

УДК 622.88:550.4

Б.А. Бачурин, Т.А. Одинцова

ОТХОДЫ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА КАК ИСТОЧНИКИ ЭМИССИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ

Проведены исследования органической составляющей отходов горного производства, предложено при контроле состояния природных геосистем горнодобывающих районов использовать не только интегральные показатели, характеризующие общий уровень органического загрязнения, но и индивидуальные соединения.

Ключевые слова: отходы горно-обогатительного производства, поллютанты, органические соединения, природные геосистемы.

Семинар № 8

B.A. Batchurin, T.A. Odincova
**THE WASTES OF THE MINING AND
CONCENTRATION INDUSTRY AS THE
SOURCES OF ORGANIC POLLUTANTS
EMISSIONS**

The studies on the organic component of the mining industry wastes are carried out. It was proposed to implement not only the integral variables that characterize the general level of organic pollution but also the individual compound when controlling the geosystems state of the mining areas.

Key words: the mining and concentration industry wastes, pollutants, organic compounds, natural geosystems.

Отходы горно-обогатительного производства являются одним из наиболее мощных источников поступления в биосферу соединений, многие из которых относятся к категории экотоксикантов. Как показывает анализ современного состояния эколого-геохимической изученности данного вида отходов, несмотря на значительный объем проведенных исследований, некоторые из поллютантов остаются относительно слабо изученными. К числу их относятся органические соединения, в большинстве случаев выходящие за рамки контролируемых поллютантов. Несмотря на то, что во многих случаях эти со-

единения относятся к категории микропримесей в добываемом минеральном сырье, возникающие в процессе его обогащения технологические геохимические барьеры [1, 2] довольно часто приводят к накоплению в образующихся отходах значительных количеств органических соединений. Кроме того, широкое использование при флотационном обогащении различных органических реагентов, многие из которых в экологическом отношении очень слабо изучены, обуславливает дополнительное органическое загрязнение образующихся отходов. Взаимодействие природных и технологических органических соединений приводит к тому, что в отходах формируются сложные поликомпонентные комплексы, многие из которых не имеют природных аналогов.

Из числа органических поллютантов особое внимание с экологической точки зрения привлекает группа стойких органических загрязнителей (СОЗ), которые трудно подвергаются разложению, что способствует их накоплению в окружающей среде и объектах биосферы. Стокгольмской конференцией (2001 г.), проведенной под эгидой ООН, принято решение о выделении их в отдельную группу поллютантов, к которым предь-

являются более жесткие экологические требования [4]. На сегодняшний день перечень СОЗ включает 28 наименований, большинство из которых имеет искусственное и техногенное происхождение и связаны с продукцией и отходами химической промышленности. Вместе с тем, многие из этих соединений (полициклическая ароматика, фталаты, галогенуглеводороды) обнаружены и в некоторых компонентах природных геосистем – осадочных и метаморфических породах, нефтях, подземных водах.

Широкий спектр органических соединений, характерных для минерального сырья, а также использование в горно-обогатительном производстве природных и искусственных органических соединений не исключает, что определенная часть накапливаемых в отходах горного производства органических поллютантов может также относиться к категории СОЗ. Кроме того, складирование отходов горно-обогатительного производства на поверхности способствует преобразованию их состава под влиянием экзогенных факторов, что определяет возможность появления в техногенных потоках рассеяния новых, иногда более токсичных, соединений [3].

С целью уточнения специфики органического загрязнения отходов горнодобывающего производства и масштабов эмиссии органических поллютантов в гидросферу выполнена серия модельных экспериментов по изучению поведения систем «отходы - вода». Основное внимание уделялось изучению наиболее миграционно-способных фракций ОВ - битуминозным (ХБА) и углеводородным («нефтепродукты» - НП) компонентам. При исследовании использовались современные химико-аналитические методы, позволяющие судить о структурно-групповом и индивидуальном составе органических соединений и характере их геохимической трансформации: тонкослойная

(ТСХ) и газожидкостная (ГЖХ) хроматография, инфракрасная спектроскопия (ИКС), хромато-масс-спектрометрия (ХМС). Объектами исследований являлись отходы нефтедобывающего, калийного, угледобывающего, меднорудного, хромитового и бокситового производств, отличающиеся содержанием и составом природных органических соединений в добываемом сырье (табл. 1, 2).

Геохимический облик отходов добычи и переработки руд металлов носит преимущественно природный характер и отражает условия формирования рудоносных формаций. Содержание ХБА незначительно и представлено сингенетичным ОВ. Так в битумоидах хвостов производства хромитового концентрата доминируют алифатические УВ ряда C_7-C_{36} и полинафтенковые структуры в форме спиртов, оксосоединений, аминов. Выделенные из отходов меднорудного производства битумоиды имеют кристаллическую структуру и представлены О- и S-содержащими соединениями. Состав ХБА в отходах добычи бокситовой руды определяется типом вмещающих пород: сланец и рудная breccia обогащены ароматическими УВ и их N-,O-содержащими производными, битуминозные известняки характеризуются преобладанием алифатических УВ ряда $C_{11}-C_{31}$.

Калийные, угольные и нефтяные отходы отличаются наиболее высоким содержанием и степенью преобразованности ОВ. Битумоиды галопелитов представлены алифатическими и галогенированными УВ ряда C_4-C_{44} . Визитной карточкой ХБА угольно-породных отвалов, кроме алканов ряда $C_{11}-C_{43}$ (101.7-793.1 мг/кг), являются полиароматические УВ (64.8-159.0 мг/кг), в том числе 3,4-бензпирен (13-104 мкг/кг). Нефтяные шламы характеризуются преобладанием алифатических ($C_{10}-C_{44}$) и нафтенных (C_5-C_6) УВ.

Наряду с природными органическими соединениями, в составе некоторых отходов зафиксировано присутствие

Таблица 1
**Содержание (г/кг) органических соединений
 в отходах горного производства**

Вид отходов	Порода		Водная вытяжка	
	ХБА	НП	ХБА	НП
хромитовые	0,01-0,12	0,01-0,04	0,12-0,20	0,026-0,03
меднорудные	0,03-0,36	0,01-0,23	0,27-0,32	0,03-0,04
бокситовые	0,25-2,13	0,06-0,22	0,05-0,06	0,01-0,02
калийные	0,38-20,95	0,14-1,47	0,14-1,47	0,004-0,14
угольные	0,52-4,30	0,06-1,98	0,11-0,20	0,01-0,04
нефтяные	0,83-105,42	0,23-56,84	0,12-0,46	0,02-0,21

Таблица 2
**Состав (%) углеводородной фракции битумоидов
 отходов горного производства**

Вид отходов	Углеводороды (УВ)			Гетеро- соедине- ния	в т.ч. О-содер- жащие
	алканы, алкены	нафтенy	арены		
Хромитовые	84,7	отс.	отс.	15,3	14,8
	48,8	1,2	отс.	50,0	50,0
Меднорудные	7,7	1,8	отс.	90,5	65,7
	21,9	0,7	отс.	77,4	63,4
Бокситовые	0,4-63,6	0-2,6	6,4-41,2	29,3-66,9	19,9-37,1
	0,1-9,6	0-1,8	0-1,5	87,2-99,3	25,8-82,0
Калийные	45,2	20,7	0,4	33,7	12,9
	8,2	0,1	отс.	91,7	89,8
Угольные	52,7	1,7	7,3	38,3	15,4
	54,6	1,8	0	43,7	33,2
Нефтяные	81,7	7,0	отс.	12,5	9,9
	77,6	4,1	отс.	20,1	16,5

В числителе – содержание в твердых отходах; в знаменателе – в водных вытяжках и стоках

технологических флотореагентов, значительно расширяющих спектр органических поллютантов. Так принятая технология флотационного обогащения калийных руд предусматривает использование широкого спектра органических реагентов (оксигетилированные жирные кислоты ОЖК, алифатические амины, диоксановые спирты, сульфонаты и др.), многие из которых представляют собой сложную смесь соединений и часто не совсем соответствуют своему названию. По данным ХМС доминирующими компонентами ОЖК являются не органические кислоты, содержание которых не превышает 15 г/кг, а углеводородные соединения (более 340 г/кг), полиэфиры (159 г/кг), окиси и спирты (14 г/кг). Кроме того, в данном

реагенте зафиксировано присутствие бен(а)пирена (БП), что является причиной «заражения» им через технологические растворы практически всех отходов обогащения. Обращает на себя внимание повышенное содержание в битумоидах отходов фталатов (25-30%), практически отсутствующих в ОВ галопелитов (1,4%). Высокий уровень содержания данных соединений (до 50%) в технологических растворах (оборотный маточник) свидетельствует о преимущественно техногенном их происхождении, связанном с процессами преобразования органических флотореагентов.

Техногенное органическое загрязнение зафиксировано и для отходов меднорудного производства, в техноло-

гическом процессе которого используются диоксановые спирты. Исследование 0,01% водного раствора флотореагента Т-80 (смесь диоксановых спиртов) показало присутствие в нем битумоидов (415 мг/дм^3) и нефтепродуктов (0.43 мг/дм^3). Большая часть этих соединений сорбируется мелкодисперсной фракцией отходов обогащения, что и обуславливает повышенный уровень их органического загрязнения. Исследование метано-нафтенной фракции ХБА методом ХМС показало, что она представлена преимущественно неуглеводородными структурами, среди которых преобладают кислород- и серусодержащие соединения (табл. 2). Так же как для калийных отходов, в составе кислородсодержащих соединений значительную роль играют фталаты, на долю которых приходится 61-73% МНФ. Образование данных соединений также связано, по всей видимости, с преобразованием органических флотореагентов в технологических процессах.

Взаимодействие породных отвалов с атмосферными осадками приводит к образованию вторичных техногенных гидрохимических потоков, транспортирующих поллютанты в окружающие геосистемы. При взаимодействии отходов с водой происходит разрушение органо-минеральных комплексов пород, трансформация органических структур, вплоть до новообразований, увеличение геохимической подвижности и эмиссия органических поллютантов в окружающие ландшафты. Доля переходящих в водную фазу органических соединений колеблется от десятых долей до 76%. Состав и закономерности формирования выщелачиваемых комплексов определяются геохимической обстановкой, которая складывается в результате воздействия экзогенных факторов (атмосферные осадки, солнечные инсоляции, газовый режим) на конкретные породы. Экспериментально доказано, что взаимодействие отходов с водой сопровождается биодеградацией

содержащихся в них органических соединений: в составе водорастворенной органики (ВРОВ) наблюдается увеличение содержания функциональных производных углеводородов (кислород-, серу-, азотсодержащие структуры) при подчиненной роли углеводородных соединений, представленных насыщенными и ненасыщенными парафиновыми структурами и нафтенами. Неуглеводородные соединения представлены кислородсодержащими структурами (органические кислоты, спирты, простые и сложные эфиры), доля которых в составе водных вытяжек достигает 33-90%. Зафиксировано присутствие в составе ВРОВ целого спектра новых соединений, отсутствующих в исходной органике и являющихся, по-видимому, продуктами ее биохимического преобразования. Установлено, что на перевод органических соединений в миграционно-способные формы оказывают влияние содержащиеся в некоторых отходах металлы переменной валентности (хром, железо, никель, кобальт), играющие роль катализаторов данных реакций. Кроме того, отмечено влияние на эти процессы реакции сернокислого гидролиза, характерной для сульфидного типа руд.

Исследование индивидуального состава углеводородных фракций битумоидов позволило выделить ряд органических соединений, отражающих специфику добываемого сырья и технологию его обогащения, что позволяет рассматривать их в качестве своеобразных геохимических маркеров при идентификации источников органического загрязнения гидросферы в горнодобывающих районах [3].

Для отходов хромитового производства состав водорастворимых органических комплексов отражает специфику сингенетичной органики метаморфических пород: углеводородные структуры представлены алканами ряда C_9-C_{44} , неуглеводородные структуры – O-содержащими соединениями с явным

доминированием адипиновой, фталевой кислот и их эфиров, концентрации которых превышают установленные гигиенические нормативы до 2.5 раз.

При выщелачивании отходов медно-рудного производства в водную фазу переходят все характерные для них геохимические маркеры. Кроме того, наблюдается появление в составе аквабитумоидов алифатических и галогенированных УВ ряда C_7-C_{44} (до 0.1 мг/дм^3). В подотвальных и сточных водах данного производства ассортимент и количество поллютантов значительно больше: S-содержащая органика (до 6.4 мг/дм^3), фталаты (до 5.2 мг/дм^3), галогеналканы (до 4.9 мг/дм^3), спирты, оксосоединения и кислоты ряда C_3-C_{26} (до 0.8 мг/дм^3).

Сенсорные соединения отходов бокситового производства – серусодержащие соединения и полициклическая ароматика, значительная часть которой представлена N-, O-, S-содержащими структурами.

Водорастворимые комплексы отходов калийного производства обогащены битуминозными и углеводородными соединениями (НП – $0.1-2.2 \text{ мг/дм}^3$), в составе которых зафиксированы сверхнормативные концентрации алифатических галогенсодержащих структур ряда C_9-C_{18} , алифатических аминов, фталевой кислоты и ее эфиров. Содержание галогеналканов ряда C_9-C_{18} , являющихся маркерами сингенетического ОВ галопелитов, достигает 10 ПДК. Кроме того, рассолы содержат сверхнормативные количества аминов ($0.4-1.0 \text{ мг/дм}^3$), фенолов (до 0.1 мг/дм^3) и БП ($1-28 \text{ нг/дм}^3$).

При выщелачивании угольно-породных отвалов в водную фазу переходят с превышением ПДК алифатические УВ ряда $C_{12}-C_{44}$ (1.3 мг/дм^3) и O-содержащие структуры, с явным преимуществом адипинатов и фталатов (0.7 мг/дм^3). Отсутствие в водных вытяжках ароматических УВ, при их избытке в породах, позволяет предполо-

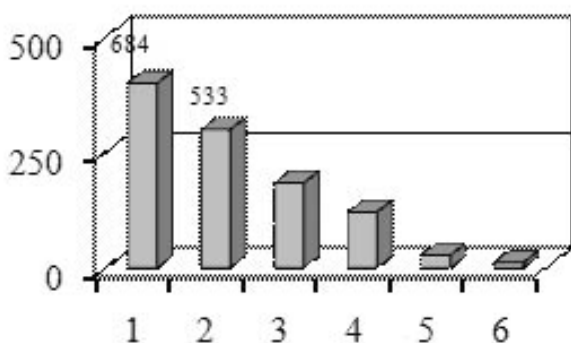
жить, что моно- и бициклическая ароматика аквабитумоидов устойчиво существует в сложноэфирной форме (адипинатной, фталатной). Подотвальные и шахтные воды, как естественные эмиссионеры поллютантов, обогащены фенолами, НП, ароматикой с содержанием $1.2-100$ ПДК. Обращает на себя внимание обилие аминов, пиридинов, индолов, хинолинов (0.2 мг/дм^3), имеющих достаточно жесткие гигиенические нормативы (ПДК аминов C_7-C_{20} – $0.04-0.1 \text{ мг/дм}^3$, алкилпиридинов – $1 \times 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$).

Доля органики, выщелачиваемой из нефтяных шламов, не превышает 22%. Однако высокая битуминозность и геохимическая активность нефтяной органики приводят к значительному загрязнению вод НП ($2-14$ ПДК), в составе которых доминируют алканы ряда $C_{12}-C_{44}$ при отсутствии ароматических УВ и рецессивном содержании нафтенных (табл. 2). Ароматика аквабитумоидов представлена продуктами реакции окисления – спиртами, эфирами, хинонами.

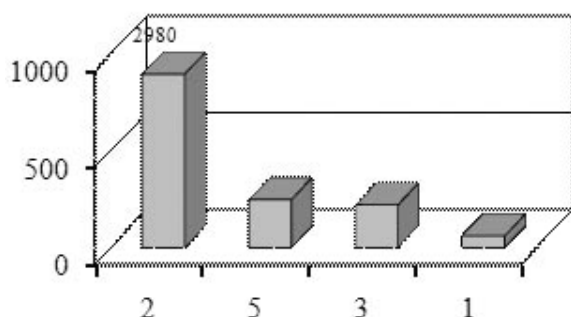
Как видно из приведенного обзора, определенная часть органических соединений, поступающих в природные геосистемы из отходов горного производства, относится к категории стойких органических загрязнителей (рисунок).

Самой представительной и распространенной группой СОЗ являются фталаты, присутствие которых установлено в составе всех исследованных отходов, достигая максимальных концентраций в отходах калийного и нефтедобывающего производств. Опасность этих соединений связана не только с их высоким содержанием в отходах, но и с высокой летучестью и растворимостью в воде, что определяет значительные масштабы их эмиссии в сопредельные среды, в частности в гидросферу. Моделирование поведения системы «отходы – вода» показало резкое возрастание содержания фталатов в составе водорастворенной органики после сниже-

фталаты



ПАУ



ния в ней доли ароматических соединений, что свидетельствует об участии ароматических бициклов в синтезе этих структур. По всей видимости, фталаты являются наиболее устойчивой формой существования бензольного кольца в гидросфере.

Присутствие полициклической ароматики (ПАУ), представленных нафталинами, антраценами, фенантренами, бензфлуоренами, пиреном, хризенами, периленами, бенз[а]пиреном и короненами, зафиксировано в отходах нефтедобывающего, бокситового, угледобывающего и калийного производств. Если в отходах добычи углеводородного сырья и бокситов они связаны с природным органическим веществом, то загрязнение отходов обогащения калийных руд, природная ароматика которых представлена преимущественно фенольными структурами, обусловлено использованием в процессе обогащения

Содержание CO₃ (мг/кг) в отходах горного производства: 1 – калийного, 2 – нефтедобывающего, 3 – угледобывающего, 4 – меднорудного, 5 – бокситового, 6 – хромитового

оксиэтилированных жирных кислот. Несмотря на достаточно широкое представительство ПАУ в отходах, особенности строения данных структур обуславливают их депонирование на минеральной матрице в виде устойчивых органо-минеральных комплексов, что снижает масштабы их эмиссии в гидросферу.

Присутствие хлорпарафинов (ХП) зафиксировано в отходах нефтедобывающего, калийного, медноколчеданного и хромитового производств. Наиболее насыщены ХП нефтяные отходы, причем значительная часть данных соединений способ-

на к эмиссии в сопредельные среды и, прежде всего, в гидросферу. Так при выщелачивании нефтеотходов в водную фазу переходит до 10% хлорпарафинов, а их концентрация в водных вытяжках достигает 0.47 мг/дм³.

Таким образом, наиболее высокой подвижностью и способностью к эмиссии в сопредельные среды (прежде всего в гидросферу) обладают фталаты и хлорированные алканы, что требует включения их в список приоритетных показателей экологического мониторинга за объектами складирования отходов горного производства.

Проведенные исследования органической составляющей отходов горного производства позволяют сделать следующие выводы:

- освоение минеральных ресурсов сопровождается выносом в природные геосистемы целого спектра органиче-

ских соединений, отличающихся высокой геохимической активностью и токсичностью;

- эмиссия поллютантов, связанная с разрушением органо-минеральных комплексов отходов, сопровождается трансформацией состава, строения и свойств органических соединений, что приводит к повышению их геохимической активности, миграционной способности, а иногда и токсичности;

- выщелачивание и переход органики в водорастворимые формы является многоэтапным процессом, сопровождаемым деструктивно-синтетическими реакциями биохимической и физико-

химической природы с образованием целого спектра новых соединений, отсутствующих в исходных комплексах.

Приведенные данные свидетельствуют, что при контроле состояния природных геосистем горнодобывающих районов должны использоваться не только интегральные показатели, характеризующие общий уровень органического загрязнения, но и индивидуальные соединения, отражающие специфику минерального сырья, технологию его переработки и характер геохимической трансформации поллютантов под влиянием внешних факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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

2. *Бачурин Б.А.* Технологическая экогеохимия горного производства // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГУ. – 2006, № 8. – С. 148-153.

3. *Бачурин Б.А., Одинцова Т.А.* Органические поллютанты в отходах горнопромышленного производства // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов. Выпуск 7. - М: ГЕОС, 2005. – С. 76-81.

4. *Майстренко В.Н. Клюев Н.А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2004. – 323 с. **ГИАБ**

Коротко об авторах

Бачурин Б.А. – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Горного института УрО РАН, arc@mi-perm.ru

Одинцова Т.А. – научный сотрудник Горного института УрО РАН, arc@mi-perm.ru

