

УДК 622.88:550.4

А.Ю. Бабошко, Б.А. Бачурин

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОТХОДАХ КАЛИЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Семинар № 8

Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей (ВКМКС), крупнейшее по запасам в Российской Федерации и в мире, расположено в центральной части Пермского края на левобережье р. Кама. Месторождение комплексное: основные образующие его минералы – сильвинит, карналлит и галит.

О содержании в рудах месторождения элементов-примесей было известно практически с самого его открытия. Долгое время геохимии этих элементов уделялось внимание лишь с точки зрения санитарно-гигиенических аспектов качества производимой поваренной соли, являющейся одним из видов продукции калийных предприятий. В последние десятилетия прошлого столетия интерес к элементам-примесям резко повысился, что стало следствием общемирового повышения обеспокоенности загрязнением природной среды экотоксикантами, объединенными в группу тяжелых металлов (ТМ). Современное понятие термина тяжелые металлы включает в себя обычно токсичные элементы, обладающие свойствами металлов или металлоидов, с атомной массой больше 50. Экологическая опасность этих соединений заключается в том, что даже их малые количества могут вызывать достаточно серьёзные отклонения в развитии, жизнедеятельности и репродукции живых организмов, в т.ч. человека.

После обнаружения ТМ в тех или иных количествах во всех продуктах калийного производства возник вопрос об их генезисе. Анализ технологических схем показывает, что основной источник этих элементов – руды месторождения. Ископаемые соли, представленные осадочными минералами, кристаллизующимися в ходе испарения воды из природных солевых растворов, унаследовали свой элементный состав у материнских водомёров. Верхнекамское месторождение, являясь по своему происхождению морским, содержит главным образом катионы Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , анионы Cl^- , SO_4^{2-} . Вместе с тем, присутствует большое количество малых и микрокомпонентов (брон, бор, рубидий, йод, тяжелые металлы). Кристаллизуясь, эти элементы образовали более 30 растворимых минералов, и ещё большее число – нерастворимых. Часть минералов была привнесена с суши прилегающих к району соленакопления территорий. Это преимущественно сульфидные и карбонатные минералы, которые накапливались в периоды рассолонения и вместе с глинистым материалом сформировали прослой галопелитов.

Различными исследователями в рудах месторождения обнаружено около 30 микроэлементов, среди которых с экологической точки зрения обращает на себя внимание группа тяжелых металлов. Сравнение резуль-

татов исследований руд месторождения на предмет содержания в них ТМ обнаруживает некоторые расхождения, хотя общий уровень одинаков. Расхождения связаны, прежде всего, с латеральной изменчивостью концентраций ТМ как по отдельным шахтным полям, так и по месторождению в целом. Кроме того, определенные различия связаны и с погрешностями применяемых аналитических методов при исследовании высокохлоридной матрицы.

Анализ имеющихся на сегодняшний день сведений о геохимии тяжелых металлов ВКМКС показывает, что часть из них присутствует в виде собственных минералов, другие же – являются примесными, изоморфно замещая основной катион. Так, например свои минералы образуют: барий – содержащийся в форме барита (BaSO_4) и витерита (BaCO_3); железо – в форме ярозита ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), хлорита (водный метаалюмосиликат), Fe-доломита, пирита (FeS_2), гематита (Fe_2O_3); титан – локализующийся в ильмените FeTiO_3 . В виде примесей встречаются: ванадий и никель – в ярозите и ильмените; медь и цинк – в сульфатах (ярозите и барите) и сульфидах (пирит); марганец – в Fe-доломите. Таким образом, минералогический состав металлов весьма разнообразен и охватывает, как растворимые, так и слаборастворимые соединения. Тем не менее, большинство исследователей [2, 3] считают, что основное количество тяжелых металлов Fe, Mn, Ni, V, Ti в сильвинитах находится в нерастворимом остатке руды. Их сульфидные и карбонатные минералы хоть и не обладают природной гидрофобностью, но в процессе обогащения активно флотируются стандартными для калийной промышленности реагентами.

С экологической точки зрения особый интерес представляет изуче-

ние поведение микроэлементов в образующихся отходах, складируемых в отвально-шламовом хозяйстве и служащих основными источниками эмиссии полутантов в окружающую среду. Для отделения нерастворимого остатка (Н.О.) на большинстве обогатительных фабрик (СКРУ-2,3, БПКРУ-1) принята система флотационного обесшламливания руды. Не некоторых из них (БПКРУ-2) дополнительно введена стадия гравитационного осаждения. Галургические фабрики (БПКРУ-1,4, СКРУ-1) для удаления Н.О. используют флокуляцию и отстаивание.

Поступая после дробления в процесс флотации, ТМ ведут себя следующим образом: растворимые минералы выщелачиваются маточными щелочами и в дальнейшем их катионы присутствуют в оборотных рассолах; нерастворимые (сульфиды, карбонаты, окислы, алюмосиликаты) вместе с глинисто-карбонатными минералами галопелитов образуют тонкодисперсную фракцию. Благодаря высокой удельной поверхности и природным свойствам они коллективно флотируются оксиэтилированными жирными кислотами и отправляются в виде пульпы на шламохранилище. Таким образом, именно в шламонакопителе происходит их концентрирование относительно других продуктов флотации. Причем растворимость металлов содержащих солей невысока. Товарный хлорид калия после обезвоживания должен содержать минимальное количество ТМ (соли, выкристаллизовавшиеся при сушке, сросшиеся с гранулами сильвина и не раскрытые при дроблении). Галитовый отвал также несет в себе часть микроэлементов, в основном с остаточными рассолами, составляющей 0,1-0,15 его массы. В течение суток до 50% этих рассолов отжимаются и поступа-

ют в рассолосборники, с последующим перебросом в шламонакопитель.

Сходный характер распределения ТМ обнаруживается в продуктах галургических фабрик, однако здесь есть свои особенности: растворение руды производится щелоком нагретым до температуры около 90°C , что способствует более активному переходу микроэлементов в раствор.

В табл. 1 приведены результаты исследования на примере флотационной и галургической фабрик БПКРУ-1.

Приведенные данные подтверждают, что глинисто-солевые шламы обогатительных фабрик концентрируют большие количества ТМ, представленных различными формами и соединениями. Это приводит к тому, что шламохранилища становятся основным потенциальным источником загрязнения окружающей природной среды данными поллютантами.

Для оценки геохимической активности и возможных масштабов эмиссии этих поллютандов из шламохранилищ проведено изучение форм нахождения ТМ в галопелитах и глинисто-солевых шламах: кислоторастворимых (обработка проб 5-н HNO_3 , разрушающая оксиды и другие соединения металлов) – дающая информацию о общем количестве потенциально миграционно-способных соединений; подвижных (экстракция ацетатно-аммонийным буферным раствором, имитирующего действие почвенных растворов) – отражающих содержание соединений, которые могут поглощаться растительностью; водорастворимых – переходящих в водную вытяжку (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют, что все металлы характеризуются крайне низкой растворимостью в пресной воде, не превышающей 4,5%. В буферную систему с $\text{pH} = 4,8$, моде-

лирующую реакцию почвенных растворов, выщелачивается от 21 до 32% ТМ. Исключением стал Cr, обладающий подвижностью на уровне 4%.

Доля потенциально подвижной (кислоторастворимой) формы колеблется от 27 до 78%, уменьшаясь в ряду: $\text{Cr} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Pb} \approx \text{Ni}$. Данная доля микроэлементов отражает их максимальное количество, которое может стать миграционно-способным при кардинальном изменении геохимической обстановки, приводящей к перестройке состава минеральной матрицы. Остальная часть элементов зафиксирована в составе устойчивых соединений – они прочно связаны с минеральной матрицей шламов и, следовательно, не представляют экологической опасности при хранении. Вместе с тем, несмотря на это, некоторые из этих элементов (Cr, Ni) характеризуется максимальной биологической активностью, что не позволяет их полностью сбрасывать со счетов при оценке возможной экологической опасности.

Как показывают результаты геоэкологического обследования районов отвально-шламового хозяйства калийных предприятий, основным транспортом поллютандов служит водная фаза – избыточные рассолы и метеорные воды. Для оценки возможных масштабов выщелачивания из отходов потенциально подвижных (кислоторастворимых) форм ТМ атмосферными осадками выполнена серия модельных экспериментов по изучению поведения систем «отходы – вода», моделирующих многоэтапное воздействие на шламы воды: исходная навеска шламов (100 г) подвергалась трехразовому последовательному растворению дистиллятом (каждая порция - 3 л).

Результаты проведенных экспериментов (табл. 3) показывают, что воздействие воды на шламы приводит к

372 Таблица 1

Содержание ТМ в руде и продуктах фабрик БПРКУ-1

Объект	Ед. измер	Fe	Cu	Ni	Mn	Zn	Ti	Ba	V
Сильвинит	г/т	618	3	2	30	8	45	21,9	4
Н.О. руды	г/т	25600	34	71	1100	130	1500	1000	176
<i>Флотационная фабрика</i>									
KCl товарный	г/т	80	1,0	1,0	2,0	4,0	1,0	1,0	0,8
Галитовый отвал	г/т	320	2,0	1,0	31,0	11,0	14,0	3,0	2,0
Тв. фаза шламов	г/т	12500	34	24	410	46	650	900	70
Н.О. шламов	г/т	23500	51	41	870	89	1200	1200	110
Жидк. фаза шламов	мг/л	1,8	0,4	<0,002	3,5	0,4	<0,01	0,15	0,65
Оборотный щелок	мг/л	0,8	0,1	<0,002	1,5	0,3	<0,01	0,5	0,004
<i>Галургическая фабрика</i>									
KCl товарный	г/т	65	<0,2	0,4	1,3	13	1,7	12	0,1
Галитовый отвал	г/т	490	2,5	2	29	8	17	13	3,4
Тв. фаза шламов	г/т	24220	33	25	310	40	940	900	75
Н.О. шламов	г/т	28800	55	40	460	140	1500	2600	120
Жидк. фаза шламов	мг/л	5,5	0,3	<0,002	30	0,7	<0,01	3,2	0,06
Оборотный щелок	мг/л	0,3	0,4	<0,002	8,4	1,0	<0,01	0,8	0,07
Рассол ш/х	мг/л	7,8	0,2	<0,002	4,5	0,2	<0,01	0,18	0,06

Таблица 2

**Содержание (мг/кг) различных форм тяжелых металлов
в глинисто-солевых шламах калийного производства**

Элемент	Галопелиты			Глинисто-солевые шламы				Соотношение форм ТМ (%) к/р. : подв. : в/р.
	к/р.	подв.	в/р.	валов.	к/р.	подв.	в/р.	
Железо	16457,6	2481,9	8,49	н.с.	15487,9	3215,2	н.с.	-
Марганец	361,9	206,7	21,55	900,0	290,4	285,8	н.с.	32,3 : 31,8 : -
Медь	54,4	16,3	0,65	180,0	84,9	40,0	0,44	47,2 : 22,2 : 0,2
Хром	41,3	8,4	1,04	180,0	49,6	7,7	1,02	27,5 : 4,3 : 0,6
Никель	38,1	11,1	3,13	70,0	54,8	22,1	н.с.	78,3 : 31,6 : -
Цинк	38,1	5,7	1,11	60,0	37,0	13,4	0,37	61,7 : 22,3 : 0,6
Свинец	24,5	8,6	6,53	20,0	15,6	8,6	0,88	78,0 : 43,0 : 4,4
Кобальт	13,4	7,1	1,63	20,0	13,7	4,3	0,22	68,5 : 21,5 : 1,1

Формы соединений: вал. – общее содержание, к/р. – кислоторастворимая; подв. – подвижная; в/р. – водорастворимая.

Таблица 3

Выщелачивание ТМ из глинисто-солевых шламов

Содержание, мг	Ni	Fe	Zn	Mn	Cu	Co	Sr	Cd	Cr
СКРУ-2									
Исходный шлам	3,41	3339	3,92	20,45	55,65	1,53	4,68	0,106	5,00
1 вытяжка	2,07	1,71	0,42	0,96	0,06	0,39	3,81	0,15	0,12
2 вытяжка	0,42	0,09	0,06	0,21	0,12	0,48	3,06	0,03	0,21
3 вытяжка	0	0,45	0,12	0,03	0,03	0,15	2,97	0,009	0,81
Всего	2,49	2,25	0,60	1,20	0,21	1,02	9,84	0,189	1,14
% от исходного	72,8	0,1	15,3	5,9	0,4	66,4	210,2	178,3	22,8
БКРУ-2									
Исходный шлам	2,36	3019,5	2,64	31,9	4,37	1,04	1,09	0,02	1,59
1 вытяжка	1,38	1,11	0,21	0,12	0,18	0,15	0	0,06	0
2 вытяжка	0,36	0,45	0,12	0,06	0,06	0,33	0	0,009	0
3 вытяжка	0	75,0	0,12	0,36	0,09	0,06	0	0,009	0
Всего	1,74	76,56	0,45	0,54	0,33	0,54	0	0,078	0
% от исходного	73,6	2,5	17,0	1,7	7,5	51,7	0	278,6	0

изменению их микроэлементного состава и содержанию потенциально подвижных и водорастворимых форм. При этом, многократное последовательное растворение «забирает» большее количество элементов, чем одноократное.

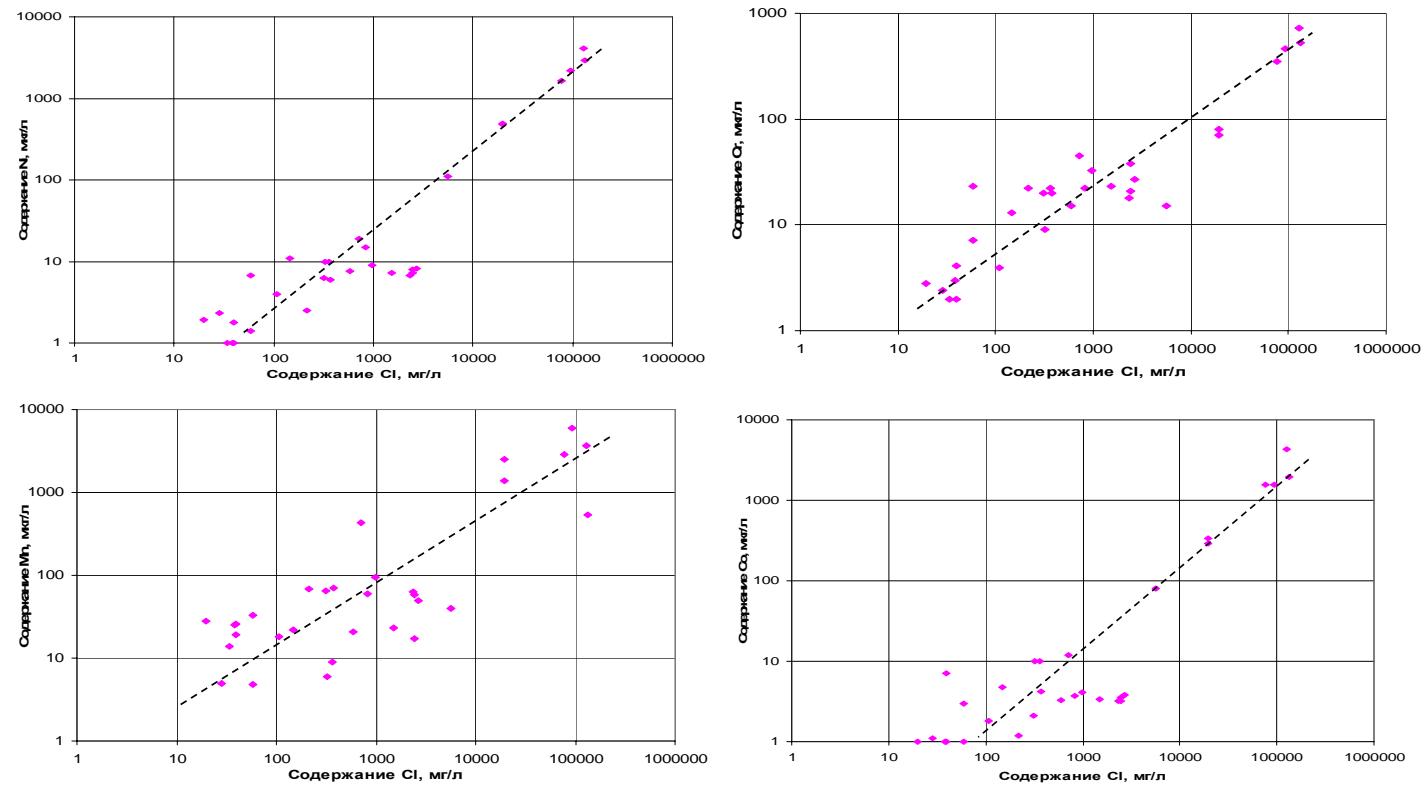
Наименее растворимыми элементами являются Fe, Mn и Cu, хорошо поддаются выщелачиванию – Zn, Cr, Со и Ni. Зафиксирован и парадоксальный результат – суммарное количество Sr и Cd, перешедших в водную фазу в результате многократного растворения, превышает их начальное содержание в шламах. Причиной этого может быть перестройка минеральной матрицы под воздействием воды – разрушение гидрофобных органо-минеральных комплексов водой привело к их высвобождению из связанного состояния и переводу в подвижные формы. Кроме того, не исключена и перестройка некоторых минералов, содержащих эти элементы: например, окисление сульфидов до сульфатов способствует переходу элемента из потенциально подвижной формы в подвижную.

Таким образом, полученные результаты показывают, что вода выступает не только как растворяющая и транспортирующая поллютанты среда, а как активный реагент, способствующий активизации миграционных процессов за счет разрушения прочносвязанных с минеральной матрицей комплексов и переводом соединений в подвижные формы. В связи с этим, в дальнейших исследованиях по данному направлению необходимо большое внимание уделять минералогическому составу отходов калийного производства и их возможному изменению в процессе хранения в объектах отвально-шламового хозяйства. Принимая во внимание, что в зоне гипергенеза минералы под-

вергаются химическому выветриванию с образованием вторичных минералов, необходимо учитывать и возраст отходов.

Несмотря на относительно малую подвижность микроэлементов в твердой фазе отходов, при геоэкологических обследованиях территорий, прилегающих к шламохранилищам, обнаруживаются ореолы повышенного содержания ТМ в подземных водах. Концентрации данных соединений имеют тесную корреляционную связь с содержанием хлоридов (рисунок), что подтверждает их общий источник эмиссии в окружающую природную среду.

Отмечается и совпадение контуров распространения ТМ в приповерхностной гидросфере и ее хлоридного засоления, обусловленного фильтрацией рассолов из шламохранилища. Вместе с тем, происходящие в геологической среде процессы ионно-абсорбционного взаимодействия фильтрационных рассолов с породами приводят к значительному изменению компонентного состава техногенных потоков рассеяния. Так в районе шламохранилища СКРУ-3 в зоне максимального хлоридного загрязнения подземных вод превышение нормативных значений отмечается по четырем микроэлементам (Sr, Mn, Ni, Co), в то время как в зоне разгрузки (родники) – только по стронцию и никелю. Это свидетельствует о том, что в процессе фильтрации рассолов через зону активного водообмена к зоне разгрузки в поверхностную гидросеть большинство токсичных компонентов либо сорбируется вмещающими горными породами, либо разбавляются в значительных масштабах до экологически безопасных концентраций, сопоставимых с природным геохимическим фоном [1].



Сопоставление содержания ТМ металлов с уровнем хлоридного загрязнения подземных вод района СКПУ-3

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что отходы калийных предприятий следует рассматривать как потенциальные источники поступления в окружающую среду, и в первую очередь в гидросферу, некоторых тяжелых металлов. К числу наиболее миграционно-способных элементов относятся стронций, марганец, никель, кобальт, хром, цинк, характеризующиеся высокой растворимостью. Вместе с тем, с санитарно-гигиенической точки зрения роль данных поллютантов в нарушении качества вод является второстепенной, т.к. их сверхнормативные концентрации могут быть встречены только в случае весьма высокой степени хлоридного загрязнения гидросферы. Превышение

большинством из них нормативных значений (ПДК) возможно при концентрации хлоридов в воде более 3-5 г/л, т.е. когда воды уже не могут быть использованы для хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых целей. Кроме того, при оценке возможного экологического ущерба эмиссией этих соединений в гидросферу должны учитываться гидрогеологические условия размещения объектов отвально-шламового хозяйства калийных предприятий. Во многих случаях происходящие при фильтрации рассолов процессы приводят к снижению содержания данных поллютантов до экологически безопасных концентраций, сопоставимых с природным геохимическим фоном. **ГИАБ**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачурин Б.А Эколого-геохимические аспекты техногенеза горнодобывающего профиля // Перспективы освоения недр – комплексное решение актуальных проблем. - М: ИПКОН РАН, 2002. – С. 26-30.
2. Джиноридзе Н.М., Аристаров М.Г., Поликарпов А.И. и др. Петротектонические основы безопасной эксплуатации Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей. – СПб. – Соликамск, 2000. – 400 с.
3. Кудряшов А.И. Верхнекамское месторождение калийных солей. – Пермь: ГИ УрО РАН, 2001. – 429 с.

Коротко об авторах

Бабошко А.Ю. – младший научный сотрудник Горного института УрО РАН,
Бачурин Б.А. – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией
Горного института УрО РАН.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 8 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. В.А. Харченко.

