

Выделение при протекании рассмотренных выше биогеохимических процессов в пиритсодержащих горных породах элементарной серы и серной кислоты предопределяет целый ряд опасных и вредных проявлений в них.

Как уже отмечалось, самовозгорание горной породы обусловлено самовоспламенением на воздухе паров элементарной серы, беспламенное выгорание ее — окислением углефицированного вещества концентрированной серной кислотой.

Высокая реакционная способность серы проявляется при температуре более 200°C в связи с наличием малоатомных молекул, поэтому углерод углефицированного вещества и продукты термической деструкции его эффективно взаимодействующей с ней.

По данным наших исследований, из очагов горения угля на аварийном складе и породы в отвале при температуре около 300°C выделяются одновременно SO_2 , H_2S , CS_2 , COS .

Взаимодействие концентрированной серной кислоты и серного ангидрида с водой сопровождается выделением большого количества теплоты, что может быть причиной интенсивного парообразования и создания в межкусковом пространстве отвала избыточного давления пара, энергии которого может быть достаточно для выброса породы.

Опасные и вредные проявления, обусловленные окислительным выщелачиванием пирита в горных породах, рассмотрены в монографии [2].

Таким образом, разработанная нами биогеохимическая модель протекания в пиритсодержащих горных породах экзотермических процессов позволяет объяснить причины их самонагрева и возгорания, прогнозировать опасные и вредные проявления в них.

Библиографический список

1. Зборщик М.П., Осокин В.В. Предотвращение самовозгорания горных пород. — Киев: Техника, 1990. — 176 с.
2. Зборщик М.П., Осокин В.В. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений. — Донецк, ДонГТУ, 1996. — 178 с.

© Зборщик М.П., Осокин В.В., 2004

УДК 549.07+669.054.79

Докт. геол.-мин. наук КОМОВ И.Л. (Институт Геохимии окружающей среды)

ТЕХНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Техногенные месторождения минерального сырья — это скопления минеральных образований, горных масс, жидкостей и смесей, содержащих полезные компоненты, являющиеся отходами горнодобывающих и обогатительных производств, находящиеся в отвалах, терриконах [1]. Суммарное содержание полезных компонентов, которые накопились в техногенных месторождениях за 20–30 лет, сопоставимо, а иногда и превышает их количество в ежегодно добываемых рудах. Особенности техногенных месторождений: 1) расположение в промышленно развитых районах; 2) месторождения находятся на поверхности, и материал в них преимущественно раздроблен; 3) количество искусственных минеральных форм, которые образуются в техногенных месторождениях, превышает 30000. Среди задач фундаментальной геохимии техногенных месторождений, по нашему мнению, глав-

ная — выяснение движущих сил, определяющих траектории самоорганизации материи на наноуровне. Общие закономерности возникновения и распределения рудных концентраций в техногенных месторождениях могут быть оптимальным образом истолкованы с позиций синергетики — науки, изучающей особенности самоорганизации, т.е. явлений спонтанного возникновения пространственных, временных, пространственно-временных неоднородностей в изначально однородных средах [2–4]. Объяснение особенностей поведения элементов в конкретных геохимических условиях требует учета энергии, энтальпий, объемов смешения, активности компонентов и их зависимости от температурных условий. Эти данные позволяют определять пределы устойчивости многокомпонентных твердых растворов в природных системах, предсказания поведения в разных химических процессах. Отвалы пород, как источник руд, характеризуются неравномерным, дискретным распределением. Они могут рассматриваться в качестве целостных самоорганизующихся систем. Каждое техногенное месторождение выделяется характерной только для него геохимической спецификой, индивидуальностью. Метастабильное состояние реализуется в природе почти так же часто, как и стабильное, однако в нем нет истинной устойчивости, как внутренней, так и во взаимодействии с окружающей средой. В открытой системе, находящейся в неравновесных условиях, возможна самоорганизация — образование упорядоченных структур. Формирование техногенных месторождений становится возможным при сочетании целого ряда благоприятных факторов. В этом проявляется в определенной мере синергизм таких смешанных систем, когда каждый из отдельных факторов не может привести к ожидаемому результату без воздействия других факторов [3,4].

Перспективными по содержанию и запасам полезных компонентов по сравнению с месторождениями-отвалами горнодобывающих предприятий являются хвосты обогащения руд. Хвосты — это отходы обогащения полезных ископаемых, в которых содержание ценного компонента естественно ниже, чем в исходном сырье, поскольку в них преобладают частицы пустой породы. Состав частиц и их плотность зависят от минерального состава пород, вмещающих полезное ископаемое. Отходы обогащения более удобны для утилизации, чем отвалы (более однородны, представляют собой фракционированный материал). Твердая фаза хвостовой пульпы представлена смесью минеральных частиц разного размера — от 3 мм до долей микрона, а также наличием нанофаз, размеры которых составляют 100, иногда 120 нм. Наночастицы могут формироваться в горных породах техногенных месторождений при распаде твердых растворов в минералах, при субмикронном двойниковании некоторых кристаллов, при фазовых переходах из жидкого или газообразного состояния в твердое, при физико-химических процессах выветривания [5]. Концентрация наночастиц в зоне техногенных месторождений различна, и даже в одном конкретном месте изменяется во времени. Наночастицы сульфидных минералов — элементарной серы, барита, ангидрита — переносятся на большие расстояния. При процессах химического выветривания образуются аморфный кремнезем, водные алюмосиликаты (аллофан), алюмосиликатные глины (галлуазит), оксиды (магнетит, гематит), гидроксиды (гетит) [5]. При преобразовании терриконов минеральные ассоциации стекловатых и раскристаллизованных фаз поликомпонентного состава находятся в метастабильном состоянии, образуются породы с примесью благородных металлов (золото, серебро, платина). Это осуществляется при самоорганизации наночастиц. В процессе эволюции отвалы и терриконы преобразуются во вторичные месторождения. Установлено субмикронное состояние разнообразных минералов (редкие земли, Cr, Ni, Fe, W, Nb и другие), представленные в самородной, сульфидной и оксидной

формах. Наночастицы являются зародышами для образования крупных минеральных образований [5]. В наночастицах действуют межмолекулярные взаимодействия, лишаящие молекулы индивидуальности; свойства и поведение молекул в ансамблях другие, чем у индивидуальных молекул.

Главная, фундаментальная проблема наногеохимии — размерные эффекты. Размерные эффекты в минералах разнообразны и неожиданны. При нанореакциях изменяется молекулярная динамика реагентов, механизмы и скорости химических превращений, локальные заряды и их распределение, энергии ионизации и сродство к электрону и реакционная способность. Появляются новые реакции, обнаруживаются геохимические аномалии. Область наногеохимии будет бурно развиваться. При этом будет использоваться опыт работ в области химии в частности нанокластеры, которые разделяются на нейтральные (атомные и молекулярные) и заряженные (ионные и ионно-молекулярные). Они отмечены в каналах цеолитов, на твердых поверхностях, в твердых матрицах и т.д. Кластеры — сравнительно новые объекты геохимии. Огромна их роль в процессах конденсации, испарения, кристаллизации; они являются предшественниками новой фазы. Однако наибольший интерес связан с химией этих частиц, их реакционной способностью, каталитическими свойствами. Новая тенденция в кластерной химии — исследование взаимодействия кластеров с твердым телом как функции энергии кластера. Распространенность и значимость кластеров может оказаться даже больше, чем представляется сейчас.

Развитие производительных сил в условиях научно-технического прогресса неизбежно сопровождается вовлечением в общественное производство все новых и новых видов минерального сырья. Актуально вовлечение в переработку некондиционного по золоту сырья; рентабельная переработка золотосодержащих пиритов и кварцитов с получением дополнительно до товарного золота; разработка технологии глубокого извлечения золота из низкокачественного рудного сырья, содержащего тонкодисперсное золото, и создание на этой основе технологического модуля [6]. Расширение сырьевой базы хрома и марганца возможно за счет вовлечения в переработку промпродуктов и отходов профильных производств с экономией капитальных вложений. Создание совмещаемых технологических модулей и мини-производств на их основе обеспечивает: расширение производства хрома, и получение марганцевой продукции, сокращение энергозатрат, рекультивацию земельных угодий, занятых отвалами. Весьма перспективна разработка комбинированных технологических схем переработки техногенного сырья, в том числе отходов монохромитного и твердосплавного производств, создание технологических модулей для извлечения хрома и марганца [6]. Вовлечение в переработку заполненных техногенных месторождений и повышение вместимости действующих хвостохранилищ сокращает затраты на выемку и транспортировку хвостов в 2 раза.

Техногенные месторождения платинометального сырья выявлены при изучении платиноносности отвалов хвостохранилищ, образовавшихся при переработке сульфидных МПГ — медно-никелевых руд месторождений Норильск-1 и Талнахского [7]. Средний химический состав различных отвальных продуктов по пробам с поверхности и трем скважинам показал преобладание среди МПГ палладия и платины и относительно высокие содержания Rh до 0,15 г/т [7]. Большая часть опробованных отвалов содержит Pt и Pd в сумме 1–3 г/т [7]. Значительные потери МПГ связаны с недостатками технологической цепочки Норильского ГОКа и составляют (в %): Pt — 7–20, Pd — 4–15, Rh — 7–40, Ir — 11–40, Ru — 14–79, Os — 14–70. Обогачительные операции ведут к существенному сокращению рудной массы: из 100 т смеси разных руд выдается 20 т никелевого, 11 — медного, 18 — пирротинового

вого концентратов и 51 т отвальных хвостов (т.е. более 50% рудной массы). Ориентировочные ресурсы рассмотренного техногенного месторождения составляют более 300 т, а в целом техногенных месторождений Норильского района — 500 т [7].

Сравнение состава приотвальных вод с исходными рудами показывает, что содержание главных элементов в них (сера, железо, медь) соизмеримо со средним содержанием в рудах, а для цинка и кадмия — уровень концентрации в водах даже немного выше. Приотвальные вода представляют собой «жидкие руды», которые можно рассматривать как попутное поликомпонентное минеральное сырье с металлами, находящимися в технологически оптимальной форме сульфатных рассолов [6]. Необходимо иметь в виду вовлечение в промышленный оборот техногенных источников сырья с ионно-сорбированной формой полезного компонента, а также продукты переработки вязких нефтей и битумов с ванадием. Существует необходимость проведения тщательного и более разумного складирования, а возможно, и вывоза неиспользуемых, промышленно невыгодных отходов, так как огромные количества складированных руд и увеличение их контакта с агентами выветривания приводят к активным техногенным процессам и выносу экологически опасных элементов в атмосферу и гидросферу.

Изучение техногенного минералообразования имеет особое значение в решении задач охраны окружающей среды на территориях горно-промышленных комплексов. Техногенная минерализация является бесспорным индикатором многих процессов, наносящих ущерб не только окружающей среде (повышенная концентрация токсичных веществ в водах, засоленность грунтов, присутствие в строениях и конструкциях минерализованных растворов, интенсивная коррозия металлов и пр.), но и здоровью людей, живущих в рудных районах.

Рациональное использование минеральных ресурсов техногенных месторождений определяется следующими основными аспектами: ресурсным, экономическим, технологическим, экологическим, национальной безопасностью. Большие резервы повышения инвестиционной привлекательности техногенных месторождений связаны с совершенствованием технологических аспектов добычи, обогащения и передела руд. Среди разрабатываемых прогрессивных технологий добычи следует особо отметить открытое выщелачивание, потенциально пригодное для Re, Sc и TR, а также скважинную гидродобычу. Разработаны новые приемы обогащения, позволяющие повысить извлечение редких металлов на 5–7% (до 20%). К ним относятся рентгенорадиометрическая сортировка, сухая магнитная сепарация, селективная флотация с элементами аэрофлокуляции и др. Перспективны новые методы химико-металлургической переработки руд, приемы попутного извлечения редких металлов из различных видов сырья — бокситов, отходов переработки вольфрамовых и титановых руд, новые методы облагораживания цветных камней. При использовании энергетических воздействий (энергии ускоренных электронов, магнитно-импульсной обработки и т.д.), появляется возможность вовлечения в производство металлов со сверхтонкой минерализацией.

В Украине имеются все предпосылки по созданию высоколиквидных на мировом рынке видов техногенного сырья. Перспективные в Украине глубокозалегающие рассолы (Li, Sr), углисто-кремнистые сланцы (V, а также Mo, Au, Ag, МПГ, Re), золы углей (Ga, TRY, Sc, Bi и др., а также Au, Ag, МПГ), отвалы и хвосты разработки урановых месторождений (Sc, Bi и др.). Из рапы озер, усыхающих морских заливов, межкристальной рапы соляных толщ, глубокозалегающих подземных рассолов и самоизливающихся вод минеральных источников, а также непосредственно из морской воды также извлекают редкие элементы. Нахождение полезных компонен-

тов в готовой для извлечения форме ставят этот генетический тип природного сырья в число наиболее перспективных.

Украина богата многими разновидностями цветных камней. Однако ценное и высококачественное природное сырье встречается редко. В отвалах имеются некондиционные и низкосортные разновидности цветных камней с блеклой окраской и слабым блеском. При этом они теряют не только ювелирную, но и коммерческую ценность. Различные виды облагораживания позволяют повышать ювелирные качества минералов, а также вовлекать в сферу промышленного использования низкосортные разновидности камнесамоцветного сырья. Невысокие затраты и высокая производительность методов облагораживания позволяют добиться значительной эффективности при производстве и реализации цветных камней на внешнем рынке.

Рассматриваются два аспекта этой проблемы:

1. Непосредственное использование имеющихся разработок по облагораживанию с вовлечением в сферу производства низкосортного материала в настоящее время.

2. Совершенствование методов облагораживания, разработка новых методик и использование новых типов цветных камней.

Разработаны, апробированы в Украине и защищены авторскими свидетельствами (И.Л.Комов, А.Н.Платонов, А.Н.Таращан) методы облагораживания топазов, бериллов, ониксов, опалов, скрытокристаллических разновидностей минеральных форм кремнезема (агаты, халцедоны, кремни), янтаря. Это позволяет организовывать предприятие по облагораживанию названных разновидностей цветных камней в г.Киеве. Эти работы могут осуществляться на базе уже имеющегося оборудования. Имеются методические разработки по облагораживанию топазов оранжевой и коричнево-красной окраски с получением устойчивой голубой окраски. Голубые топазы пользуются большой популярностью в ювелирной промышленности и имеют более высокую коммерческую ценность. Установлено, что при облучении топазов в канале атомного реактора при сочетании потока быстрых нейтронов и сопутствующего гамма-облучения с применением фильтров для тепловых нейтронов в коричневых топазах генерируется голубая окраска.

Голубая окраска в топазах могут быть получена также при электронном облучении топазов. Кроме того, можно комбинировать методы. Топаз сначала облучают высокоэнергетическими нейтронами, что способствует появлению окраски, затем образцы подвергают электронной бомбардировке, в результате чего появляется особо привлекательная голубая окраска. Супернебесная голубая окраска может быть получена в результате отжига облученных образцов в течение нескольких часов. После этих этапов облагораживания топаз имеет более высокие коммерческие характеристики и его стоимости увеличиваются в 20 раз.

В Украине на Волынском месторождении преобладают бериллы со слабой желтой и зеленой окраской. Имеются разработки по улучшению ювелирных особенностей бериллов, с получением аквамаринов. Аквамарины получают путем отжига в автоклавах, при температуре растворов до 220°C. Коммерческая ценность бериллов увеличивается, появляются разновидности с голубой окраской.

По сравнению с неокрашенным и дымчатым кварцем цитрин встречается редко. Применяется метод гамма-облучения для получения цитриновой окраски из первично бесцветных или при термическом отжиге морионов Волынского месторождения. Перспективно облагораживание корундов, обработка сапфиров нагреванием и при помощи лазерного облучения. Улучшается чистота камня, генерируются прекрасная голубая окраска. Для отжига (1800°C) отбирают серо-голубые «шелковис-

тые» сапфиры. В использовании этих методик интерес проявляют фирмы Бельгии и Австралии. Проведена высокодозная имплантация ионов железа в кристаллическую структуру бесцветного природного кварца. Термическая обработка имплантированных образцов приводит к появлению у кварца оранжевой окраски. Экспериментальное изучение облученных образцов позволило связать появление оранжевой окраски с ультрадисперсной фазой гематита в приповерхностном слое кварцевой матрицы.

Предложено использовать метод ионно-лучевой обработки минералов с целью модификации их структурных и физических свойств. Методика ионной имплантации позволяет с прецизионной точностью внедрять дозированное количество примеси в приповерхностный слой любой твердотельной матрицы. При этом высокие дозы облучения приводят зачастую к структурной аморфизации приповерхностных слоев субстрата, в связи с чем для раскристаллизации структуры и разгона внедренной примеси по объему предполагается последующая постимплантационная термическая обработка.

Осуществлено облагораживание несортных разновидностей нефрита (Кривой Рог) при помощи электронного облучения с получение из бледных (болотных окрасок) нефрита с черной окраской.

В Украине выявлены месторождения мраморного оникса в Приднестровье (Днестровское) и Хмельницкой области. Обычно встречаются слабо окрашенные ониксы с бледной и неконтрастной окраской. Разработан способ обработки ониксов с целью использования их в камнерезной промышленности. Метод отличается тем, что с целью обеспечения устойчивой, контрастной коричневой окраски, бесцветные ониксы подвергаются гамма-облучению. В ониксах генерируется коричневая окраска, отчетливо проявляется зональность, секториальность. Усиливается контрастность окраски. Окраска весьма устойчива.

Разработаны и могут широко применяться методы облагораживания агатов, сердоликов, халцедонов и кремней за счет химической обработки растворами, содержащими хром, железо, кобальт и последующего отжига. Получены положительные результаты по облагораживанию халцедонов Крыма и агатов Ровенской области. Получены уникальные хризопразы из черно-белого агата. Способы предусматривают обработку камней химическими реагентами с последующей термообработкой при относительно высоких температурах (350°C). Сущность технологического процесса состоит в насыщении готовых полированных изделий из светлых разновидностей агатов кремнекислым раствором двуххромовокислого калия с последующим отжигом. В этих условиях хром из шестивалентного состояния переходит в двухвалентное с образованием окиси хрома черного цвета, устойчивой к действию воды, спирта, щелочам. Агаты окрашиваются неравномерно с неоднородной текстурой и составом.

Для окрашивания агата и халцедона в сине-фиолетовый цвет используют концентрированные растворы солей азотнокислого и хлористого кобальта и гидроксида аммония. Предложены способы обработки янтаря в парах аргона с получением привлекательной окраски, а также методы прессования крошки и отходов янтаря. Облагораживание бирюзы можно осуществлять с использованием различных красителей и парафинирования; эффективно пропитывание мелоподобной бирюзы коллоидным кремнеземом, а пористой — силикатом натрия. Пористые или слабо окрашенные разновидности бирюзы измельчают до мелких кусочков (порошка), добавляют искусственное вещество и прессуют под высоким давлением.

Приведенные данные свидетельствуют о перспективности и актуальности работ, связанных с облагораживанием минералов.

Относительно небольшие затраты позволяют обеспечить высокую эффективность внедрения методов облагораживания цветных камней в Украине. Предлагаемые мероприятия по развитию методов облагораживания минералов позволят в короткие сроки увеличить ресурсы ювелирного и камнерезного сырья в Украине, получить валютные поступления, повысить комплексность освоения месторождений и создать эффективные продукты для экспорта.

Интенсивная добыча широкого спектра полезных ископаемых в странах бывшего Советского Союза, в сочетании с реально существовавшим в то время уровнем технологии, приводило к тому, что значительное количество (до 40%) полезных компонентов уходило в отвалы, являющихся, по сути, крупномасштабными техногенными месторождениями. Эти отвалы, состоящие из вскрытых и активированных природных соединений, представляют весьма значительную экологическую проблему, и вместе с тем, при достигнутом уровне технологии могут служить сырьем для реализации высокорентабельных и весьма социально значимых проектов. Сегодня по объему и содержанию полезных компонентов техногенные месторождения можно приравнять к месторождениям природных ископаемых. Расположение этих отходов вблизи металлургических производств, а также то, что не требуется огромных затрат на их освоение — факторы положительные. Анализ данных явлений позволили сформулировать научную задачу, решение которой возможно по двум направлениям: с одной стороны, переработка и утилизация отходов, и использование их в виде относительно дешевого металлургического сырья даст значительное снижение затрат на шихту, повысит качество и конкурентоспособность, а главное — снизит себестоимость готовой продукции. С другой стороны, очистка целых регионов, где скопились огромные техногенные месторождения отходов, а также утилизация текущих накоплений отходов от вышеперечисленных производств, в итоге — решение экологической проблемы.

Библиографический список

1. Коняев В.П., Крючкова Л.А., Туманова Е.С. Техногенное минеральное сырье России и направление его использования // Инф. сб. М., 1994. — Вып.1 — С. 2–20.
2. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Пер. с англ. / Под ред. В.Ф.Пастушенко. — М.: Мир, 1990. — 320 с.
3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. Пер. с англ. / Под ред. Ю.А.Чизмаджаева. — М.: Наука, 1979. — 220 с.
4. Пригожин И. От существующего к возникающему. Пер. с англ. / Под ред. Ю.Л.Климонтовича. — М.: Наука, 1985. — 217 с.
5. Богатиков О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник Российской Академии наук, 2003. — Т. 73. — №5. — С. 426–434.
6. Чантурия В.А., Корякин Б.М. // Проблемы геотехнологии и недроведения: (Мельниковские чтения): Докл. междунар. конфер. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — Т.3. — С. 26–34.
7. Додин Д.А., Изюитко В.М., Говоров Л.К. Техногенные месторождения платинометалльного сырья Норильского региона. Платина России // Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. — М., АО Геоинформмарк, 1994. — С. 128–139.

© Комов И.Л., 2004