

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА МАНГАНОВИ ТЕХНОЛОГИЧНИ ОТПАДЪЦИ

Маргарита Василева, Иван Нишков, Ирена Григорова, Божидар Денев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; marvas@mgu.bg; iniskov@gmail.com

РЕЗЮМЕ. През продължителния период на експлоатация на мангановорудно находище в Босна и Херцеговина, са натрупани значителни количества технологични отпадъци, получени при преработката на манганова руда. В настоящата работа се привеждат данни от извършените зърнометрични, химични и минераложки изследвания на технологичните отпадъци от дейността на различните инсталации на обогатителната фабрика, с цел изясняване възможностите за тяхното оползотворяване, като потенциална суровина за производството на манганов концентрат. Получените резултати могат да бъдат използвани при разработването на технология за производство на манганов концентрат от стари отпадни продукти.

ON THE POSSIBILITY OF UTILIZATION OF TECHNOLOGICAL MANGANESE WASTE

Margarita Vassileva, Ivan Nishkov, Irena Grigорова, Bojidar Denev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; marvas@mgu.bg; iniskov@gmail.com

ABSTRACT. During the long period of exploitation of manganese ore deposit in Federation Bosnia and Herzegovina are accumulated considerable quantities technological waste from mineral processing. Granulometric, chemical and mineralogical analyses of the technological waste from different installation on the dressing plant has been performed. This study has purpose to explain the opportunities for manganese waste utilization as potential material for production of manganese concentrate. The obtained data could be using for development of technology for manganese concentrate production from technological waste.

Въведение

През продължителния период на експлоатация на мангановорудно находище в Босна и Херцеговина, са депонирани значителни количества технологични отпадъци, получени при преработката на манганова руда. Мангановорудното находище е от стратиформен (SEDEX) тип и е локализирано сред среднотриаски, вулканогенно-седиментни наслаги (Palinkaš et al., 2008). Рудните тела имат лещовидна форма, и се проследяват с туфити и глинести седименти. Рудните минерали са представени главно от пиролузит, "псиломелан", манганит, хематит, гьотит, браунит, пирит и марказит (Palinkaš et al., 2008). Промислен добив на манганова руда от находището е извършван от 1959 г.

Добиваната руда е била подлагана на промивно обогатяване, като годишното производство на манганов концентрат със съдържание на Mn 35.0% за периода 1959-1973 г. е било от порядъка на 15000-20000 t. През 1973 г. е изградена фабрика за обогатяване чрез промиване на добиваната руда, с производителност 30000 t годишно манганов концентрат, като са направени и спомагателни обекти – отпадъкохранилище и езеро за технологична вода. Този обект, наречен "Стара сепарация" е бил в експлоатация до 1990 г.

През 1981 г. е започнало изграждането на нова обогатителна фабрика, т.нар. "Италианска инсталация", която включва промиване, класиране, обогатяване на промития и класиран продукт в тежка среда, обезводняване и пречистване на отпадъчните води. Инсталацията е била в експлоатация до 1993 година. В настоящия момент, в обогатителната фабрика се извършва реконструкция на технологичната линия за промиване и класиране на мангановата руда. Проучват се възможностите за обогатяване на промитата руда чрез гравитационни методи, с оглед последващо производство на манганов концентрат.

Значителни количества манганови технологични отпадъци са натрупани при дейността на различните инсталации на обогатителната фабрика. Обект на настоящата работа са извършените зърнометрични, химични и минераложки изследвания на технологичните отпадъци, депонирани в отпадъкохранилището на обогатителната фабрика, с цел изясняване възможностите за тяхното оползотворяване, като потенциална суровина за производството на манганов концентрат. Получените резултати могат да бъдат използвани при разработването на технология за производство на манганов концентрат от стари отпадни продукти.

Материал и методика

Изследвани са представителни проби от технологични отпадъци, натрупани през различните периоди на експлоатация на "Стара сепарация" (1973-1980 г.; 1980-1990 г.) и "Италианска инсталация" (1981-1993 г.), подбрани от отпадъкохранилището на обогатителната фабрика. За изучаване на отпадните продукти, са проведени зърнометрични и химични анализи и минераложки изследвания на съответните фракции. Зърнометричният анализ е извършен по комбинирана методика за мокър и сух ситов анализ, като са използвани сита с размер: 0.1 mm; 0.25 mm; 0.4 mm; 1.6 mm; 6 mm и 13 mm. Първоначално чрез мокър ситов анализ е отделена фракцията "-0.4 mm". Фракциите "-1.6+0.4 mm", "-6+1.6 mm", "-13+6 mm" и "+13 mm" са получени чрез сух ситов анализ. При използването на сита 0.1 mm и 0.25 mm е приложена методика за мокър ситов анализ. Извършени са химични анализи, за определяне химичния състав на получените фракции и съдържанието на манган в тях. Химичните изследвания са направени с помощта на AES-ICP анализ, в ЦНИЛ "Геохимия", МГУ "Св. Иван Рилски".

За изучаване минералния състав на технологичните отпадъци, са проведени минералграфски изследвания в отразена светлина под микроскоп на 9 броя слоеви в епоксидна смола полирани препарати – брикети. Препаратите са изготвени от отпадъци от "Стара сепарация" (1980-1990 г. и 1973-1980 г.) и от отпадък от "Италианска инсталация", съответно от фракции +0.25 mm, -0.25+0.1 mm и -0.1 mm (проби В 2.1; В 2.2; В 2.3; В 3.1; В 3.2; В 3.3; В 9.1; В 9.2; В 9.3). Рудната микроскопия е извършена с поляризационни микроскопи ПОЛАМ-311 и NU-2. Проведени са дифрактометрични рентгенови анализи, за диагностика на минералните фази, присъстващи в отпадъците. Регистрирани са 3 броя дифрактограми на отпадъци от "Стара сепарация" и "Италианска инсталация" – проби В 2.1; В 3.1 и В 9.1 (фракции "+0.25 mm"). Рентгеноструктурните анализи са направени с помощта на дифрактометър TUR-M62, CuK α лъчение, Ni филтър, в Националния музей "Земята и хората". Извършени са единични количествени рентгено-спектрални микроанализи, за изучаване химизма на отделни минерали, с помощта на сканиращ електронен микроскоп JEOL-JSM 35-CF с микроанализатор Ttacor Northern TN 2000, в Евротест-Контрол, АД.

Резултати от изследванията

Зърнометрични и химични анализи

Резултатите от извършените зърнометрични и химични анализи на представителни проби от технологични отпадъци, депонирани при дейността на обогатителната фабрика през различни периоди, са представени в табл. 1. Получените данни показват, че съдържанието на манган в почти всички отпадъци е високо. Вероятно процесът на дезинтеграция в "Стара сепарация" и "Италианска инсталация" не е бил достатъчно ефективен в продължение на експлоатационния период, което е довело до значителни загуби на мангансъдържащи фази и съответно на метал в технологичните отпадъци. През различните експлоатационни периоди (1973-1980 г. и 1980-1990 г.) "Стара сепарация" е работила с една и съща ефективност на разделяне, поради което добивите на

класите "+0.25 mm", "-0.25+0.1 mm" и "-0.1 mm", както и съдържанията на манган в тези три фракции на отпадъците от двата периода, показват много близки стойности (табл. 1).

При сравняване на химичния състав на технологичните отпадъци от "Стара сепарация" и "Италианска инсталация" се вижда, че отпадъците имат сравнително близки съдържания на манган. Съществени различия се установяват обаче, при съпоставката на добива за отделните фракции. Добивът на класа "+0.25 mm" в отпадъка от "Италианска инсталация" е 62.91%, докато добивът на същата класа в отпадъците от "Стара сепарация" е 10.42-10.74%. Фината фракция "-0.1 mm" в отпадъка от "Италианска инсталация" е 25.60%, а в този от "Стара сепарация" е над два пъти повече (55.30 - 58.48%). Получените данни показват, че със "Стара сепарация" в миналото е получаван по-чист концентрат, т.е. концентрат с по-високо съдържание на манган, в сравнение с "Италианската инсталация", в резултат на по-дългото време на промиване и по-ефективното разделяне на мангановите фази от глинестите минерали, присъстващи в рудата. Анализът на резултатите от проведените зърнометрични и химични изследвания (табл. 1) показва, че технологичните отпадъци от "Стара сепарация" (1980-1990 г. и 1973-1980 г.), както и тези от "Италианската инсталация", след отстраняването на фината фракция "-0.1 mm", имат сравнително високи съдържания на манган – съответно: 30.19-33.03%; 33.36-34.85% и 27.9-28.86% и представляват интерес, като потенциална суровина, от която с прилагането на подходяща технология е възможен добив на манганов концентрат. Повишени съдържания на манган (27.55-31.99%) се установяват и в ръчния отпадък от "Стара сепарация", след отделянето на най-едрата "+13 mm" и най-фината "-0.1 mm" фракции.

Рентгеноструктурни анализи

Данните от проведените дифрактометрични рентгеноструктурни анализи на 3 броя проби – фракция "+0.25 mm" от технологични отпадъци от "Стара сепарация" (1980-1990 г. и 1973-1980 г.) и от "Италианската инсталация" (обр. В 2.1, В 3.1 и В 9.1) показват, че изследваните отпадъци имат сходен минерален състав. В анализираниите 3 проби от отпадни продукти, мангановорудните фази са представени предимно от криptomелан, рентгеноаморфни Mn хидроксида ("вад"), романешит, бирнесит и тодорokit? Не се изключва възможността за присъствие и на вернадит. Терминът "вад" се използва като название за макроскопски землести или прашести, нехомогенни, финодисперсни до рентгеноаморфни Mn хидроксида (Костов, 1993; Post, 1999). В регистрираните дифрактограми се наблюдават уширени рефлексии при около 7.2-7.3 Å, 2.44-2.45 Å и около 1.410 Å, които според литературните източници са с диагностично значение за филоманганата бирнесит (Brown et al., 1971; Frenzel, 1980). Последните два рефлекса са характерни и за мангановорудния минерал вернадит – природен аналог на синтетичната фаза δ -MnO $_2$, разглеждан от някои изследователи като дефектна, структурно неопределена разновидност на бирнесит (Post, 1999; Grangeon et al., 2008).

Таблица 1

Зърнометрични и химични анализи на манганови технологични отпадъци

Класа (mm) Обр.№	Добив (%)	"Стара сепарация" от 1980-1990 г.	
		Компоненти (%)	
+0.25 Обр. В 2.1	10.42	Al ₂ O ₃ - 7.28; BaO - 0.13; CaO - 1.51; Fe ₂ O ₃ - 8.96; K ₂ O - 2.64; MgO - 1.75; MnO - 38.94; Mn - 30.19; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.31; P - 0.04; SO ₃ - 0.72; SiO ₂ - 26.38; TiO ₂ - 0.25; З.Н. - 11.73; Влага - 3.29	
-0.25+0.1 Обр. В 2.2	34.28	Al ₂ O ₃ - 7.54; BaO - 0.18; CaO - 1.54; Fe ₂ O ₃ - 8.89; K ₂ O - 2.38; MgO - 1.33; MnO - 42.96; Mn - 33.03; Na ₂ O - 0.05; P ₂ O ₅ - 0.27; P - 0.12; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 21.38; TiO ₂ - 0.21; З.Н. - 12.52; Влага - 3.14	
-0.1 Обр. В 2.3	55.30	Al ₂ O ₃ - 8.41; BaO - 0.12; CaO - 1.66; Fe ₂ O ₃ - 9.25; K ₂ O - 2.43; MgO - 1.65; MnO - 30.98; Mn - 24.02; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.23; P - 0.1; SO ₃ - 0.57; SiO ₂ - 34.04; TiO ₂ - 0.32; З.Н. - 9.76; Влага - 2.2	
Всичко	100.00	Al ₂ O ₃ - 7.99; BaO - 0.14; CaO - 1.60; Fe ₂ O ₃ - 9.10; K ₂ O - 2.44; MgO - 1.56; MnO - 35.92; Mn - 27.75; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.25; P - 0.1; SO ₃ - 0.52; SiO ₂ - 28.90; TiO ₂ - 0.28; З.Н. - 10.91; Влага - 2.65	
		Mn в класа "+0.1 mm" - 32.57 %	
"Стара сепарация" от 1973-1980 г.			
		Компоненти (%)	
+0.25 Обр. В 3.1	10.74	Al ₂ O ₃ - 7.39; BaO - 0.14; CaO - 1.35; Fe ₂ O ₃ - 7.87; K ₂ O - 2.49; MgO - 1.54; MnO - 43.03; Mn - 33.36; Na ₂ O - 0.05; P ₂ O ₅ - 0.21; P - 0.09; SO ₃ - 0.67; SiO ₂ - 22.54; TiO ₂ - 0.22; З.Н. - 12.43; Влага - 3.99	
-0.25+0.1 Обр. В 3.2	30.08	Al ₂ O ₃ - 6.93; BaO - 0.19; CaO - 1.46; Fe ₂ O ₃ - 8.39; K ₂ O - 2.06; MgO - 1.12; MnO - 44.96; Mn - 34.85; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.26; P - 0.11; SO ₃ - 0.52; SiO ₂ - 22.51; TiO ₂ - 0.19; З.Н. - 12.35; Влага - 3.53	
-0.1 Обр. В 3.3	58.48	Al ₂ O ₃ - 9.32; BaO - 0.11; CaO - 1.27; Fe ₂ O ₃ - 9.88; K ₂ O - 2.56; MgO - 1.72; MnO - 26.47; Mn - 20.52; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.26; P - 0.11; SO ₃ < 0.03; SiO ₂ - 39.89; TiO ₂ - 0.4; З.Н. - 8.91; Влага - 2.71	
Всичко	100.00	Al ₂ O ₃ - 8.33; BaO - 0.14; CaO - 1.33; Fe ₂ O ₃ - 9.15; K ₂ O - 2.38; MgO - 1.51; MnO - 33.62; Mn - 26.07; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.25; P - 0.11; SO ₃ - 0.25; SiO ₂ - 32.52; TiO ₂ - 0.31; З.Н. - 10.26; Влага - 3.08	
		Mn в класа "+0.1 mm" - 34.5 %	
"Италианска инсталация"			
		Компоненти (%)	
+0.25 Обр. В 9.1	62.91	Al ₂ O ₃ - 7.68; BaO - 0.18; CaO - 1.13; Fe ₂ O ₃ - 8.49; K ₂ O - 2.83; MgO - 1.54; MnO - 37.23; Mn - 28.86; Na ₂ O - 0.27; P ₂ O ₅ - 0.22; P - 0.1; SO ₃ - 0.47; SiO ₂ - 28.86; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 10.96; Влага - 2.63	
-0.25+0.1 Обр. В 9.2	11.49	Al ₂ O ₃ - 6.98; BaO - 0.2; CaO - 1.17; Fe ₂ O ₃ - 9.64; K ₂ O - 2.56; MgO - 1.41; MnO - 35.99; Mn - 27.9; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.28; P - 0.12; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 29.96; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 10.78; Влага - 2.98	
-0.1 Обр. В 9.3	25.60	Al ₂ O ₃ - 9.09; BaO - 0.11; CaO - 1.08; Fe ₂ O ₃ - 9.56; K ₂ O - 2.72; MgO - 1.75; MnO - 20.98; Mn - 16.26; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.24; P - 0.1; SO ₃ - 0.19; SiO ₂ - 44.08; TiO ₂ - 0.39; З.Н. - 9.29; Влага - 3.64	
Всичко	100.00	Al ₂ O ₃ - 7.96; BaO - 0.16; CaO - 1.12; Fe ₂ O ₃ - 8.90; K ₂ O - 2.77; MgO - 1.58; MnO - 32.93; Mn - 25.52; Na ₂ O - 0.19; P ₂ O ₅ - 0.23; P - 0.1; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 32.88; TiO ₂ - 0.28; З.Н. - 10.51; Влага - 2.93	
		Mn в класа "+0.1 mm" - 28.7 %	
Ръчен отпадък от "Стара сепарация"			
		Компоненти (%)	
+13 Обр. В 4.1	1.1	Al ₂ O ₃ - 6.47; BaO - 1.79; CaO - 1.89; Fe ₂ O ₃ - 11.04; K ₂ O - 2.72; MgO - 2.24; MnO - 27.98; Mn - 21.69; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.35; P - 0.15; SO ₃ - 1.24; SiO ₂ - 32.72; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 10.47; Влага - 6.01	
-13+6 Обр. В 4.2	13.03	Al ₂ O ₃ - 6.82; BaO - 0.19; CaO - 1.94; Fe ₂ O ₃ - 10.68; K ₂ O - 2.57; MgO - 1.68; MnO - 35.54; Mn - 27.55; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.27; P - 0.12; SO ₃ - 0.41; SiO ₂ - 29.09; TiO ₂ - 0.25; З.Н. - 10.79; Влага - 4.55	
-6+1.6 Обр. В 4.3	22.58	Al ₂ O ₃ - 7.04; BaO - 0.16; CaO - 1.77; Fe ₂ O ₃ - 7.58; K ₂ O - 2.6; MgO - 1.71; MnO - 38.76; Mn - 30.05; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.21; P - 0.09; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 27.92; TiO ₂ - 0.25; З.Н. - 11.02; Влага - 4.57	
-1.6+0.4 Обр. В 4.4	16.54	Al ₂ O ₃ - 7.52; BaO - 0.2; CaO - 1.47; Fe ₂ O ₃ - 8.63; K ₂ O - 2.43; MgO - 1.47; MnO - 40.23; Mn - 31.19; Na ₂ O - 0.11; P ₂ O ₅ - 0.24; P - 0.1; SO ₃ - 0.44; SiO ₂ - 25.93; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 11.07; Влага - 4.96	
-0.4 Обр. В 4.5	46.75	Al ₂ O ₃ - 13.76; BaO - 0.06; CaO - 0.96; Fe ₂ O ₃ - 9.63; K ₂ O - 3.51; MgO - 2.29; MnO - 8.93; Mn - 4.7; Na ₂ O - 0.47; P ₂ O ₅ - 0.26; P - 0.11; SO ₃ - 0.35; SiO ₂ - 52.76; TiO ₂ - 0.58; З.Н. - 6.11; Влага - 1.77	
Всичко	100	Al ₂ O ₃ - 10.23; BaO - 0.14; CaO - 1.36; Fe ₂ O ₃ - 9.15; K ₂ O - 2.99; MgO - 1.94; MnO - 24.52; Mn - 17.97; Na ₂ O - 0.26; P ₂ O ₅ - 0.25; P - 0.11; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 39.41; TiO ₂ - 0.40; З.Н. - 8.70; Влага - 3.34	
		Mn в класа "+0.4 mm" - 29.62 %	

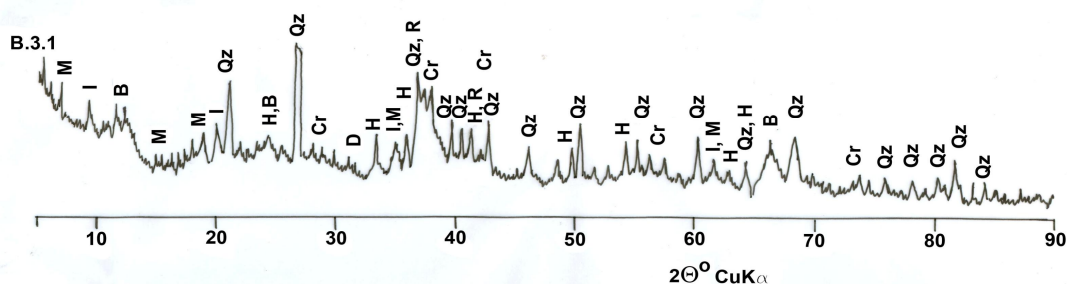
Според други автори (Чухров и др., 1978; 1978а; 1989; Chukhrov et al., 1980), вернадитът представлява самостоятелен минерален вид със структура, различна от бирнеситовата. Във всички анализирани проби се установява наличие на хематит и високо съдържание на кварц, както и на глинести минерали – предимно илит, порядко монтморилонит или в някои случаи каолинит. Установява се присъствие и на известно количество карбонати - доломит и родохрозит. Дифрактограма на

фракция "+0.25 mm" от манганови технологични отпадъци от "Стара сепарация" от 1973-1980 г. (обр. В.3.1) е представена на фиг. 1.

Микроскопски изследвания

а) Технологични отпадъци от стара сепарация от 1980-1990 г.

В микроскопския препарат, изготвен от фракция +0.25 mm (обр. В 2.1) се установяват следните компоненти:



Фиг. 1. Дифрактограма на фракция "+ 0.25 mm" от манганови технологични отпадъци от "Стара сепарация" от 1973-1980 г (обр. В. 3.1): Oz – кварц, H – хематит, I – илит, M – монтморилонит, D – доломит, B – бирнесит, Cr – криptomелан, R – романешит

бирнесит?, Mn хидроксида с ниска твърдост и ниско отражение ("вад"), криptomелан, романешит, недиагностицирани Mn оксиди или хидроксида, хематит, гьотит и нерудни минерални фази – предимно кварц и глинести минерали, застъпени в значително количество. Бирнеситът се наблюдава под формата на финолюспести, нееднородни агрегати, в отразена светлина със сив цвят, анизотропни. Много често бирнеситът е нехомогенен, с множество фини включения от кварц, с преобладаваща големина на зърната около 20 μm (фиг. 2а). В значително количество се установяват Mn хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад") (фиг. 2б). В отразена светлина те имат тъмносив цвят и микропорест строеж. Фазите са нееднородни, често с включения от ксеноморфен кварц, на места с големина на зърната над 150 μm . В някои случаи са пигментирани от фини хематитови включения. Сравнително по-рядко се установяват удължени или с неправилна морфология фрагменти от криptomелан, с големина от 100 до около 300 μm . В отразена светлина криptomеланът е жълтобял, с финовлакнест строеж, анизотропен. Проведените количествени рентгеноспектрални микроанализи показват следните данни за химизма на минерала: MnO_2 - 93.22-94.95%; K_2O - 4.16-5.19%; CaO - 0.18-0.76%; Al_2O_3 - 0.29-0.83% и SiO_2 - 0.21-0.29%. Романешитът се среща под формата на отделни фрагменти с жълтобял цвят, често криptomокристални, изотропни до слабо анизотропни. Минералната фаза се характеризира с ниско съдържание на Ba. Данните за химизма на тази фаза са следните: MnO_2 - 97.15%; BaO - 0.33%, CaO - 0.75%, K_2O - 0.99%; Al_2O_3 - 0.37% и SiO_2 - 0.71%.

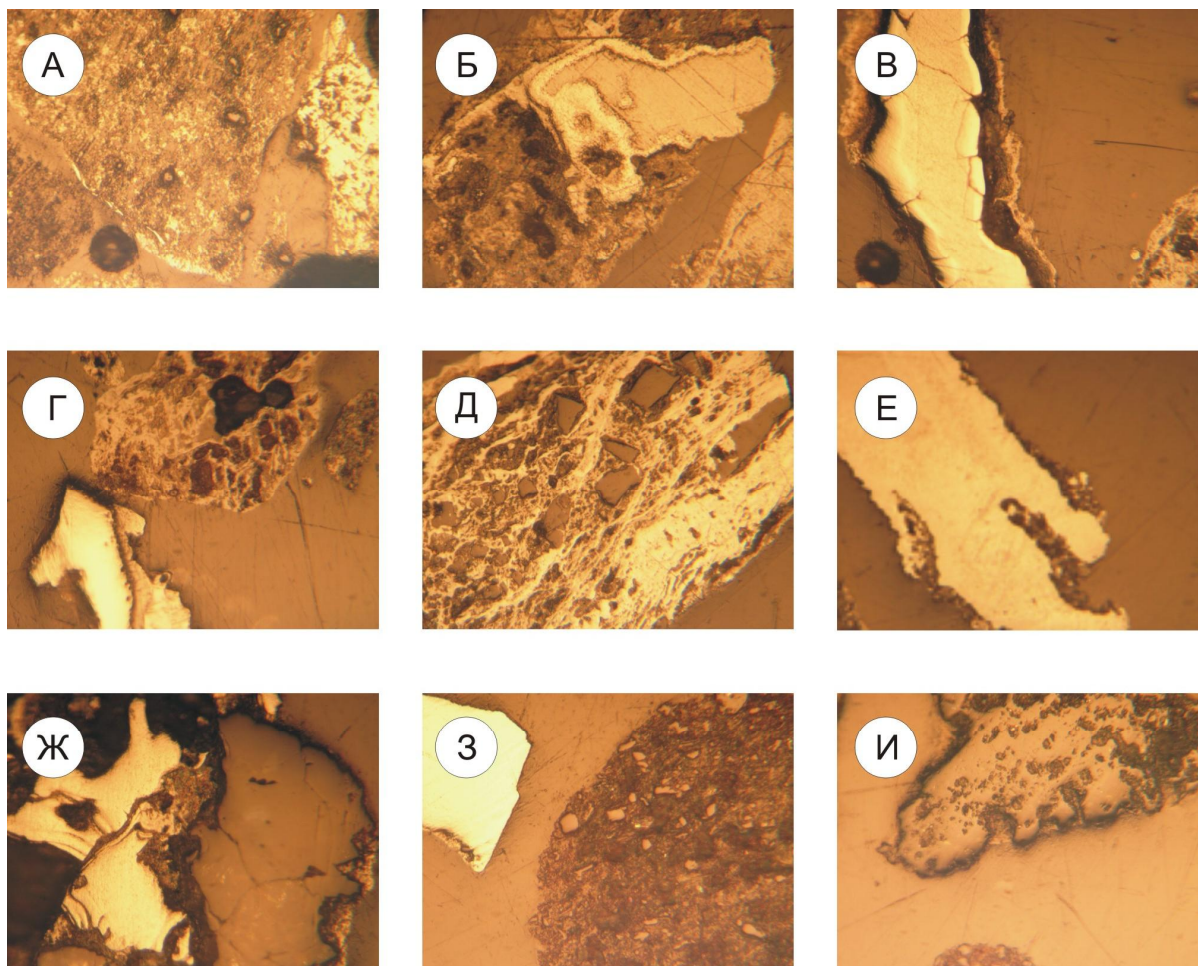
Fe оксиди и хидроксида (хематит и гьотит) се наблюдават във вид на самостоятелни частици или като включения сред Mn хидроксида, глинести минерали и кварц. В количествено отношение преобладава хематитът. Самостоятелните хематитови фрагменти имат сивобял цвят, микропорест строеж, червени вътрешни рефлексии и на места съдържат фини включения от кварц. Гьотитът се среща по-рядко, във вид на коломорфни сиви агрегати с ръждивокафяви вътрешни рефлексии. Кварцът е основният неруден минерал, представен в значително количество. Свободният кварц образува ъгловати фрагменти или ксеноморфни зърна, с назъбени очертания. Ъгловатите кварцови частици са с големина до около 250-300 μm и в повечето случаи са еднородни. Ксеноморфните кварцови зърна много често са нееднородни, с включения от Mn и Fe оксиди и хидроксида и глинести минерали. Глинестите минерали се наблюдават във вид на отделни самостоятелни, заоблени агрегати с големина до 350 μm

или на места под формата на включения с големина 150-200 μm в основна маса от Mn хидроксида, с ниска твърдост и отражение ("вад"). В някои случаи глинестите минерали са оцветени от Fe или Mn оксиди и хидроксида. В други случаи сред агрегатите от глинести минерали присъстват фини включения от кварц.

Основните компоненти в микроскопските препарати - брикети, направени от фракция - 0.25+0.1 mm (обр. В 2.2) и фракция - 0.1 mm (обр. В 2.3) са същите, както в описания по-горе препарат. В аншлифа от обр. В 2.3 в количествено отношение преобладават рентгеноаморфните манганови хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"). Установява се също наличие на криptomелан, бирнесит, хематит, кварц, илит и карбонати – доломит и вероятно родохрозит. В същия препарат е наблюдавано единично идиоморфно зърно с квадратни очертания и големина около 50 μm , от сив, изотропен руден минерал, възможно биксбиит или браунит.

б) Технологични отпадъци от стара сепарация от 1973-1980 г.

В микроскопския препарат – брикет, изготвен от фракция +0.25 mm (обр. В 3.1) се разграничават следните минерални фази: криptomелан, романешит, нехомогенни, рентгеноаморфни Mn хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"), бирнесит(?), тодорокит(?), недиагностицирани Mn-съдържащи фази, хематит, кварц, глинести минерали и др. Криptomеланът се наблюдава под формата на отделни удължени фрагменти, на места с пукнатини на дехидратация (фиг. 2в). Големината на неговите частици в единични случаи е над 300 μm . В отразена светлина минералът е жълтобял, финовлакнест или финокристален. Романешитът образува отделни фрагменти с неправилна морфология, с големина достигаща до около 500 μm . Срещат се коломорфни, финовичести романешитови агрегати, криptomокристални, изотропни до слабо анизотропни. В отразена светлина минералът е с жълтобял цвят. Бирнеситът? образува нехомогенни агрегати, в отразена светлина със сив цвят, анизотропни. Поради много ниската твърдост (около 1.5 по Моос), бирнеситът е лошо полиран. В него се наблюдават множество фини включения от кварц, с големина на зърната до около 50 μm . В значително количество в изследвания препарат присъстват нееднородни, порести Mn хидроксида с ниска твърдост и ниско отражение ("вад"). В отразена светлина те са тъмносиви, често с множество включения от кварц и хематит. В препарата се установяват и недиагностицирани Mn-съдържащи фази. Наблюдавани са мрежести, влакнести агрегати от минерал със сив цвят,



Фиг. 2. Микроскопски фотографии на препарати - брикети от манганови технологични отпадъци (отразена светлина, успоредни николи, размер на видното поле 530 μm): а) бирнесит, нехомогенни агрегати с фини включения от кварц (тъмносив, с висок релеф); б) криптомелан (жълтобял), в основна маса от микропорести манганови хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"); в) удължен фрагмент от криптомелан (жълтобял), с пукнатини на дехидратация; г) хематит (сив) с микропорест строеж (в долния ляв ъгъл на кадъра фрагмент от криптомелан – жълтобял); д) криптомелан (жълтобял), с правоъгълни и ъгловати включения от кварц (тъмносив); е) криптомелан (жълтобял), удължена частица с финовлакнест строеж; ж) срастък на романешит (жълтобял) с напукан кварцов агрегат (тъмносив); з) рентгеноаморфни манганови хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад") – нехомогенни, микропорести агрегати, с множество фини включения от кварц (тъмносив, с висок релеф), а в горния ляв ъгъл на кадъра – фрагмент от криптомелан (жълтобял); и) ксеноморфен, нееднороден кварц (тъмносив, с висок релеф), с назъбени, неправилни очертания

силно анизотропни, вероятно от тодорokit? Хематитът се среща под формата на микропорести агрегати със сив цвят, с яркочервени вътрешни рефлексии (фиг. 2г). Големината на неговите частици достига над 300 μm . Много често хематитът образува фини включения в Mn хидроксида с ниско отражение. Кварцът е застъпен в значително количество, под формата на свободни частици и във вид на включения. Свободният кварц образува ксеноморфни зърна, с големина достигаща над 300 μm , като е установено единично зърно, с по-големи размери. Някои от кварцовите индивиди са еднородни, а друга част са пигментирани от прашест хематит. В изследвания препарат се наблюдават и частици от глинести минерали, с големина до около 300-400 μm . В отразена светлина глинестите минерали са сиви, с бели вътрешни рефлексии. В някои случаи, глинестите минерали са оцветени от хематитови включения. Микроскопските изследвания показват, че в препаратите-брикети, изготвени от фракция - 0.25+0.1 mm (обр. В 3.2) и фракция - 0.1 mm (обр. В 3.3) присъстват същите компоненти, както в обр. В 3.1. В аншлифа от обр. В 3.2 е установено и наличие на хипидиоморфни, ромбодрични индивиди от карбонатна фаза.

в) Технологични отпадъци от "Италианската инсталация"

В микроскопския препарат, изготвен от фракция +0.25 mm (обр. В 9.1) се наблюдават следните по-важни компоненти: криптомелан, романешит, нехомогенни Mn хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"), недиагностицирани Mn оксиди и хидроксида, Fe оксиди и хидроксида (хематит и гьотит), кварц, глинести минерали и др. Криптомеланът образува отделни фрагменти с ъгловата или удължена морфология, на места с големина над 300 μm , като е наблюдавана единична по-голяма частица. В отразена светлина криптомеланът е жълтобял, с финовлакнест строеж (фиг. 2д, е) или криптокристален, с пукнатини на дехидратация. В редки случаи в криптомелана се установяват включения от кварц (фиг. 2д). Романешитът се среща под формата на частици с криптокристален строеж, или образува коломорфни, финовичести агрегати с жълтобял цвят, изотропни до слабо анизотропни. Наблюдавани са срастъци на минерала с напукани агрегати от кварц (фиг. 2ж). В препарата се установяват нехомогенни, микропорести агрегати от Mn хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"), на места с големина над 300 μm . В отразена

светлина те имат тъмносив цвят. Описваните агрегати често са пигментирани от фини включения от хематит и гьотит. В тях присъстват и многобройни включения от кварц, с големина на зърната до около 50 μm (фиг. 2з). В изследвания препарат, се наблюдават плочести агрегати от минерал със сив цвят, анизотропен, с червени вътрешни рефлексии. Fe оксиди и хидроксида са представени от хематит и гьотит. Хематитът се среща във вид на отделни микропорести частици със сивобял цвят и червени вътрешни рефлексии, с големина до около 300-400 μm . Най-често присъства под формата на фини включения в основна маса от Mn хидроксида с ниска твърдост и отражение. Гьотитът образува удължени, коломорфни, микропорести агрегати със сив цвят и ръждивокафяви вътрешни рефлексии. Кварцът е главният неруден минерал и е представен в значително количество. Наблюдавани са единични удължени кварцови индивиди, както и микропорести кварцови агрегати с по-големи размери, надвишаващи 300 μm . В повечето случаи кварцовите зърна са ксеноморфни, с назъбени очертания (фиг. 2и). Някои от кварцовите зърна са пигментирани от микронни хематитови включения. В други случаи, в кварца присъстват включения от Mn хидроксида или глинести минерали. В изследвания препарат се срещат самостоятелни, удължени частици от глинести минерали, в отразена светлина със сив цвят и безцветни до бели вътрешни рефлексии. Големината на глинестите агрегати в някои случаи е над 300 μm . В тях на места присъстват фини включения от кварц. В микроскопските препарати - брикети, изготвени от фракция -0.25+0.1 mm (обр. В 9.2) и фракция -0.1 mm (обр. В 9.3), се установява наличие на същите минерални фази, както в обр. В. 9. 1. В аншлифа от обр. В 9.2 присъстват и карбонати, а в аншлифа от обр. В 9.3 – единично зърно от пирит, с големина около 100 μm . В последния препарат, преобладаващите в количествено отношение мангановорудни фази, са представени от нехомогенни, рентгеноаморфни манганови хидроксида ("вад").

Изводи

Резултатите от проведените изследвания върху минералния състав на технологичните отпадъци показват, че мангановорудните минерали са представени главно от криптомелан, рентгеноаморфни Mn хидроксида ("вад"), романешитов тип фаза, бирнесит, тодорокит(?), вернадит(?) и други недиагностицирани мангансъдържащи фази. Мангановите оксиди и хидроксида в повечето случаи са нееднородни и образуват фини смеси както помежду си, така също и с Fe оксиди и хидроксида, глинести минерали и кварц. Поради ограничения обем на извършените изследвания и характерните особености на Mn хидроксида, образуващи крипнокристални до финодисперсни, нехомогенни, често рентгеноаморфни агрегати, данните за мангановорудните минерали имат предварителен характер. Минералните фази, носители на Fe в отпадъците, са представени предимно от хематит и по-рядко от гьотит. В значително количество в технологичните отпадъци присъстват нерудни минерали – главно кварц и глинести минерали (илит, монтморилонит, каолинит), които обуславят и повишените съдържания на SiO₂. Предимно с глинести минерали са свързани повишените концентрации на Al₂O₃ в изследваните отпадни продукти. Кварцът и глинестите минерали се

срещат във вид на по-големи, свободни, самостоятелни частици или като фини включения в основна маса от Mn хидроксида. В сравнително по-малко количество в отпадъците са застъпени карбонатни минерали (доломит, родохрозит) и в незначително количество – сулфиди (пирит). С най-висока степен на достоверност са диагностицирани и описани присъстващите в отпадъците минерални фази криптомелан, "вад", хематит, гьотит, кварц, илит, монтморилонит, каолинит, доломит и пирит.

Резултатите от извършените зърнометрични и химични анализи показват, че след отстраняването на фината фракция "-0.1 mm", мангановите технологични отпадъци от "Стара сепарация" (1980-1990 г.; 1973-1980 г.), както и тези от "Италианска инсталация", се характеризират със сравнително високи съдържания на манган (съответно: 30.19-33.03%; 33.36-34.85% и 27.9-28.86%) и представляват интерес като потенциална суровина, от която с прилагането на съответни технологии е възможен добива на манганов концентрат. Повишени съдържания на манган (27.55-31.99%) се установяват и в ръчния отпадък от "Стара сепарация", след отделянето на най-едрата "+13 mm" и най-фината "-0.1 mm" фракции. Данните от проведените зърнометрични, химични и минераложки изследвания на отпадни продукти, депонирани при преработката на манганова руда, дават основание да се приеме, че те биха могли да бъдат оползотворени за производството на манганов концентрат, с прилагането на подходящи технологии.

Литература

- Костов, И. 1993. *Минералогия*. С., Техника, 734 с.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, Е. С. Рудницкая, В. В. Березовская, А. В. Сивцов. 1978. О вернадите. – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 6, 5-19.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, Е. С. Рудницкая, А. В. Сивцов. 1978а. К характеристике бернесита. – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 9, 67-76.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, В. А. Дриц. 1989. *Гипергенные окислы марганца*. М., Наука, 208 с.
- Brown, F. H., A. Pabst, D. L. Sawyer. 1971. Birnessite on colemanite at Boron, California. – *Amer. Mineral.*, 56, 1057-1064.
- Chukhrov, F. V., A. I. Gorshkov, E. S. Rudnitskaya, V. V. Beresovskaya, A. V. Sivtsov. 1980. Manganese minerals in clays: a review. – *Clays Clay Minerals*, 28, 5, 346-354.
- Frenzel, G. 1980. The manganese ore minerals. – In: *Geology and Geochemistry of Manganese* (Eds. Varentsov, I. M., Gy Grasselly), Akademiai Kiado, Budapest, 25-157.
- Grangeon, S., B. Lanson, M. Lanson, A. Manceau. 2008. Crystal structure of Ni-sorbed synthetic vernadite: a powder X-ray diffraction study. – *Mineral. Mag.*, 72, 6, 1279-1291.
- Palinkaš, L., S. B. Šoštarić, S. S. Palinkaš. 2008. Metallogeny of the Northwestern and Central Dinarides and Southern Tisia. – *Ore Geology Reviews*, 34, 501-520.
- Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. – *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 96, 3447-3454.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ