авторской редакции с незначительными правками технического и стилистического характера.

Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-05-20512).

© ИПРЭК СО РАН, 2016
© Авторский коллектив, 2016

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОГЕННО-МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Бачурин Б.А., Хохрякова Е.С.

Горный институт УрО РАН, г. Пермь, Россия

e-mail: bba@mi-perm.ru

Абстракт: Для оценки возможных масштабов накопления в отходах горного производства токсичных компонентов предложено использовать концепцию технологических геохимических барьеров, учитывающую специфику различных физико-химических обстановок в процессе рудоподготовки и обогащения полезных ископаемых. На примере калийного производства показано, что формирующиеся техногенно-минеральные образования представляют собой сложные органо-минеральные комплексы, сочетающие природные и техногенные составляющие. Рассмотрены геохимические особенности отходов калийных предприятий и характер эмиссии поллютантов в окружающую среду.

Ключевые слова: калийные руды, технологические геохимические барьеры, отходы горно-обогатительного производства, загрязнение.

Отходы горного производства, образующиеся в процессе добычи и переработки минерального сырья, являются одним из наиболее мощных источников поступления в биосферу широкого спектра соединений, многие из которых относятся к категории экотоксикантов. В настоящее время при прогнозной оценке экологической опасности данных процессов предложено руководствоваться показателем литоэкологичности полезных ископаемых, отражающим природные геохимические особенности добываемого минерального сырья [4]. Вместе с тем, как показывает анализ эколого-геохимических особенностей отходов, во многих случаях они по составу значительно отличаются от исходных руд, что обусловлено преобразованием минералов в процессе рудоподготовки и обогащения [1, 2]. Имеющиеся данные свидетельствуют, что в результате данных процессов во многих случаях формируются сложные поликомпонентные техногенно-минеральные образования (ТМО), не имеющие природных аналогов и требующие исследования экологической опасности.

В связи с этим, для оценки экогеохимических особенностей формирующихся отходов требуется системный анализ используемой технологии горного производства, в рамках которого учитывается не только изначальная экологическая «вредность» осваиваемого минерального сырья, но и его геохимическая трансформация в цепочке «добыча – рудоподготовка – обогащение – отходы». Для оценки спектра и возможных масштабов накопления в отходах токсичных компонентов предложено использовать концепцию технологических геохимических барьеров, учитывающую специфику различных физико-химических обстановок, определяющих изменение форм нахождения элементов и осаждение определенных их ассоциаций [1]. Как показывает анализ применяемых технологий, в их производственных циклах возможно возникновение условий практически всех геохимических барьеров, выделенных А.И. Перельманом для природных геосистем.

Так при использовании процессов, направленных на разделение минералов без изменения их фазового и химического состава (избирательное измельчение, грохочение, пневматическая сепарация, отсадка и промывка руд, обогащение в тяжелых суспензиях), концентрация в отходах сопутствующих компонентов происходит за счет действия механических и сорбционных геохимических барьеров. Химические соединения поступают в отходы преимущественно в виде раскрытых в той или иной степени исходных минералов. Наиболее высокое содержание микрокомпонентов-примесей характерно для пелитового материала, обладающего повышенной сорбционной способностью. Значительная часть переходящих в данные отходы токсичных микроэлементов находится в виде прочносвязанных с минеральной матрицей соединений (оксиды, комплексные хелатные соединения с органическими веществами и т.п.), что определяет относительно низкую их миграционную способность.

Более существенное изменение состава отходов, по сравнению с исходным минеральным сырьем, характерно для технологии флотационного обогащения. Разнообразие технологических режимов данного способа обогащения сопровождается проявлением обстановок различных физико-химических барьеров, приводящих к формированию в отходах сложных органо-

минеральных комплексов. Отличительной особенностью технологических геохимических барьеров последнего типа является значительная роль органических соединений, используемых в качестве флотореагентов. Большинство из этих реагентов относятся к категории синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), что определяет специфику физико-химических процессов, протекающих в дисперсной системе «руда – реагент – вода» и проявление различных типов физико-химических и сорбционных геохимических барьеров, оказывающих существенную роль на накопление в отходах обогащения широкого спектра соединений.

Ниже на примере калийных предприятий Пермского края приводится краткая характеристика технологических особенностей формирования состава отходов обогащения калийных руд.

Специфической особенностью руд Верхнекамского месторождения калийных солей (ВКМКС) является высокое содержание в их составе легкорастворимых минералов (сильвинит, карналлит, галит). Данные минералы относятся к классу хлоридов, в составе которых основную роль играют Na, K, Mg, Cl, а в качестве элементов-примесей содержатся бром, бор, рубидий, йод и ряд других микроэлементов, включая тяжелые металлы (табл. 1). Анализ имеющихся на сегодняшний день сведений о геохимии тяжелых металлов в калийных рудах ВКМКС показывает, что часть из них присутствует в виде собственных минералов, другие же – являются примесными, изоморфно замещая основной катион. Это определяет их растворимость и масштабы возможного участия в техногенных потоках рассеяния. Так, например, сидерофильные (Fe, Ni) и литофильные (Mn, V, Ti) элементы содержатся преимущественно в виде таких труднорастворимых минералов, как хлорит, пирит, гематит, гидрослюда, что определяет концентрацию их основного количества (87-99%) в нерастворимом остатке (Н.О.) руд. Халькофильные элементы Zn и Cu на 40-75% содержатся в растворимой части калийных руд в виде сульфатов и карбонатов; оставшаяся их часть, представленная в форме сульфидов, также концентрируется в нерастворимом остатке. Барий в карналлитах практически полностью находится в виде легкорастворимого нитробарита, в то время, как в сильвинитах, наоборот, – в виде труднорастворимых барита и виверита, что определяет его преимущественную концентрацию в нерастворимом остатке. Практически весь бром, находящийся в виде примесей в карналлите, сильвине и галите, находится в водорастворимой форме.

Таблица 1

Микрокомпонентный состав (мг/кг) руд ВКМКС и отходов калийных предприятий

Элемент	Калийные руды	Галитовые отходы	Глинисто-солевые шламы
Барий	1.8-14.0	0.1-12.9	100-130
Ванадий	1.8-10.0	отс.	0-51.2
Железо	99-2200	90-380	1450-4200
Кадмий	0.007-0.07	<0.1-1.8	3.4-5.5
Кобальт	н.с.	<0.1-9.8	3-49
Марганец	21-100	4.1-35.0	29.4-79.8
Медь	0.2-7.6	0.9-4.5	0.8-24.2
Никель	0.8-7.6	0.21-3.9	3-39
Свинец	0.03-3.4	<0.1-3.1	5.8-57.2
Стронций	н.с.	15-35	0-120
Хром	2.5-3.2	0.15-9.3	4.4-105
Цинк	1.3-46.0	1.8-11.6	0-92
Бром	260-780	200-560	450-1120

Как видно из вышеприведенного, соединения ТМ характеризуются различной растворимостью, что определяет масштабы их перехода в образующиеся отходы. При этом масштабы накопления и формы нахождения ТМ в отходах во многом зависят от применяемой технологии обогащения. В качестве примера в таблице 2 приведена характеристика перераспределения некоторых микроэлементов в технологическом процессе обогатительных фабрик БКРУ-1.

В процессе дробления и измельчения калийных руд проявляются механические и сорбционные геохимические барьеры, определяющие перераспределение микрокомпонентов по гранулометрическим фракциям. После дробления измельченная руда поступает в процесс флотационного обесшламливания.

Среднее содержание (мг/кг) тяжелых металлов в калийной руде и отходах обогатительных фабрик

Объект	Fe	Cu	Ni	Mn	Zn	Ti	Ba	V
Сильвинит	618	3	2	30	8	45	22	4
Н.О. руды	25600	34	71	1100	130	1500	1000	176
Флотационная фабрика								
Галитовые отходы	320	2	1	31	11	14	3	2
Глинисто-солевые шламы	12500	34	24	410	46	650	900	70
Н.О. шламов	23500	51	41	870	89	1200	1200	110
Галургическая фабрика								
Галитовые отходы	490	2,5	2	29	8	17	13	3,4
Глинисто-солевые шламы	24220	33	25	310	40	940	900	75
Н.О. шламов	28800	55	40	460	140	1500	2600	120

Проведенный расчет баланса отдельных элементов в технологическом процессе калийного производства показывает, что большая часть содержащихся в калийных рудах ТМ в процессе их переработки переводится в глинисто-солевые шламы, сбрасываемые в шламохранилища. Загрязнение ими галитовых отходов, складываемых в солеотвалах, весьма незначительно, т.к. большая часть этих поллютантов содержится в остаточных рассолах, которые отжимаются в процессе уплотнения и также поступают в рассолосборники и шламохранилища [2].

Основной отличительной особенностью флотации сильвинитовых руд является использование в качестве жидкой фазы насыщенных солевых растворов электролитов, что селективно ослабляет способность воды к разрушению ионных решеток некоторых минералов, а также препятствует отрыву сорбированных элементов, удерживаемых на поверхности минералов в качестве ионообменных компонентов [2, 5]. Другим фактором, определяющим перераспределение минералов в дисперсионной среде, является значение pH. Щелочная среда маточных растворов играет роль геохимического барьера, способствующего осаждению минералов, относящихся к гидроксидам и карбонатам, что приводит к накоплению в шламах ряда ТМ (табл. 1, 2).

Существенную роль в накоплении ТМ в глинисто-солевых шламах играют органические флотореагенты, используемые в качестве флокулянтов (полиакриламид Аккофлок А97), собирателей (оксиэтилированные фенолы Неонол АФ 9-25, амины Ethomeen НТ/40) и депрессоров (мочевинформальдегидная смола КС-МФ). Большинство из этих реагентов относятся к категории синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), что определяет специфику физико-химических процессов, протекающих в дисперсной системе «реагент – вода».

Физико-химический эффект действия флокулянта состоит в активном взаимодействии с поверхностью глинисто-карбонатных примесей и формировании из них крупных флокулов, что приводит к значительному уменьшению удельной поверхности шламодержащей фазы. Имеются также сведения о способности полиакриламидов при определенной концентрации упрочнять структуру глинистых минералов, затрудняя доступ воды в их межпакетное пространство [5]. В результате данных физико-химических факторов диффузный вынос потенциально-опасных соединений из частиц нерастворимого остатка в растворяющую и транспортирующую среду затрудняется.

Роль депрессоров и собирателей в формировании шламов носит близкий характер. Их молекулы, сорбируясь на поверхности шламовых частиц, создают плотное структурированное защитное покрытие благодаря притяжению не только к сорбенту, но и друг к другу из-за обилия в них функциональных групп. У «экранированной» таким образом частицы снижается способность к эмиссии соединений в жидкую фазу, несмотря на приобретаемую ею дополнительную гидрофильность.

Таким образом, глинисто-соляные шламы представляют собой тонкодисперсную фракцию, содержащую нерастворимые соединения глинисто-карбонатных минералов (сульфиды, карбонаты, окислы, алюмосиликаты), обогащенную в процессе флотационного обесшламливания растворимыми формами ТМ, находящимися преимущественно в виде

орга̀но-минеральных комплексов с флотореагентами. Данный вид техногенно-минеральных образований обладает гидрофобными свойствами, что ограничивает миграционную способность содержащихся в них соединений.

Как показывает изучение данного вида ТМО, они характеризуются повышенным, по сравнению с исходными концентрациями в калийных рудах, содержаниями большинства ТМ (коэффициенты концентрации валового содержания достигают 1.4-2.3). Анализ форм нахождения ТМ в глинисто-солевых шламах [3] показал, что доля кислоторастворимых соединений (обработка проб 5-н HNO₃, разрушающая оксиды и другие соединения металлов) колеблется от 27 до 78%. Данная доля ТМ отражает их максимальное количество, которое может стать миграционно-способным при кардинальном изменении геохимической обстановки, приводящей к перестройке структуры минеральной матрицы (например, растворение пресными водами). Доля подвижных соединений (извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором) колеблется от 57-53% (Mn, Co) до 35-30% (Pb, Cu, Ni), достигая минимальных значений для Fe, Cr, Zn (15-16%). Еще более низким является содержание водорастворимых форм ТМ (0.2-1.0 % валового содержания), что подтверждает их нахождение в шламах в виде гидрофобных орга̀но-минеральных комплексов. Перевод ТМ в подобные формы, характеризующиеся низкой растворимостью в водной фазе, приводит к тому, что доля их водорастворимых соединений в глинисто-солевых шламах становится даже ниже, чем в исходной калийной руде (коэффициенты концентрации 0.13-0.87). Хранение данных ТМО в шламохранилищах под слоем рассолов практически исключает возможность их выщелачивания и включения ТМ в миграционные потоки.

Таким образом, приведенные данные 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.

Исследования выполнены при частичной поддержке из средств УрО РАН в рамках проекта № 15-11-5-24.

Список литературы

1. Бачурин Б.А. Технологическая экогеохимия горного производства // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2006. № 8. С.148-153.
2. Бачурин Б.А., Бабошко А.Ю. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства // Горный журнал. 2008. № 10. С. 88-91.
3. Бабошко А.Ю. Бачурин Б.А. Тяжелые металлы в отходах калийной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № 5. С. 369-376.
4. Минеральное сырье. Общие положения: Справочник / Под ред. А.Н. Еремеева. М., 1997. 69 с.
5. Тетерина Н.Н., Сабиров Р.Х., Сквирский Л.Я., Кириченко Л.Н. Технология флотационного обогащения калийных руд. Пермь: ОГУП «Соликамская типография», 2002. 484 с.

TECHNOLOGICAL GEOCHEMICAL BARRIERS AND THE FORMATION OF TECHNOGENIC MINERAL COMPOSITION OF POTASH PRODUCTION

Bachurin B.A., Khokhryakova E.S.

Mining Institute of the UB RAS, Perm, Russia

e-mail: bba@mi-perm.ru

Abstract: The article is suggested to use the concept of technological geochemical barrier considered specifics of different physico-chemical environments in the process of ore dressing and mineral beneficiation to assess the possible scale of accumulation of mining industry toxic components in wastes. It was shown in the example of the potash production that the emerging man-caused mineral formations are organo-mineral complexes combining natural and manmade components. Ecological-geochemical characteristics of waste of potash industrials and the nature of emissions into the environment were considered.

Keywords: potash ore, ore preparation, beneficiation, technological geochemical barriers, waste of mining production, pollution.