

УДК 550.4:551.2; 550.4:551.2; 549:62

## Прогноз геоэкологических последствий разработки месторождения вольфрама Бом-Горхон (Забайкалье)

О. В. ЕРЕМИН<sup>1</sup>, Е. С. ЭПОВА<sup>1</sup>, Г. А. ЮРГЕНСОН<sup>1</sup>, О. К. СМИРНОВА<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН, ул. Недорезова, 16а, Чита 672014 (Россия)

E-mail: yeroleg@yandex.ru

<sup>2</sup>Геологический институт Сибирского отделения РАН, ул. Сахьяновой, 6а, Улан-Удэ 670047 (Россия)

(Поступила 07.10.13)

### Аннотация

В результате экспериментов по выщелачиванию сернокислотными растворами руд месторождения Бом-Горхон (Забайкалье) обнаружены основные подвижные элементы: Zn, Cu, Pb, Fe, Cd, Mn, Ca, Sr, W. С использованием программы “Селектор” проведены термодинамические расчеты равновесных состояний техногенных вод рудника. Определены ассоциации возможных минеральных фаз, существенная часть которых содержится в продуктах современного минералообразования в отходах горного производства. Подтверждена правомерность использования физико-химического моделирования для прогноза геоэкологических последствий разработки рудных месторождений.

**Ключевые слова:** экспериментальное выщелачивание, миграция элементов, термодинамическое моделирование, современное минералообразование, прогноз геоэкологических последствий горного производства

### ВВЕДЕНИЕ

Бом-Горхонское месторождение вольфрама гюбнерит-сульфидно-кварцевого минерального типа грейзеновой формации расположено в юго-западной части Забайкальского края, в 10 км к северо-востоку от села Новопавловка (рис. 1). Вольфрамоносные кварцевые жилы локализованы в гранитах гуджирского магматического комплекса позднеюрского возраста. Жилы имеют северо-восточное простирание, юго-восточное падение под углами 15–25°. Мощность жил достигает первых метров в раздувах. Главные минералы жил – кварц, микроклин, мусковит, пирит, гюбнерит. Среди главных минералов зоны окисления установлены гетит, гидрогетит, тунгстит и ярозит. Второстепенные минералы представлены флюоритом, тонкочешуйча-

тым мусковитом, биотитом, альбитом, эпидотом, адуляром, хлоритом, молибденитом, сфалеритом, висмутином и козалитом, шеелитом и др. (табл. 1). Группу второстепенных окисленных минералов составляют мартит, гидрогематит, бисмутит и ферримолибденит, халькозин, ковеллин. Среди аксессуарных минералов обнаружены берилл, апатит, халькопирит, касситерит, магнетит, гематит, галенит, станнин, пирротин, тетрадимит, самородный висмут, канницарит, гладит, хамарит [1, 2].

Добыча и обогащение руд на этом участке ведутся с 80-х годов прошлого столетия. При переработке руды по флотационно-гравитационной технологической схеме получают товарные вольфрамитовый и сульфидный концентраты. Массивы отходов обогащения размещаются вниз по течению ручьев



Рис. 1. Расположение месторождения Бом-Горхон.

Зун-Тигня и Бом-Горхон. Они насыщены водами обогатительной фабрики и атмосферных осадков. Кислотность вод находится в пределах pH 2,7–3,5. При взаимодействии с атмосферными осадками сульфиды руд, концентраты и хвосты обогащения окисляются, образуя разнообразные сульфаты на геохимических барьерах. В данной работе представлены результаты экспериментального изучения взаимодействия руд месторождения со слабокислыми растворами серной кислоты с целью оценки подвижности рудных элементов и их возможного влияния на окружающую среду.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### Материалы

Образцы руд отобраны из карьера и рудного отвала штолен. Для проведения экспериментов использованы пробы руды, усредненные по минеральному составу и сопоставимые с образцами, поступавшими на обогатительную фабрику. Минералогический анализ проб проведен для пяти классов крупности, мм: 1–2, 0,5–1, 0,5–0,1, 0,1–0,074, <0,074.

##### Методы

Фракционирование полученных классов проводилось в бромформе, а также магнитной и электромагнитной сепарацией с использованием магнитов Сочнева и электромагнита УЭМ-1. Все образцы взвешивались на электронных весах и изучались под бинокляром, при необходимости в иммерсионных препаратах; шлифы и аншлифы изучены с использованием поляризационного микроскопа Axio Scope A-1 (фирма Karl Zeiss).

Химический анализ техногенных вод, отобранных из старых отстойников рудника, проведен методами атомно-абсорбционной спектроскопии, фотометрии и потенциометрии в лаборатории гидрогеологии и геоэкологии ГИН СО РАН, а также методом ICP-MS (ГЕОХИ СО РАН и “СЖС Восток Лимитед”, Чита). Растворы серной кислоты для экспериментов по выщелачиванию готовились из дистиллированной воды и концентрированной кислоты квалификации “ч. д. а.”.

Рентгеновская диагностика минералов произведена с использованием дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) методом порошка.

ТАБЛИЦА 1

Породообразующие и рудные минералы месторождения Бом-Горхон в образцах, использованных в экспериментах

| Силикаты      | Рудные минералы |                    | Акцессорные минералы |
|---------------|-----------------|--------------------|----------------------|
|               | Главные         | Второстепенные     |                      |
| Кварц         | Гюбнерит        | Флюорит            | Апатит               |
| Полевые шпаты | Пирит           | Молибденит         | Айкинит              |
| Биотит        |                 | Сфалерит           | Триплит              |
| Мусковит      |                 | Висмутин           | Станнин              |
| Эпидот        |                 | Козалит            | Пирротин             |
| Адуляр        |                 | Шеелит             | Троилит              |
| Хлорит        |                 | Халькопирит        | Тетрадимит           |
| Альбит        |                 | Касситерит         | Самородный висмут    |
| Берилл        |                 | Магнетит           | Бисмутоплагионит     |
|               |                 | Галенит            | Заварицкит           |
|               |                 | Тунгстит           |                      |
|               |                 | Сульфосоли висмута |                      |
|               |                 | Халькозин          |                      |
|               |                 | Ковеллин           |                      |

Исследование микроморфологии и химического состава отдельных фаз выполнено на растворовом электронном микроскопе LEO 1430VP.

Процессы сернокислотного выщелачивания руд проводились в прозрачных пластиковых сосудах вместимостью 20 мл, куда помещались образцы дробленой руды массой 40 г, крупностью 1–2 мм и диаметром 3–4 мм. Руда предварительно промывалась дистиллированной водой и высушивалась в сушильном шкафу при температуре 120 °С. На одну навеску руды использовали 500 мл сернокислого раствора. Кислотность растворов определялась рН-метром “Анион-7000” с универсальным рН-электродом ЭСК 10601/7 (для исходных растворов рН 2). Регулярная подача свежего раствора обеспечивалась с помощью перистальтической

насоса Peristaltic pump type pp1-05 с постоянной скоростью 1.5 мл/мин. Руду на протяжении всего эксперимента погружали в протекающий раствор. Конечные растворы отбирались по 45 мл, химический анализ их проводился методом ICP-84Т.

#### Термодинамическое моделирование

Для макрокомпонентов раствора старых отстойников рудника (табл. 2) и микрокомпонентов в составе Sr, Cu, Cd, F (табл. 3) сформирована термодинамическая модель равновесий с твердыми фазами с использованием среды программного комплекса “Селектор” [3]. Рассмотрены два варианта: а) при контакте

ТАБЛИЦА 2

Содержание макрокомпонентов в воде нижнего отстойника, мг/л

| Показатели                               | K + Na | Ca    | Mg    | Al    | Fe    | Mn    | Zn    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl   | CO <sub>2</sub> |
|--|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|------|-----------------|
| Концентрации<br>(аналитические)          | 2266.2 | 340.7 | 255.2 | 331.5 | 356.2 | 61.33 | 179.1 | 4623.1                        | 74.8 | 356.7           |
| Расчет<br>(окислительные<br>условия)     | 1757.6 | 1.9   | 0.5   | –     | –     | –     | –     | 2900                          | 73.0 | 5.5             |
| Расчет<br>(восстановительные<br>условия) | 1950.6 | 116.1 | 112.5 | –     | –     | –     | –     | 564.1                         | 19.9 | 5.0             |

ТАБЛИЦА 3

Содержание микрокомпонентов в воде нижнего отстойника, мкг/л

| Показатели                         | Sr   | Cu   | Cd   | F    |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| Концентрации (аналитические)       | 2299 | 1442 | 2770 | 3400 |
| Расчет (окислительные условия)     | –    | –    | –    | 3373 |
| Расчет (восстановительные условия) | 196  | –    | –    | 3050 |

с современной атмосферой (окислительные условия); б) в анаэробных (восстановительных) условиях среды.

Возможные компоненты модельной системы формировались из баз данных термодинамических свойств газов, твердых веществ и компонентов водных растворов [4–8]. Химические классы гидроксидов, сульфатов, сульфидов и карбонатов представлены в виде твердых растворов. Расчет проведен для стандартных температуры и давления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Минеральный состав руд

Во всех использованных классах руды присутствуют следующие минералы: гюбнерит, представленный таблитчатыми, реже призматическими, зернами; шеелит, почти в 50 % случаев находящийся в сростках с гюбнеритом (см. табл. 1); пирит, часто в сростках с кварцем; сфалерит, в пластинках неправильной формы, реже в зернах; висмутин. При изучении аншлиф-брикетов установлено, что висмутовый минерал представлен также анизотропной свинцово-висмутовой фазой типа айкинита ( $PbCuBiS_3$ ). В незначительных количествах обнаружен молибденит, а также халькопирит, ковеллин и магнетит. В единичных зернах с помощью микронзондового анализа выявлен редчайший минерал заваричкит ( $BiOF$ ). Состав его не однороден, но основные компоненты содержатся в следующих количествах, мас. %: Bi 43.76, O 33.37, F 5.52. Кроме того, в качестве механических примесей в руде присутствуют следующие элементы, мас. %: Al 1.74, Fe 1.77, Cu 2.46, Zn 3.61, Cd 0.86, Pb 3.85 и S 3.06.

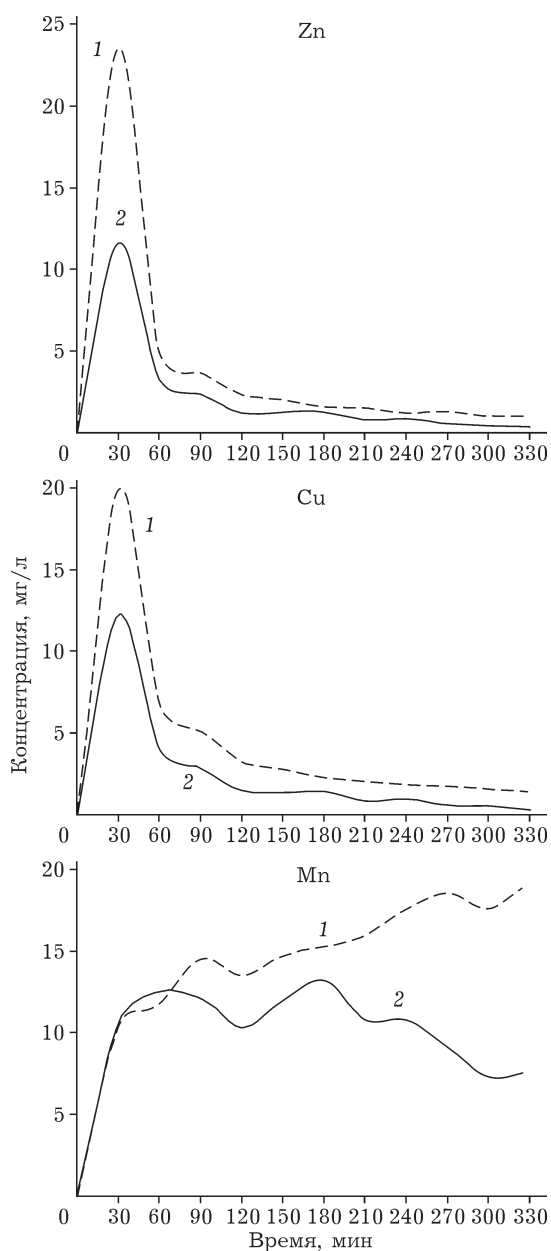


Рис. 2. Изменение концентрации Zn, Cu и Mn в фильтрате. Размер зерен, мм: 1–2 (1), 3–4 (2).

ТАБЛИЦА 4

Результаты моделирования с использованием ПК “Селектор” равновесных состояний техногенных вод рудника Бом-Горхон

| Окислительные условия<br>(раствор: $E_h = 1034$ мВ, pH 2.3)               | Восстановительные условия<br>(раствор: $E_h = -154$ мВ, pH 6.9) |
|---|---|
| <b>Алюмосиликаты</b>  | <b>Алюмосиликаты</b>  |
| Биотит $K(Fe,Mg)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH,F)_2$ (1.0 г)                        | Биотит (1.0 г)  |
| Монтмориллонит $Mg_{0.45}Fe_{0.34}Al_{1.61}Si_{3.82}O_{10}(OH)_2$ (0.1 г) | Монтмориллонит (0.1 г)  |
| <b>Гидроксиды (0.2 г)</b>   | <b>Гидроксиды (0.7 г)</b>                                       |
| Гидрогетит $FeOOH \cdot nH_2O$  | Гидрогетит  |
| Вернадит $MnO_2 \cdot nH_2O$  |   |
| <b>Сульфаты (1.4 г)</b>   | <b>Сульфаты (3.3 г)</b>   |
| Бианкит $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$  | Бианкит   |
| Ганнингит $ZnSO_4 \cdot H_2O$   | Ганнингит   |
| Бойлеит $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$  | Бойлеит   |
| Госларит $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$   | Госларит  |
| Эпсомит $MgSO_4 \cdot 4H_2O$  | Эпсомит   |
| Гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  | Гексагидрит   |
| Кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$   | Кизерит   |
| Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$   | Гипс  |
| Ангидрит $CaSO_4$   | Ангидрит  |
| Целестин $SrSO_4$   |   |
| Леонит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  |   |
| Антлерит $Cu_3SO_4(OH)_4$   |   |
| Бонатит $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  |   |
| Ростит $AlSO_4OH \cdot 5H_2O$   | Ростит  |
| <b>Карбонаты (1.5 г)</b>  | <b>Карбонаты (1.7 г)</b>  |
| Доломит $(Ca,Mg)CO_3 \cdot 2H_2O$   | Доломит   |
| Отавит $CdCO_3$   | Сидерит $FeCO_3$  |
|   | Кутногорит $CaMnCO_3$   |
|   | Стронцианит $SrCO_3$  |
|   | <b>Сульфиды (0.4 г)</b>   |
|   | Марказит $FeS_2$  |
|   | Борнит $Cu_5FeS_4$  |
|   | Гриноцит $CdS$  |

Среди минералов зоны окисления зафиксированы тунгстит ( $WO_2(OH)_2$ ), ферритунгстит ( $Fe_2W_2O_{9.3}H_2O$ ), ферримолибдит ( $Fe_2Mo_3O_{12.7}H_2O$ ). Породообразующие и жильные минералы представлены кварцем, полевыми шпатами, эпидотом, мусковитом и биотитом, флюоритом. Флюорит содержит наряду с фтором и кальцием редкие земли, источником которых служит также монацит. Полевые шпаты представлены микроклином, альбитом, адуляром, описанными ранее в рудах [9, 10].

#### Химический состав растворов

Химический анализ фильтрационных растворов показал высокую мобильность следующих элементов: Zn, Pb, Cu, Cd, W, Fe, Mn, Sr, Ca. Изменение концентраций некоторых подвижных элементов представлено на рис. 2.

Во всех случаях максимальные концентрации фиксируются в первые минуты фильтрации, далее они постепенно снижаются. Исключение составляют Ca, Sr и Mn: содер-

жание этих элементов повышается, причем эта закономерность характерна для материала размерностью 1–2 мм. В целом, динамичные эксперименты показали, что более интенсивно протекают реакции с участием более мелкой фракции.

#### *Термодинамическая модель равновесных состояний вод старых отстойников*

Результаты экспериментов по термодинамическому моделированию представлены в табл. 2–4.

Видно (см. табл. 4), что в восстановительных условиях образуется больше твердофазных компонентов по общей массе, чем при контакте с кислородом. При этом такие элементы, как Cu, Cd, Fe, Mn, Sr, в зависимости от окислительных или восстановительных условий среды трансформируются из растворов в различные химические классы. Твердый раствор сульфидов формируется только из Fe, Cu и Cd при восстановительных условиях.

#### *Минеральный состав продуктов окисления руд и концентратов*

В ходе изучения продуктов окисления руд и сульфидных концентратов Бом-Горхонско-

го месторождения методами рентгеноструктурного анализа и микрозондовых исследований (рис. 3, 4) выявлено большое число различных сульфатов: ганнингит, уилкоксит ( $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), ростит, старкеит, бойлеит ( $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), роценит ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), сидеротил ( $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), халькантит ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), галотрихит ( $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), квасцы ( $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и др. Кроме того, установлена фаза  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ранее неизвестная среди природных образований.

На рис. 3 представлен образец со склада сульфидного концентрата. На электронно-микроскопическом снимке хорошо виден пирит (1), на котором сформирована тонкая корка госларита (2), образовавшегося в результате окисления сфалерита. Судя по спектральным данным, госларит содержит наряду с цинком, серой и кислородом примеси марганца, железа и меди. На рис. 4 представлена минеральная ассоциация, состоящая из четырех минералов: купрогосларита (1) – основы ассоциации, который содержит в качестве примесей марганец и железо; гипса (2), содержащего железо, медь, цинк и кадмий, которые присутствуют, вероятно, в виде собственных минеральных фаз; бианкита (3)

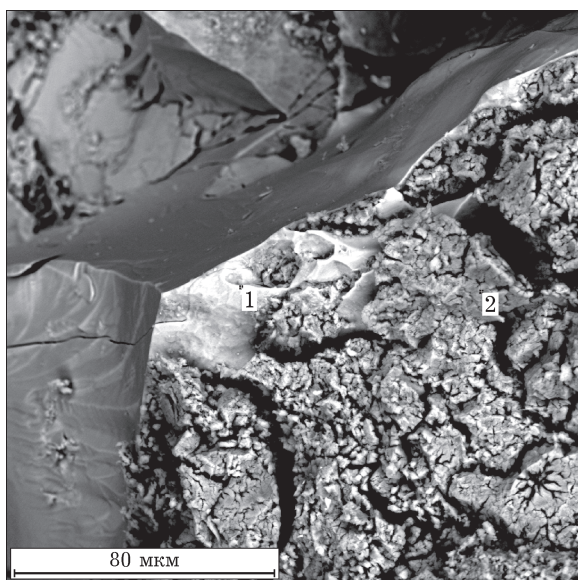


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок новообразованных минералов пиритового концентрата: 1 – пирит, 2 – госларит.

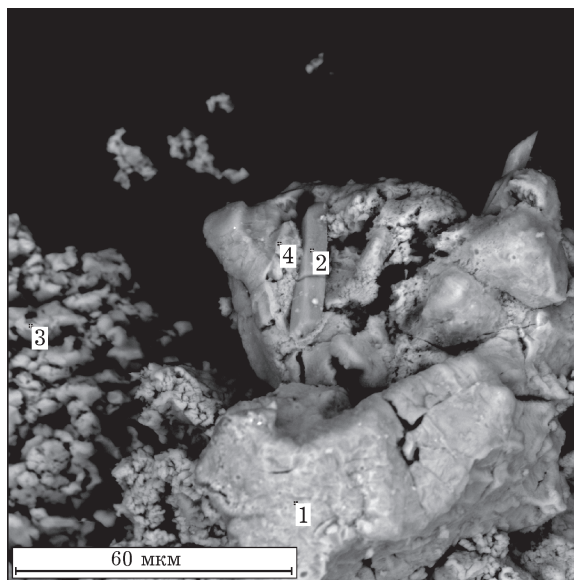


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок новообразованных сульфатов: 1 – купрогосларит, 2 – гипс, 3 – бианкит, 4 – пойтевинит.

и редчайшего пуатвенита ((Cu, Fe, Zn) SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) (4).

В качестве примесей сульфаты содержат кадмий, молибден, свинец, мышьяк, селен, теллур и другие токсичные элементы.

Все эти минералы легко растворяются в воде, и их составные части, включая сульфат-анион, переносятся в отстойники.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов по кислотному выщелачиванию руд Бом-Горхонского месторождения вольфрама (Забайкалье) установлено, что цинк, медь, марганец и кальций характеризуются максимальной растворимостью, железо и свинец – меньшей величиной. В незначительных количествах выносятся кадмий, вольфрам и стронций.

Исходя из модельных расчетов, все рудные элементы и их примеси мобилизуются при контакте со слабокислыми серными растворами, что в природных условиях способствует их миграции из областей хранения продуктов горного производства в окружающие ландшафты.

Минералогические исследования, выявившие довольно широкий спектр продуктов современного минералообразования, показали, что этот процесс реализуется на геохимических барьерах из водотоков, дренирующих склады сульфидных концентратов и массивы отходов обогащения руд, и способствует их очищению от токсичных элементов. Тем не менее интенсивная миграция токсичных элементов приводит к концентрированию их в водоотстойниках, последующему осаждению в виде сульфатов в окислительных условиях и сульфидов в восстановительных условиях среды.

Приведенные данные по минеральному составу продуктов современного минералообразования свидетельствуют о том, что минеральные фазы, полученные в результате физико-химического моделирования, в целом соответствуют минеральным ассоциациям природных сульфатов, формирующимся в процессах окисления, миграции и последующего минералообразования на геохимических барьерах.

Работа поддержана РФФИ (проекты № 13-05-01155; 14-05-98012\_r\_сибирь\_a).

Авторы благодарят З. Ф. Ущиповскую (ИЗК СО РАН) за проведение рентгеновской диагностики минералов, С. В. Канакина (ГИН СО РАН) за исследование микроморфологии и химического состава отдельных фаз на растровом электронном микроскопе LEO 1430VP.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Забайкалья. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. Т. 2. 360 с.
- 2 Онтоев Д. О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М.: Наука, 1974. 244 с.
- 3 Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.
- 4 Еремин О. В. // Тр. II Всерос. симп. с междунар. участием "Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий" и VIII Всероссийских чтений памяти академика А. Е. Ферсмана "Современное минералообразование", 24–27 ноября 2008 г., Чита, Россия. Чита: Изд-во ЗабГГПУ, 2008. с. 98–99.
- 5 Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- 6 Grevel K-D, Majzlan J. // Chem. Geol. 2011. Vol. 286. P. 301–306.
- 7 Johnson J. W., Oelkers E. H., Helgeson H. C. // Computers and Geosciences. 1992. Vol. 18, No. 7. P. 899–947.
- 8 Yokokawa H. // J. Natlo Chem. Lab. Ind. 1988. Vol. 83. P. 27–118.
- 9 Чернов Б. С., Могилевкин С. Б., Скоробогатова Н. В. Молибден-вольфрамовая формация // Условия образования и критерии поисков промышленных вольфрамовых месторождений Забайкалья. М.: ВИМС, 1976. С. 21–67.
- 10 Корчагин У. А., Мухаммедшин А. К., Юргенсон Г. А. Состав и свойства вольфрамитов Бом-Горхонского месторождения (Западное Забайкалье) // Тр. СНИИГГиМС. 1974. Вып. 191. С. 29–33.