

Геохимия редкоземельных элементов в хвостах добычи и переработки вольфрамовых руд

© *А. М. Плюснин, В. В. Дабеева, Д. И. Жамбалова, Е. Г. Перязева, В. С. Ташлыков*
Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия. E-mail: plusnin@ginst.ru

В кислых поровых водах хвостохранилищ накапливаются редкоземельные элементы. Они поступают в раствор при разложении сульфидных и породообразующих минералов. При длительном хранении меняется соотношение между легкими и тяжелыми редкими землями.

Ключевые слова: вольфрамовые месторождения; хранение отходов; кислые воды; редкоземельные элементы.

Geochemistry of rare earth elements in tailings of mining and processing of tungsten ore

A. M. Plyusnin, V. V. Dabaeva, D. I. Zhambalova, E. G. Peryazeva, V. S. Tashlikov
Geological Institute, SB RAS, Ulan-Ude, Russia. E-mail: plusnin@ginst.ru

Rare earth elements accumulate in acidic pore waters of tailings. They enter a solution at decomposition of sulfide and rock-forming minerals. Long-term storage changes the ratio between light and heavy rare earths.

Keywords: tungsten deposits; waste storage; acidic water; rare earth elements.

Технологии добычи и переработки руд предполагают размещение на поверхности значительных объемов твердых и жидких отходов. Твердые отходы делятся на две группы: отходы добычи — вскрышные породы и отходы переработки — хвосты. Оба вида отходов содержат в своем составе неустойчивые в экзогенных условиях минералы. Горные породы твердых отходов издроблены в технологическом процессе, оставшаяся после извлечения полезного компонента рудная минерализация доступна воздействию воды, кислорода и др. агентов выветривания. Жидкие отходы представлены двумя типами: рудничными водами и сточными водами обогатительных фабрик. Все виды отходов активно взаимодействуют с окружающей средой, многие компоненты, находящиеся в их составе, переходят в легкоподвижные формы нахождения, которые загрязняют почву, растительность, атмосферу, поверхностные и подземные воды окружающих территорий [1, 3].

Нами исследовались отходы добычи и переработки вольфрамового месторождения Бом-Горхон и вольфрамово-молибденовых месторождений Джидинского рудного поля. Вольфрамовое оруденение месторождения Бом-Горхон связано с кварцевыми жилами, с зонами грейзенизации. Главными минералами жил являются кварц, микроклин, мусковит, пирит, гюбнерит. Второстепенные минералы представлены флюоритом, тонкочешуйчатым мусковитом, биотитом, альбитом, эпидотом, молибденитом, сфалеритом, висмутином и козалитом. Добыча руды ведется путем разработки карьеров и штольнями. Хвосты переработки размещаются в долинах ручьев Бом-Горхон и Зун-Тигня, где складировано сотни тысяч тонн песков, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав песков переработки руд Бом-Горхонского месторождения, %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.	Сумма	S	F
75,3	0,23	7,9	4,86	0,1	0,09	1,17	1,86	2,82	0,13	2,36	98,91	2	0,23

Джидинское рудное поле представлено тремя месторождениями — Первомайским молибденовым; Инкурским и Холтосонским вольфрамовыми, которые обрабатывались карьерами и штольнями с 1938 года. Природно-техногенная система занимает площадь более 100 км². В нее входят отвалы вскрышных пород, хвосты переработки руд, разведочные штольни из которых изливаются рудничные воды. При разработке месторождений сформировано более 40 млн т отходов переработки, которые размещены в Барун-Нарынском хвостохранилище, химический состав песков представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав песков хвостов переработки Джидинских месторождений, %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.	Сумма	S	SO ₃
52,2	0,65	12,2	5,20	0,20	4,60	5,81	2,14	4,09	0,16	4,71	93,87	2,94	7,36

В химическом составе хранящихся песков имеются существенные различия, что связано с геологическими условиями и способом разработки месторождений. На Бом-Горхонском месторождении вольфрамит добывался, в основном, из кварцевых жил. На Джидинских месторождениях в добычу вовлекались кварцевые жилы, минерализованные штокерки и околорудно измененные породы, в том числе и грейзены.

Редкоземельные элементы на вольфрамовых месторождениях концентрируются в основном в моноците и в меньшей степени в ксенотиме. Кроме того редкоземельные элементы ассоциируются с флюоритом, галенитом, пиритом, молибденитом, вольфрамитом. Суммарное содержание редких земель в вольфрамите грейзенизированных гранитов, к примеру на Спокойнинском вольфрамовом месторождении, составляет 180-200 г/т, а из кварц-мусковит-альбитовых стяжений — 290-309 г/т [2]. Формирование вольфрамовых месторождений происходит в несколько стадий, гидротермальные растворы на разных стадиях формирования оруденения имеют различный рН среды. Это сказывается на количественном и качественном составе переносимого рудного вещества. Грейзенизация, связанная с потоком кислых флюидов, характеризуется низким содержанием в моноците, флюорите, вольфрамите легких лантаноидов, а при формировании кварц-мусковит-альбитовых стяжений из щелочных растворов их доля возрастает.

При переработке руд на обоих рудниках применялась гравитационно-флотационная технология извлечения вольфрамита. Сульфидная минерализация, присутствующая в рудах, практически вся оказалась в хвостохранилище. При длительном хранении произошло ее значительное разложение. Многие рудные компоненты перешли в подвижное состояние, мигрировали за границы хвостохранилищ, произошло загрязнение подземных и поверхностных вод, донных отложений, почв. В табл. 3 и 4 представлены содержания некоторых рудных компонентов в донных отложениях поверхностных вод.

Таблица 3

Результаты анализа донных отложений прудов-отстойников в долине рек Бом-Горхон и Зун-Тигня, ppm

	S,%	F,%	Fe ₂ O ₃ ,%	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Pb	Bi	As	Cd
Min	0,1	0,02	3,74	18	36	547	6	420	47	129	3	14
Max	1,35	0,86	6,67	45	124	3249	85	2488	345	1647	29	101
Среднее	0,75	0,31	5,2	22	83	1707	36	1386	187	731	15	37

Таблица 4

Донные отложения в ручье, вытекающем из штольни Западная, ppm

	S,%	F,%	Fe ₂ O ₃ ,%	Ni	Cu	Zn	Mo	W	Pb	Bi	As	Cd
Min	1,9	1,5	6,3	14	800	163	14	-	427	-	0,1	-
Max	4,2	13,5	30,2	37	2850	540	37	-	1900	-	24	-
Среднее	3,2	4,4	17,2	22	1589	364	22	-	920	-	8,2	-

Техногенные пески после длительного хранения на обеих территориях вовлечены во вторичную переработку. Оказалось, что при их переработке промывные воды очень быстро становятся кислыми, рН растворов достигает 2,4-2,8. Редкоземельные элементы в кислой среде становятся активными мигрантами. Их суммарная концентрация в поровых водах техногенных песков достигает нескольких миллиграммов на литр раствора (табл. 5). Отмечается зависимость концентрации редких земель от рН среды. Наиболее высокие концентрации фиксируются в сильно кислых водах. Нами установлено, что в рудничных водах, химический состав которых формируется, в основном, за счет окисления сульфидной минерализации, содержание редких земель ниже, чем в поровых водах хвостохранилищ. Это связано с тем, что редкие земли в значительной степени связаны с порообразующими минералами, которые обладают большей устойчивостью в окислительных условиях. Но при длительном хранении хвостов переработки формируется кислая среда и породы подвергаются кислотному разложению и, отмечается рост содержания редких земель в поровых водах.

Установлены различия в соотношении легких и тяжелых редких земель в поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов (табл. 5). Эти различия связаны с тем, что в разработку на Джидинских месторождениях вовлекалась минерализация, заключенная в грейзенах, которая сформировалась под воздействием кислых гидротермальных растворов, где доля тяжелых лантаноидов и иттрия выше. А на Бом-Горхонском месторождении вольфрамит добывается, в основном, из кварцевых жил, которые сформировались из щелочных растворов, в которых доминировали легкие лантаноиды.

Таблица 5

Содержание редкоземельных элементов в кислых поровых водах хвостохранилищ
Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов, мкг/л

Песок	Джидинский	Бом-Горхонский
pH	4,0	2,46
La	158	742
Ce	477	1665
Pr	74,5	176
Nd	394	661
Sm	132	139
Eu	31,6	21
Gd	125	69
Tb	19,5	11
Dy	125	50
Ho	32,1	10
Er	70,8	29
Tm	11,2	4
Yb	72,4	25
Lu	9,74	3
Y	692	333
Σ TR	2280	3938
Ce/Y	0,7	5
Σ La+Ce/ Σ Y+Yb	0,8	6,7

Исследование выполнено при финансовой поддержке проектов: фундаментального базового проекта № 0340-2016-0006 и РФФИ № 15-45-04056 р_сибирь_a.

Литература

1. Газовый перенос элементов из сульфидных хвостохранилищ / С. Б. Бортникова [и др.] // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы второй всерос. конф. с международным участием. Владивосток: Дальнаука, 2015. С. 450–453.
2. Поведение лантаноидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье) / Ю. А. Попова [и др.] // Геохимия. 2017. № 2. С. 178–185.
3. Смирнова О. К., Плюснин А. М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Монография. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2013. 181с.

Плюснин Алексей Максимович, доктор геолого-минералогических наук, заместитель директора по науке Геологического института СО РАН, г. Улан-Удэ.