

## Минераложки и геохимични характеристики на две хранилища на отпадъци от обогатителните фабрики в Мартиново и Чипровци

*Илия Веселинов, Виолета Коларова, Александър Хаджиев,  
Елица Хрисчева, Томас Керестеджиян*

Vesselinov I., V. Kolarova, A. Hadjiev, E. Hrischeva, T. Kerestedjian. 1996. Mineralogical and geochemical characteristics of two tailings ponds of the Martinovo and Chiprovtsi ore-dressing plants. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 31, 89-102

Forty years of ore processing in the Chiprovtsi region have produced voluminous fines dumped at the Mechi Dol and Golyam Bukovets tailings ponds. The original ores are of three types: magnetite from Martinovo, silver-bearing galena and other sulphides from Chiprovtsi, and gold-sulphide quartz veins from the nearby area of Govezhda. The Mechi Dol pond contains wastes of the magnetite ore-dressing only whereas in the Golyam Bukovets pond tailings of all three types of ores are accumulated. Samples of the two ponds, taken from the surface to a depth of 120 cm, were analyzed by a complex of mineralogical and chemical methods. Both waste bodies are fine-grained quartz-chlorite-calcite-siderite deposits with about 13 % of iron in the form of oxides, sulphides and carbonates. The major mineral-paragenetic and geochemical relations in the original ores are preserved in the two technogene bodies. The latter can be also characterized as low-grade deposits of precious metals associated with arsenide-sulphide fines. The Mechi Dol pond contains 0.50 g/t gold on the average, and the Golyam Bukovets one has mean contents of 0.55 g/t gold and 8 g/t silver which can be recovered by sulphide flotation leaving fines suitable for building materials. The tailings contain also about 1 wt.% of arsenic which may present a serious ecological hazard. It is shown however that abundant calcite, which is a powerful agent neutralizing the destructive effect of sulphuric acid, and suppressed oxidation of sulphides in the ponds greatly lower the risk of environmental pollution associated with the tailings buried there.

*Key words:* ore-dressing wastes, utilization, environment, Chiprovtsi region

*Address:* Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia

*Ключови думи:* отпадъци от обогатяване, оползотворяване, околна среда, Чипровски регион

*Адрес:* Българска академия на науките, Геологически институт, 1113 София

### Увод

Районът на Мартиново и Чипровци е едно от местата с твърде интензивна миннодобивна и рудопреработвателна дейност през последните десетилетия, свързана главно с Чипровската рудна зона, по-специално с железорудното на-

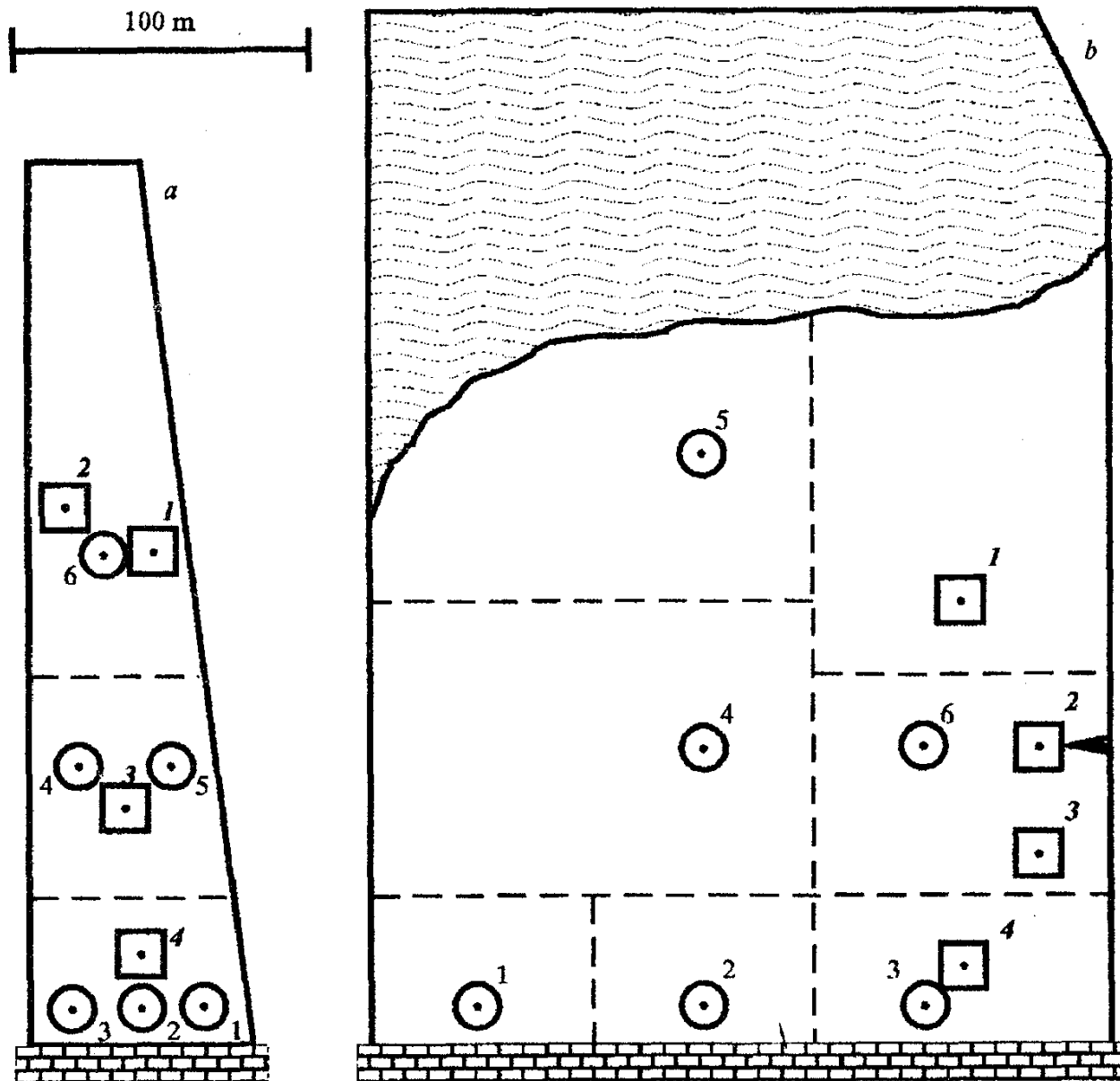
ходище Мартиново и оловно-сребърното Чипровци, съответните рудници и обогатителни фабрики, като в чипровската фабрика са обогатявани и комплексни златоносни руди от съседното Берковско (Говежденско) рудно поле. Отпадъците от преработката са събирани в хранилищата Мечи дол и Голям Буковец. Съществува значителна информация както за минерализациите и рудообразователните процеси, така и за експлоатацията на рудите и свързаните с нея екологични проблеми в района. Но в иначе цялостната картина на тази важна природно-индустриална система липсват данни за двете хранилища на отпадъчни продукти. Такава информация би допълнила общата картина на района по отношение на възможните източници както на промишлени суровини, така и на екологично замърсяване, и с това би спомогнала за вземането на навременни, добре обосновани и екологично съобразени стопански решения.

Както при изследването на отпадните продукти от обогатяването в Челопеч (В е с е л и н о в и др., 1996), и тук се проследява движението на минералните и химичните компоненти на рудните находища по веригата рудник — обогатителна фабрика — отпадъкохранилище за по-надеждна оценка на аналитичните данни, получени за проби от хранилищата, и за екстраполацията им към целия период на натрупване на материалите. Двата обекта бяха опробвани през юли 1992 г. и юни 1993 г. Необходимата информация за рудообразователните и индустриалните процеси в района беше извлечена от обзорите на Драгов, Обретенов (1974), Драгов, Неуков (1991), Драгов (1993) и Йодцов и др. (1993).

## Характеристики на хранилищата

От магнетитовата руда, подлагана във фабрика Мартиново на суха и мокра магнитна сепарация, най-напред се отделя едрокъсов сух отпадък, а след това фино смлян материал. Схемата на обогатяване насочва наложената сулфидно-арсенидна полиметална минерализация със злато извън концентрата, заедно с арсена, който е във вид на арсенопирит. Правени са опити за сулфидна флотация на отпадъка (Йодцов и др., 1993) с оглед извличане на мед и злато, но икономическите разчети не са дали положителен резултат. Драгов (1993) също предполага, че „... от сулфидния отпадък от добива на магнетитов концентрат може да се добива злато“. По данни от фабриката, до 1980 г. отпадъците са трупани в хранилището Мечи дол, а след това в Голям Буковец заедно с тези от сулфидната флотация на чипровските и говежденските руди във фабрика Чипровци. Ще подчертаем различията в преразпределянето на природните съставки на трите типа руди до отлагането им в двете хранилища. Докато наложената сулфидна минерализация от Мартиново е отивала изцяло в отпадъка, в този от рудите на Чипровци и Говежда са насочвани само нерудните компоненти, така че в хранилището могат да се очакват само остатъчни концентрации от рудните съставки. Освен това, докато в Мечи дол са трупани само материалите от мартиновската фабрика, Голям Буковец съдържа смес от три различни отпадъка, което прави картината по-сложна.

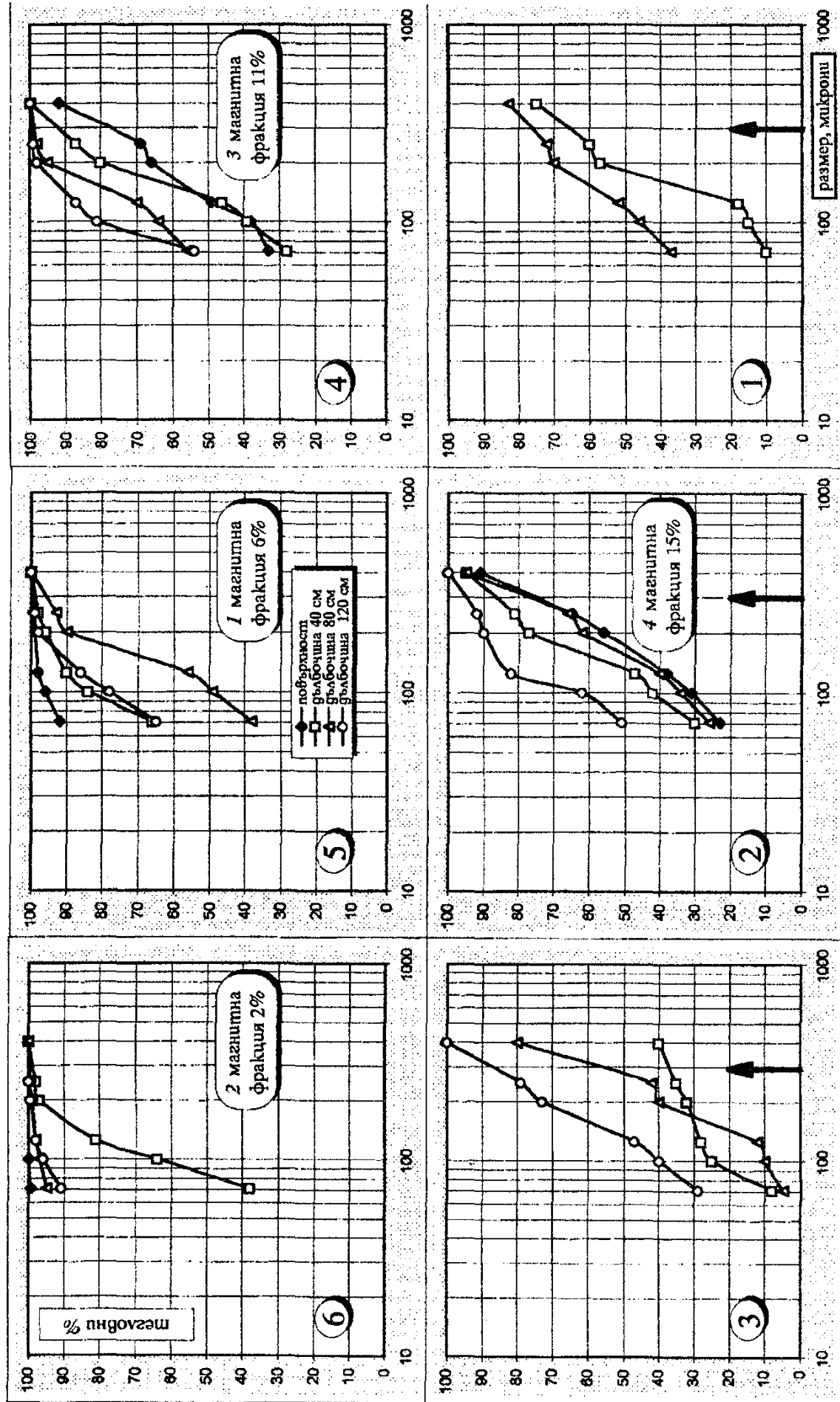
Стените и на двете хранилища (фиг. 1) са изградени от сухия отпадък на мартиновската фабрика. Това в Мечи дол е отводнено, като количеството на финия материал в него може да бъде оценено на не по-малко от 500 хил. тона. Действащото хранилище Голям Буковец е с максимална дълбочина до 100 m,



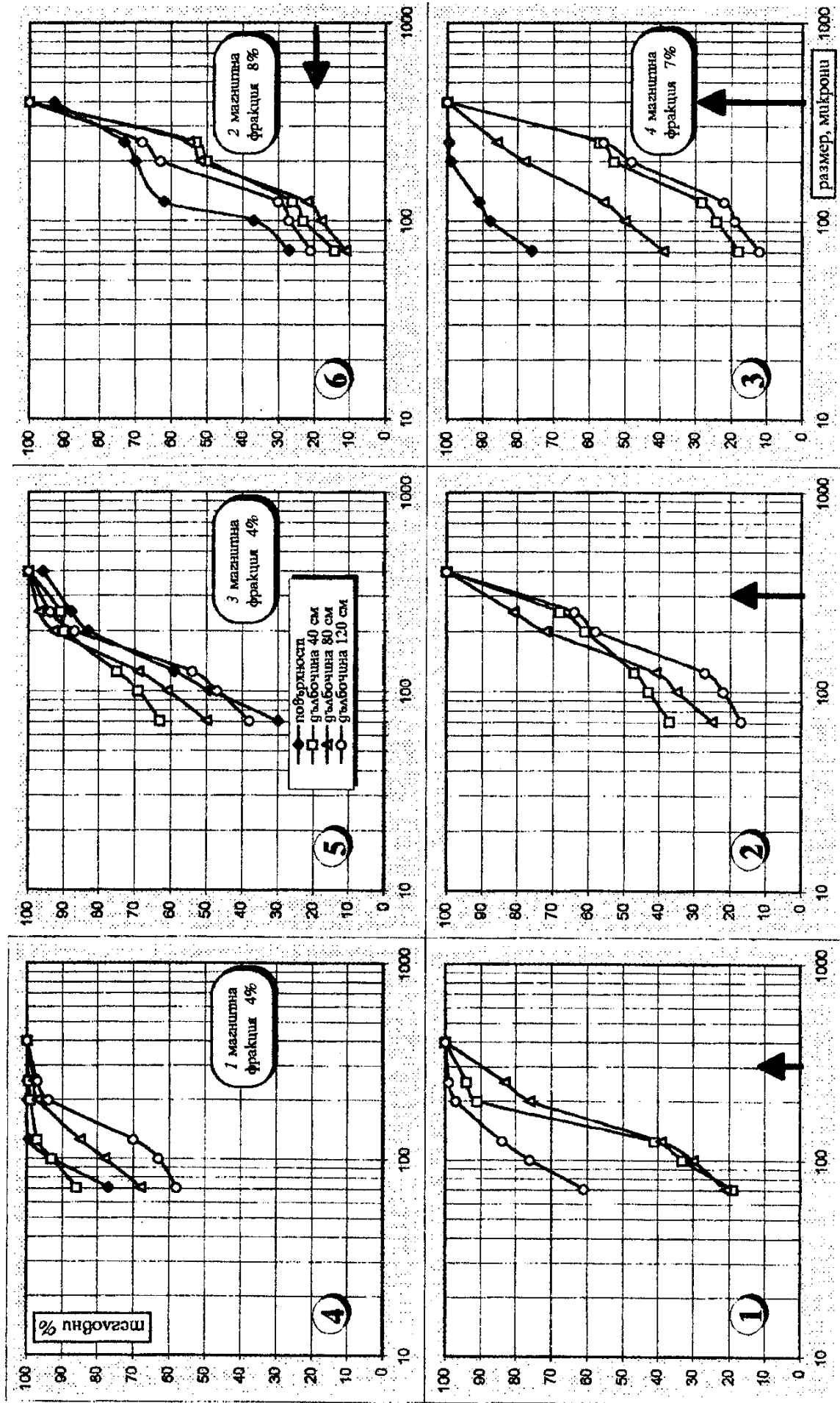
Фиг. 1. Схема на опробваните площи на хвостохранилищата Мечи дол (а) и Голям Буковец (б). С квадратчета и курсивни номера са означени местата на пробите от повърхността, а с кръгчетата - местата, където с ръчна сонда са взети проби от дълбочини 40, 80 и 120 cm. Шламът е постъпвал откъм стената навътре в хранилищата, като в Голям Буковец е използван и втори тръбопровод, означен със стрелка

Fig. 1. Scheme of the sampled areas of the tailings at Mechi Dol (a) and Golyam Bukovets (b). Squares and numbers in italic mark the points of surface sampling, and circles show the points of hand-drill coring at depths of 40, 80 and 120 cm. Pulp is discharged into the ponds from pipelines along the dam; at Golyam Bukovets a second pipeline (the arrow) is also used

материалите в него са над  $3 \cdot 10^6$  t и, освен със смесения си състав от три вида отпадъци, се отличава и с по-сложна схема на постъпване на шлама (фиг. 1б). От повърхностния слой на хранилищата на дълбочина до 120 cm бяха взети половин до еднокилограмови проби (фиг. 1) и материал за флотационни експерименти. Бяха опробвани и почвите и растителността наоколо за изучаване на замърсяванията. На място беше измервано рН на околните води и на шлама — навсякъде то не се отличаваше от това на чистата вода, от 6 до 7. Зърнометричният състав на отложенията, определен със ситов анализ, е показан на



Фиг. 2. Кумулативни криви на зърнометричния състав на отпадните продукти в Мечи дол, получени със ситов анализ на пробите, взети в точките на фиг. 1а. Номерата на пробите от повърхността са дадени с курсив заедно със съдържанията на извлечените от тях магнитни фракции. Стрелките показват приблизителната посока на постъпване на шлама в хранилището  
 Fig. 2. Cumulative granulometric curves of the Mech Dol tailings obtained by screen analysis of the samples at the points shown in Fig. 1a. The numbers of surface samples are given in italic together with the contents of extracted magnetic concentrates. Arrows show the approximate directions of pulp flow into the pond



Фиг. 3. Същото като на фиг. 2, но за Голям Буковец по схемата на фиг. 1б  
 Fig. 3. Same as Fig. 2 for the Golyam Bukovets tailings sampled according to Fig. 1b

фиг. 2 и 3. Гравитационното сортиране на материала с отдалечаване от местата на постъпване на шлама е по-изразено в Мечи дол, където и хидродинамичната картина е по-проста. В дълбочина зърнометричното разпределение е не-закономерно.

## Минерални компоненти

Пробите бяха разделяни по стандартни методи (Б е р л и н с к и й, 1988) и фракциите, наред с общи проби от отпадъка, бяха изучавани с рентгенов фазов анализ, оптична и електронна микроскопия и рентгенов микроанализ (аналитик К. Рекалов).

От табл. 1 се вижда, че минералните състави на фините отпадъци в повърхностния слой на двете хранилища са твърде сходни. Доминират кварцът и калцитът плюс значителни количества хлорит и сидерит. Но главните рудни минерали магнетит, пирит, арсенопирит и халкопирит, съчетани с малките количества молибденит в Мечи дол и галенит в Голям Буковец издават природните асоциации на Мартиновското и Чипровското находища. С микроскопия и микроанализ бяха идентифицирани и много други минерали от рудите с ниска концентрация в отпадъка, от които ще отбележим находката на златно зърно в сулфидната фракция от Голям Буковец със състав (тегл. %[ат. %]): Au 92.46[80.46]; Cu 4.40[11.88]; Fe 1.80[5.55]; Ag 1.33[2.12]; по ниското съдържание на сребро може да се заключи, че то не произхожда от Чипровци. Трябва да се подчертае свежестта на минералните зърна, включително и на калцита, дори и в отдавна изоставеното хранилище Мечи дол. За отбелязване е също, че макар

Т а б л и ц а 1

Разпределение на преобладаващите минерали в отпадъците и фракции от тях в изследваните хранилища по данни от рентгеновия фазов анализ. Количества: xxx – много; xx – средно; x – малко; x? – много малко, съмнително

Table 1

Distribution of the predominating minerals in the materials of the two tailings ponds according to X-ray diffractometry analyses. Quantities: xxx – large; xx – medium; x – small; x? – very small, uncertain

| Фази, установени<br>с рентгенов<br>фазов<br>анализ | Мечи дол                     |                              |                                | Голям Буковец                |                              |                                |
|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
|  | магнитна<br>фракция,<br>5.2% | сулфидна<br>фракция,<br>7.6% | средна<br>проба от<br>отпадъка | магнитна<br>фракция,<br>4.4% | сулфидна<br>фракция,<br>7.7% | средна<br>проба от<br>отпадъка |
| Магнетит   | xxx                          |                              |                                | xxx                          |                              |                                |
| Пиротин  | x?                           |                              |                                | x?                           |                              |                                |
| Пирит  |                              | xxx                          |                                |                              | xxx                          |                                |
| Арсенопирит  |                              | xx                           |                                |                              | xxx                          |                                |
| Халкопирит   |                              | xx                           |                                |                              | xxx                          |                                |
| Молибденит   |                              | x                            |                                |                              |                              |                                |
| Галенит  |                              |                              |                                |                              | x?                           |                                |
| Сфалерит   |                              | x?                           |                                |                              |                              |                                |
| Калцит   |                              | xx                           | xxx                            |                              | xxx                          | xxx                            |
| Кварц  |                              | x                            | xxx                            |                              | xx                           | xxx                            |
| Хлорит   | x?                           | x                            | xx                             |                              | xx                           |                                |
| Сидерит  |                              | x?                           |                                | x?                           | xx                           | xx                             |
| Анкерит  |                              | x?                           | x?                             |                              | x?                           | x?                             |
| Фелдшпат   |                              |                              | x?                             |                              |                              | x?                             |

двете хранилища да се отличават значително от Челопешкото (Веселинов и др., 1996) по формата на присъствие на арсена, карбонатните съставки и т.н., има и важна прилика - присъствието на обилен калцит и сидерит тук може да играе същата роля в процеси на промяна, каквато играе внасянето на варно мляко в отпадъка от Челопеч, като неутрализира сярната киселина от окислението на пирита и другите сулфиди.

## Химични компоненти

Химичният състав на материалите беше изследван с полуколичествен спектрален анализ (аналитик Е. Цоловска), рентгенов флуоресцентен анализ (аналитик Ст. Стоянов), мокър анализ на арсен (аналитик М. Дамянова) и атомно-абсорбционен анализ.

Таблица 2

Химични анализи на мартиновската руда и продуктите от преработката ѝ

Table 2

Chemical analyses of the Martinovo ore and ore-dressing products

| Химични елементи | Руда    |         | Концен-трат | Сух стерил |          | Балансов стерил | Мечи дол, средно |
|------------------|---------|---------|-------------|------------|----------|-----------------|------------------|
|                  | уч. 710 | уч. 810 |             | пр. 1765   | пр. 1766 |                 |                  |
| 1                | 2       | 3       | 4           | 5          | 6        | 7               | 8                |

### Атомен абсорбционен анализ

|            |               |               |           |       |               |               |      |
|------------|---------------|---------------|-----------|-------|---------------|---------------|------|
| Fe, тегл.% | (30,30) 34,50 | (31,40) 25,00 | (59,90) — | 17,30 | (12,00) 18,50 | (14,30) 14,50 | 13,2 |
| As, —      | (0,85) —      | (0,37) —      | (0,17) —  |       | (0,23) —      | (0,74) —      | 1,18 |
| Cu, г/м    | 471           | 307           | 127       | 426   | 304           | 441           | 640  |
| Zn, —      | 183           | 92            | 66        | 67    | 357           | 209           | 240  |
| Pb, —      | 37            | 64            | 8         | 276   | 366           | 106           | 110  |
| Bi, —      | 59            | 99            | 29        | 860   | 124           | 60            | 75   |
| Cd, —      | <1            | <1            | <1        | <1    | 6             | 2             | 2    |
| Co, —      | 30            | 20            | 7         | 30    | 26            | 31            | 25   |
| Ni, —      | 3             | 9             | <1        | 23    | 13            | 14            | 13   |
| Ag, —      | <1            | <1            | <1        | 5     | 1             | <1            | 1    |
| Au, —      | 0,31          | 0,18          | 0,12      | 3,98  | 1,30          | 0,38          | 0,50 |

### Полуколичествен спектрален анализ

|        |      |      |     |        |      |      |
|--------|------|------|-----|--------|------|------|
| B, г/м | 0    | 0    | 0   | 300    | сл.  | 10   |
| Ba, —  | 0    | 0    | 0   | 300    | 100  | 300  |
| Be, —  | 0    | 0    | 0   | 0,1    | 1    | 0,1  |
| Cr, —  | сл.  | 0,3  | 0,3 | 60     | 10   | 30   |
| Ga, —  | 3    | 6    | сл. | 1      | 0,3  | сл.  |
| Ge, —  | 10   | 30   | сл. | сл.сл. | 1    | сл.  |
| Mo, —  | 10   | 10   | 0   | 0,3    | 0,1  | 0,1  |
| P, —   | сл.  | 100  | 0   | 100    | сл.  | сл.  |
| Sc, —  | 0    | 0    | 0   | 3      | 3    | 3    |
| Sr, —  | 0    | 0    | 0   | 0      | 100  | 0    |
| Ti, —  | 1000 | 6000 | 600 | 10 000 | 3000 | 6000 |
| V, —   | 10   | 300  | 10  | 60     | 3    | 10   |
| W, —   | 30   | 30   | 3   | 30     | 30   | 30   |
| Zr, —  | сл.  | 100  | 3   | 100    | 100  | 100  |

Забележка: В скоби са дадени анализи на обогатителната фабрика. Графа 8 съответства на графа 2 в табл. 3

Т а б л и ц а 3

Химични анализи на проби от отпадъка в Мечи дол по точки, показани на фиг. 1а. Дадени са и статистически значими корелации и анализ на сулфиден концентрат от отпадъка

Т а б л и ц а 3

Chemical analyses of the waste materials at Mечи Dol taken from the sampling points shown in Fig. 1a. Statistically significant correlations and an analysis of the sulphide concentrate extracted from the wastes are also given

| Компоненти  | Средно | 4(00) | 3(00) | 2(00) | 1(00) | 2(80) | 4(80) | 5(80) | 6(80) | 2(40) | 12   | 4(40) | 4(120) | 5(40) | 5(120) | 6(40) | 6(120) |
|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Fe, тегл. % | 2      | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12   | 13    | 14     | 15    | 16     | 17    | 18     |
| As, -       | 13,2   | 14,4  | 11,6  | 13,5  | 11,5  |       |       |       |       | 12,5  | 15,1 | 14,5  | 15,1   | 13,8  | 13,2   | 13,4  | 10,2   |
| Cu, г/м     | 1,18   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |        |       |        |       |        |
| Zn, -       | 640    | 505   | 580   | 794   | 839   |       |       |       |       | 491   | 547  | 610   | 632    | 819   | 589    | 744   | 544    |
| Pb, -       | 240    | 193   | 274   | 227   | 280   |       |       |       |       | 372   | 159  | 160   | 244    | 218   | 368    | 222   | 181    |
| Bi, -       | 110    | 103   | 162   | 122   | 154   |       |       |       |       | 150   | 96   | 73    | 99     | 72    | 121    | 77    | 73     |
| Cd, -       | 75     | 76    | 73    | 75    | 92    |       |       |       |       | 57    | 73   | 75    | 75     | 83    | 68     | 79    | 48     |
| Co, -       | 2      | 4     | 2     | 4     | 2     |       |       |       |       | 4     | 2    | 2     | 3      | 2     | 2      | 1     | 1      |
| Ni, -       | 25     | 36    | 30    | 25    | 26    |       |       |       |       | 23    | 12   | 30    | 21     | 29    | 21     | 26    | 18     |
| Ag, -       | 13     | 14    | 15    | 14    | 14    |       |       |       |       | 17    | 8    | 13    | 11     | 10    | 12     | 10    | 17     |
| Au, -       | 1      | 1     | 1     | 1     | 1     |       |       |       |       | 2     | 1    | 1     | 1      | 1     | 1      | 1     | 1      |
|             | 0,50   | 0,45  | 0,52  | 0,51  | 0,53  |       |       |       |       | 0,38  | 0,22 | 0,78  | 0,44   | 0,74  | 0,47   | 0,70  | 0,27   |

Атомен абсорбционен анализ

Рентгенов флуоресцентен анализ

|                                    |       |       |       |       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| SiO <sub>2</sub> , тегл. %         | 36,57 | 38,33 | 40,77 | 35,95 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , - | 10,61 | 11,55 | 12,70 | 13,06 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , - | 17,04 | 14,59 | 15,55 | 15,77 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| TiO <sub>2</sub> , -               | 0,49  | 0,46  | 0,49  | 0,45  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| MnO, -                             | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| CaO, -                             | 15,43 | 16,19 | 14,13 | 19,55 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| MgO, -                             | 2,56  | 2,83  | 2,43  | 3,67  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| K <sub>2</sub> O, -                | 1,14  | 1,14  | 1,11  | 1,13  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Na <sub>2</sub> O, -               | 2,32  | 1     | 1     | <1    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Загуби 1050°C                      | 10,43 | 10,77 | 9,04  | 6,30  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Сума                               | 96,6  | 96,5  | 97,0  | 96,0  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Корелации в 12-те анализи с ААА проби от хранилището ( $r > 0,574$ )

Положителни

Липсват между

Cu - Pb -0,05

Bi - Pb 0,10

Cu - Zn -0,06

Bi - Zn -0,13

Au - Pb 0,19

Au - Zn 0,26

Cu - Bi 0,71

Pb - Zn 0,69

Au - Cu 0,57

Au - Bi 0,57



## Полуколичествен спектрален анализ

|        |      |      |        |      |      |
|--------|------|------|--------|------|------|
| B, г/m | 30   | 10   | 10     | 100  |      |
| Ba, -  | 300  | 1000 | 1000   | 1000 | <60  |
| Be, -  | 0,1  | 0,3  | 0,1    | 0,1  |      |
| Cr, -  | 10   | 10   | 10     | 10   | 67   |
| Ga, -  | 0,3  | 0,3  | сл.сл. | 0,3  |      |
| Ge, -  | 0    | 0    | 0      | 0    |      |
| Mo, -  | 1    | 6    | 3      | 6    |      |
| P, -   | сл.  | сл.  | 0      | 10   |      |
| Rb, -  |      |      |        |      |      |
| Sc, -  | 6    | 6    | 3      | 3    | 39   |
| Sr, -  | 0    | 100  | 60     | 60   | 117  |
| Ti, -  | 6000 | 3000 | 3000   | 6000 | 2249 |
| V, -   | 30   | 6    | 10     | 30   | 57   |
| W, -   | 10   | 30   | 3      | 10   |      |
| Zr, -  | 100  | 100  | 100    | 300  | 72   |

Сулфидна фракция от отпадъка в Мечи дол

| Атомно-абсорбционен анализ |      |
|----------------------------|------|
| Fe, тегл.%                 | 23,2 |
| As, -                      | 6,3  |
| Cu, -                      | 0,5  |
| Ag, г/m                    | 8    |
| Au, -                      | 4,8  |

Забележка: Номерът на точката е с удебелен шрифт, в скоби е дълбочината в см. Атомно-абсорбционният анализ навсякъде показва Г1 и Sb<1 g/t. С полуколичествен спектрален анализ в отпадъка не са открити (в скоби е откриваемият минимум, g/t): Ce(100), Hg(30), In(3), Li(10), La(30), Sn(3), Y(3) и Yb(3)

В табл. 2 са дадени анализи на руда и продукти от обогатяването във фабрика Мартиново за илюстрация на преразпределянето на природните компоненти в индустриалния процес. За сравнение в скоби са показани и средногодишни данни на фабриката за съдържанията на желязо и арсен за 1991 г. Табл. 2 и сравнението ѝ с табл. 1 и с минералния състав на находище Мартиново дава известна количествена представа за мащабите, в които съставките, с изключение на магнетита, са насочвани от техногенния процес към хранилищата. Показателно е даже и преразпределянето на по-редките елементи, определени със спектрален анализ. Тенденцията на натрупване на цветните метали в отпадъка е много подчертана. Не можем да не обърнем внимание и на високите съдържания на злато в двете проби от сухия отпадък. Макар че всички наши данни говорят, че са случайни, те показват механизма на отклоняване на този метал от концентрата.

В табл. 3 и 4 са анализите ни на отпадните продукти в самите хранилища. Арсенът е определян с мокър анализ в смесена проба от всички посочени точки. Твърде ниските суми в рентгеново-флуоресцентните анализи са свързани със систематични загуби и грешки поради присъствието на много карбонати в пробите, но това не пречи да се сравняват данните както за отделните точки, така и за двете хранилища. Анализирани проби бяха подбирани така, че да се разкрият евентуални закономерности в разпределението на компонентите в опробваните пространства, свързани с гравитационното сортиране на материалите (фиг. 1, 2 и 3). Получените данни обаче показват отсъствие на изразени закономерности и безпорядъчно разпределение на елементите със значителни вариации в отделните точки.

Химичните състави на двете отпадъкохранилища ги характеризират като силикатно-карбонатни (кварц-хлорит-калцит-сидеритови, табл. 1) с около 13 % желязо във вид главно на магнетит и пирит освен сидерита. Но те показват и съществени разлики, които позволяват уверено да се разграничат материалите в тях, дори и такива, които произхождат от трите различни находища. По отношение на абсолютните съдържания, в Мечи дол оксидите на силиция и алуминия са повече отколкото в Голям Буковец, но най-значими са различията в елементния състав по данните от атомно-абсорбционния анализ. Така, отпадъкът от Мартиново в Мечи дол показва определено по-високи съдържания на  $\text{Cu}$  спрямо тези на  $\text{Zn}$  и  $\text{Pb}$ , повече  $\text{As}$  и значителни съдържания на  $\text{Bi}$  при почти пълна липса на  $\text{Sb}$  и твърде ниски концентрации на  $\text{Ag}$ . В смесеното хранилище Голям Буковец абсолютните съдържания са в обратни отношения, което веднага показва приноса на оловно-сребърната минерализация от Чипровци. Правят впечатление практически еднаквите съдържания на злато в двете хранилища и високата остатъчна концентрация на сребро в Голям Буковец.

Още по-показателни са корелациите между най-важните елементи. Мартиновските материали (табл. 3) се характеризират с положителни връзки  $\text{Cu}-\text{Bi}$  (халкопирит-бисмутинит) и  $\text{Pb}-\text{Zn}$  (галенит-сфалерит), но двете асоциации очевидно постъпват независимо една от друга в хранилището, защото между тях корелация липсва. В табл. 3 са дадени и корелационните коефициенти на  $\text{Au}$  с  $\text{Cu}$  и  $\text{Bi}$ , макар че стойностите им не позволяват да се съди за наличието или отсъствието на корелация. Но в рудите е забелязана положителна връзка  $\text{Au}-\text{Cu}$  (И о ц о в и др., 1993). Освен това отново ще обърнем внимание на двете проби от сух отпадък в табл. 2 — златото е повече в първата проба, където и медта и бисмута са повече, а оловото и цинка по-малко. Тази връзка

Т а б л и ц а 4

Химични анализи на проби от отпадъка в Голям Буковец по точки, показани на фиг. 1б. Дадени са и статистически значими корелации и анализ на сулфиден концентрат от отпадъка

Table 4

Chemical analyses of the waste materials at Golyam Bukovets taken from the sampling points shown in Fig. 1b. Statistically significant correlations and an analysis of the sulphide concentrate extracted from the wastes are also given

| Компоненти | Средно | 2(00) | 4(00) | 3(00) | 1(00) | 2(40) | 2(80) | 4(40) | 4(80) | 5(40) | 5(80) | 6(80) | 3(120) | 2(120) | 1(120) | 4(120) | 5(120) |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe, тегл.% | 12,5   | 17,2  | 11,2  | 12,9  | 12,1  | 17,6  | 12,3  | 14,4  | 13,1  | 10,3  | 9,1   | 10,4  | 12,5   | 12,5   | 10,4   | 12,5   | 12,5   |
| As, -      | 0,85   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |
| Pb, г/т    | 770    | 949   | 583   | 655   | 402   | 965   | 503   | 910   | 1100  | 779   | 673   | 1200  | 473    | 473    | 673    | 1200   | 473    |
| Cu, -      | 450    | 423   | 534   | 368   | 609   | 508   | 679   | 451   | 347   | 215   | 453   | 308   | 459    | 459    | 453    | 308    | 459    |
| Zn, -      | 400    | 532   | 416   | 336   | 241   | 358   | 270   | 338   | 609   | 635   | 282   | 459   | 318    | 318    | 282    | 459    | 318    |
| Bi, -      | 45     | 51    | 58    | 45    | 56    | 55    | 79    | 55    | 41    | 20    | 41    | 25    | 55     | 55     | 41     | 25     | 55     |
| Sb, -      | 13     | 13    | 8     | 8     | 2     | 9     | <1    | 7     | 29    | 22    | 18    | 24    | 10     | 10     | 18     | 24     | 10     |
| Cd, -      | 4      | 6     | 3     | 4     | 4     | 3     | 2     | 3     | 5     | 5     | 4     | 4     | 3      | 3      | 4      | 4      | 3      |
| Co, -      | 20     | 30    | 23    | 23    | 24    | 25    | 19    | 19    | 20    | 12    | 21    | 12    | 26     | 26     | 21     | 12     | 26     |
| Ni, -      | 13     | 11    | 11    | 10    | 8     | 12    | 11    | 14    | 14    | 12    | 18    | 15    | 13     | 13     | 18     | 15     | 13     |
| Ag, -      | 8      | 10    | 5     | 7     | 3     | 10    | 5     | 8     | 12    | 11    | 7     | 14    | 6      | 6      | 7      | 14     | 6      |
| Au, -      | 0,55   | 0,76  | 0,47  | 0,47  | 0,46  | 0,72  | 0,50  | 0,50  | 0,63  | 0,56  | 0,64  | 0,37  | 0,59   | 0,59   | 0,64   | 0,37   | 0,59   |

Атомен абсорбционен анализ

Рентгенов флуоресцентен анализ

|                                    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub> , тегл.%          | 32,87 | 36,21 | 33,46 | 32,20 | 29,61 | 32,20 | 29,61 | 32,20 | 29,61 | 32,20 | 29,61 | 32,20 | 29,61 | 32,20 | 29,61 | 32,20 | 29,61 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , - | 9,89  | 9,84  | 10,67 | 9,07  | 9,97  | 9,07  | 9,97  | 9,07  | 9,97  | 9,07  | 9,97  | 9,07  | 9,97  | 9,07  | 9,97  | 9,07  | 9,97  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , - | 18,36 | 16,54 | 16,23 | 18,22 | 22,44 | 18,22 | 22,44 | 18,22 | 22,44 | 18,22 | 22,44 | 18,22 | 22,44 | 18,22 | 22,44 | 18,22 | 22,44 |
| TiO <sub>2</sub> , -               | 0,36  | 0,40  | 0,34  | 0,36  | 0,33  | 0,36  | 0,33  | 0,36  | 0,33  | 0,36  | 0,33  | 0,36  | 0,33  | 0,36  | 0,33  | 0,36  | 0,33  |
| MnO, -                             | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 | >0,40 |
| CaO, -                             | 17,14 | 15,80 | 21,17 | 17,70 | 13,88 | 17,70 | 13,88 | 17,70 | 13,88 | 17,70 | 13,88 | 17,70 | 13,88 | 17,70 | 13,88 | 17,70 | 13,88 |
| MgO, -                             | 2,47  | 2,25  | 2,68  | 2,77  | 2,17  | 2,77  | 2,17  | 2,77  | 2,17  | 2,77  | 2,17  | 2,77  | 2,17  | 2,77  | 2,17  | 2,77  | 2,17  |
| K <sub>2</sub> O, -                | 0,93  | 1,02  | 0,97  | 0,96  | 0,78  | 0,96  | 0,78  | 0,96  | 0,78  | 0,96  | 0,78  | 0,96  | 0,78  | 0,96  | 0,78  | 0,96  | 0,78  |
| Na <sub>2</sub> O, -               | 1     | 1,11  | <1    | 1,10  | <1    | 1,10  | <1    | 1,10  | <1    | 1,10  | <1    | 1,10  | <1    | 1,10  | <1    | 1,10  | <1    |
| Загуби 1050°C                      | 13,63 | 13,40 | 10,08 | 13,68 | 17,34 | 13,68 | 17,34 | 13,68 | 17,34 | 13,68 | 17,34 | 13,68 | 17,34 | 13,68 | 17,34 | 13,68 | 17,34 |
| Сума                               | 96,4  | 96,6  | 96,0  | 96,0  | 97,0  | 96,0  | 97,0  | 96,0  | 97,0  | 96,0  | 97,0  | 96,0  | 97,0  | 96,0  | 97,0  | 96,0  | 97,0  |

Корелации в 12-те анализирани с ААА проби (r>0,574)

Положителни

Pb - Ag 0,93

Cu - Bi 0,92

Sb - Ag 0,83

Sb - Zn 0,77

Zn - Ag 0,75

Pb - Sb 0,70

Pb - Zn 0,63

Au - Fe 0,59

Полуколичествен спектрален анализ

|        |        |      |       |      |  |
|--------|--------|------|-------|------|--|
| В, г/т | 30     | 30   | 30    | 10   |  |
| Ва, -  | 300    | 300  | 300   | 300  |  |
| Ве, -  | 0,3    | 0,1  | 0,3   | 0,1  |  |
| Сг, -  | 10     | 10   | 10    | 10   |  |
| Са, -  | сл.сл. | сл.  | 0,3   | 0    |  |
| Ge, -  | сл.сл. | 0    | сл.   | 0    |  |
| Мо, -  | 0,3    | 1    | 0,3   | 0,1  |  |
| Р, -   | сл.    | сл.  | сл.   | сл.  |  |
| Рb, -  |        |      |       |      |  |
| Sc, -  | 3      | 3    | 6     | 3    |  |
| Sl, -  | 0      | 60   | 30    | 0    |  |
| Ti, -  | 6000   | 3000 | >6000 | 3000 |  |
| V, -   | 30     | 30   | 10    | 10   |  |
| W, -   | 10     | 6    | 10    | 3    |  |
| Zr, -  | 100    | 100  | 100   | 100  |  |

|             |      |
|-------------|------|
| Отрицателни |      |
| Bi - Sb     | 0,81 |
| Cu - Sb     | 0,81 |
| Cu - Ag     | 0,77 |
| Cu - Zn     | 0,75 |
| Bi - Ag     | 0,71 |
| Bi - Zn     | 0,63 |
| Bi - Pb     | 0,53 |

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Сулфиден концентрат от отпадъка |      |
| в Голям Буковец                 |      |
| Атомно-абсорбционен анализ      |      |
| Fe, тегл.%                      | 21,5 |
| Ag, г/т                         | 80   |
| As, -                           | 5,4  |
| Au, -                           | 5,3  |
| Cu, -                           | 0,4  |

Забележка: Номерът на точката е с удебелен шрифт, в скоби е дълбочината в см. Атомно-абсорбционният анализ навсякъде показва  $T_i < 1$  г/т. С полуколичествен спектрален анализ в отпадъка не са открити (в скоби е откриваемият минимум, г/т): Ce(100), Hg(30), In(3), Li(10), La(30), Sn(3), Y(3) и Yb(3)

Au—Cu—Bi е характерна за наложената арсенидно-сулфидна минерализация в Мартиново (Д р а г о в, 1993).

В Голям Буковец (табл. 4) корелацията Cu—Bi също е подчертана, което отразява халкопирит-бисмутинитовата връзка в сулфидите от Мартиново (тези от Чипровци се флотират и отиват в концентрата). В смесеното отпадъкохранилище обаче между златото и горните два метала определено липсва корелация, което може да се обясни със смесването на отпадъци от три находища, разрушило естествената им връзка. Другата подчертана корелация в Голям Буковец е Pb—Zn—Sb—Ag, която без съмнение отразява минералната парагенеза в Чипровци. Важно е също, че между двете групи елементи, Cu—Bi и Pb—Zn—Sb—Ag, има отрицателна корелация, което показва, че когато в пробата има много материал от Мартиново (Cu—Bi), материалът от Чипровци (Pb—Zn—Sb—Ag) е малко и обратно. В Голям Буковец се проявява макар и слаба, но статистически значима положителна корелация Au—Fe, характерна за рудите в Говежда, където златото е привързано към железните сулфиди.

В това изследване не бяха правени анализи на водите в района, защото има изчерпателни данни от компетентни организации, дискутирани от Й о ц о в и др. (1993).

## Хранилищата като източници на полезни и вредни компоненти

Двете техногенни тела в Мечи дол и Голям Буковец представляват финозърнести кварц-хлорит-калцит-сидеритови отложения с около 13 % желязо във вид главно на магнетит и пирит освен сидерита. Най-характерните минерално-парагенетични и геохимични връзки в находищата са запазени и в отпадъкохранилищата. Данните за средните съдържания на метали в повърхностния слой (табл. 3 и 4) дават основание двете тела да се разглеждат като потенциален източник на Fe, Cu, Au и Ag, още повече че първоначалните опити за флотация на сулфидите показват възможностите за извличане на благородните метали в продукт, който по съдържание на злато би могъл да бъде междинен за сулфидната флотация в челопешката фабрика (Х а д ж и е в, 1996, и анализите на извлечените сулфидни фракции в табл. 3 и 4). Според Й о ц о в и др. (1993) остатъкът след сулфидната флотация на отпадъците е годен за строителен материал.

Колкото се отнася до екологичната опасност за района, свързана с двете отпадъкохранилища, има няколко причини да се приеме, че е относително ниска. Най-голям риск крият съдържанията на арсен, около 1%. Но този елемент присъства главно във формата на трудно разтворимия арсенопирит (табл. 1). За интензивното му изнасяне е необходима силна циркулация на богати на кислород води (R i c h a r d s o n, V a u g h a n, 1989), условия за каквато няма в погребаните в хранилищата ситно смлени отпадъци, както беше показано и за Челопешкото хранилище (В е с е л и н о в и др., 1995) и което се потвърждава от свежестта на минералните зърна. Освен това дори и пиритът, и другите сулфиди да се окислят до най-мощния разрушаващ агент сярната киселина, последната веднага ще реагира с обилния калцит и другите карбонати, което ще неутрализира действието ѝ. Така че рискът от такова замърсяване е нисък, стига отпадъците да са погребани в хранилищата. Не можем да не се съгласим и със заключението на Й о ц о в и др. (1993), че ефикасна изолация на замърся-

ването може да се постигне с отводняване на хранилищата, пример за което е Мечи дол, отводнено вече повече от десет години. Тези изводи са проверени и потвърдени с преки изследвания на замърсяването на почвите и растителността в непосредствена близост до двете отпадъкохранилища (Узунов и др., 1996).

Задължени сме на ръководството на рудника и обогатителната фабрика в Мартиново за съдействието при провежданите изследвания. Към изучаване на двете хранилища бяхме насочени от П. Драгов, на когото сме задължени и за постоянния интерес и напътствия. М. Караджов ни помогна в извеждането на корелациите, а доброжелателната критика на Н. Семков допринесе за подобряване на работата. Финансирането на изследванията беше осигурено от Националния фонд „Научни изследвания“ договор НЗ-2/91.

## Л и т е р а т у р а

- Берлинский, А. И. 1988. Разделение минералов. М., Недра, 228 с.
- Веселинов, И., В. Коларова, А. Хаджиев, Е. Хрисчева, Т. Керестеджиан. 1996. Отпадните продукти в хранилището на обогатителната фабрика в Челопеч — минераложки и геохимични изследвания. — Минно дело и геол. 4, 11—14.
- Драгов, П. 1993. Рудообразователни процеси в Чипровската рудна зона. — Автореф. дис., С., БАН, 66 с.
- Драгов, П., Н. Обретенов. 1974. Серебряно-свинцовое месторождение Чипровци. — В: Кольковски, Б., П. Драгов (ред.). Двенадцать рудных месторождений Болгарии. С., БАН, 80—104.
- Йоцов, И., Н. Семков, Л. Божилов, М. Грозданов, Г. Николов. 1993. Доклад по състоянието на запасите от минерално-суровинни ресурси в Чипровския регион. — С., Минералагроинженеринг-ЕООД, 112 с.
- Узунов, К., В. Коларова, В. Захариева. 1996. Замърсяване на почвите и растенията с тежки метали в районите на хвостохранилищата в Челопеч, Мартиново и Чипровци. — Минно дело и геол. (под печат).
- Хаджиев, А. 1996. Получаване на колективни сулфидни концентрати от отпадните продукти на обогатителните фабрики в Челопеч, Мартиново и Чипровци. — Минно дело и геол. (под печат).
- Dra g o v, P., H. N e u k o v. 1991. Carbonate petrology of the Čiprovci ore zone. — Geologica Balc., 21(1), 69-98.
- R i c h a r d s o n, S., D. J. V a u g h a n. 1989. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. — Min. Mag., 53, 223-229.

*Одобрена на 20.05.1996 г.*

*Accepted May 20, 1996*