

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВОДЫ С ПОРОДАМИ И РУДАМИ ВОЛЬФРАМОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОМ-ГОРХОН (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Ерёмин¹ О.В., Эпова¹ Е.С., Смирнова² О.К., Юргенсон¹ Г.А.

¹ *Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
г. Чита, e-mail yeroleg@yandex.ru*

² *Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ*

Введение

Бом-Горхонское вольфрамовое месторождение расположено в юго-восточной части Забайкальского края, недалеко от села Новопавловка. Рудные проявления представлены кварц-гюбнерит-сульфидными жилами в гранитных массивах. В настоящее время на действующем руднике ведётся добыча и обогащение вольфрамовых руд. В предлагаемой работе представлено изучение взаимодействий руд и пород месторождения со слабокислыми растворами серной кислоты с целью оценки подвижности рудных элементов и их возможного влияния на окружающую среду.

Материалы и методы

Образцы пород отобраны из карьера месторождения. Минералогический анализ проведён для пяти классов: крупностью более 1 мм; 0.5-1 мм; 0.5-0.1 мм; 0.1-0.074 мм, менее 0.074 мм. Использовались методы разделения в бромформе, магнитная и электромагнитная сепарация с применением магнитов Сочнева и электромагнита УЭМ-1. Все классы взвешивались на электронных весах и изучались под биноклем, при необходимости в иммерсионных препаратах. Во всех классах отмечен гюбнерит, представленный таблитчатыми, реже призматическими зёрнами. Шеелит также содержится во всех фракциях, около половины этого минерала отмечается в сростках с гюбнеритом. Из рудных минералов также присутствует пирит, часто в сростках с кварцем. Сфалерит наблюдается в пластинках неправильной формы, реже в зёрнах. Висмутин отмечен во всех классах. При изучении аншлиф-брикетов установлено, что висмутовый минерал представлен также анизотропной свинцово-висмутовой сульфосолью типа айкинита. В небольших количествах отмечены халькопирит, ковеллин и магнетит. Из породообразующих минералов определены кварц, полевые шпаты, эпидот, мусковит и биотит.

Техногенные воды отобраны из старых отстойников рудника. Химический анализ макрокомпонентного и микрокомпонентного состава проведён методами «мокрой» химии, атомно-абсорбционной спектроскопии и потенциометрии.

Растворы серной кислоты для экспериментов по выщелачиванию готовились из дистиллированной воды и концентрированной кислоты марки ЧДА.

Экспериментальная часть

Динамичные эксперименты по сернокислотному выщелачиванию Бом-Горхонских руд проводились в прозрачных пластиковых сосудах объемом 20 мл, в которые помещались образцы дробленой руды весом 40 г, крупностью 1÷2 мм и 3÷4 мм. Руда перед экспериментом промывалась дистиллированной водой и высушивалась в сушильном шкафу при температуре 120°C. На одну навеску приходилось 500 мл сернокислого раствора. Исходные растворы имели pH=2, кислотность определялась pH-метром «Анион-7000» с использованием универсального pH-электрода ЭСК 10601/7. Регулярная подача свежего раствора обеспечивалась с помощью перистальтического насоса «Peristaltic pump type pp1-05» с постоянной скоростью 1.5 мл/мин. Руда на протяжении всего эксперимента была

погружена в протекающий раствор. Конечные растворы отбирались по 45 мл, химический анализ последних проводился методом ICP-84Т.

Выщелачивание дробленых образцов Бом-Горхонской руды сернокислотными растворами показали высокую мобильность следующих элементов Zn, Pb, Cu, Cd, W, Fe, Sr, Ca, Mn. Изменение их концентраций в отработанных растворах представлены на рисунках 1-8. Содержание Ag и Y с течением времени в растворе не меняется и составляет 0.01 мг/л и 0.02 мг/л соответственно.

Во всех случаях максимальные значения концентраций характерны для первых минут выщелачивания, после чего постепенно снижаются, за исключением Sr, Ca и Mn. Содержание этих элементов с течением времени в растворе повышается, такая закономерность характерна лишь для опытов с рудой крупностью 1÷2 мм. В целом, все динамические эксперименты показали, что более интенсивно идет преобразование руды именно этой фракции.

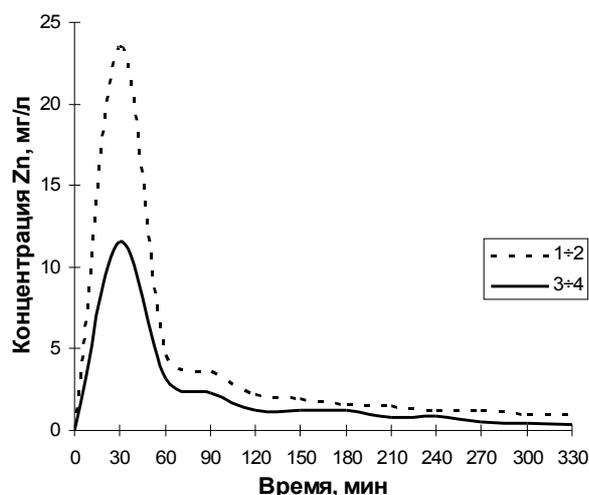


Рис. 1. Изменение концентрации Zn в отработанном растворе

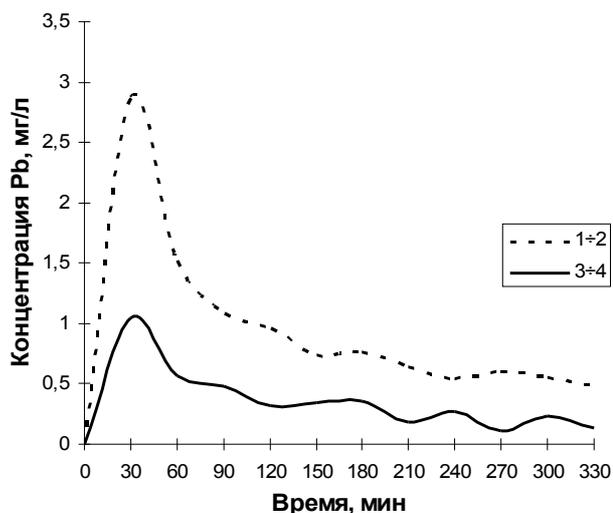


Рис. 2. Изменение концентрации Pb в отработанном растворе

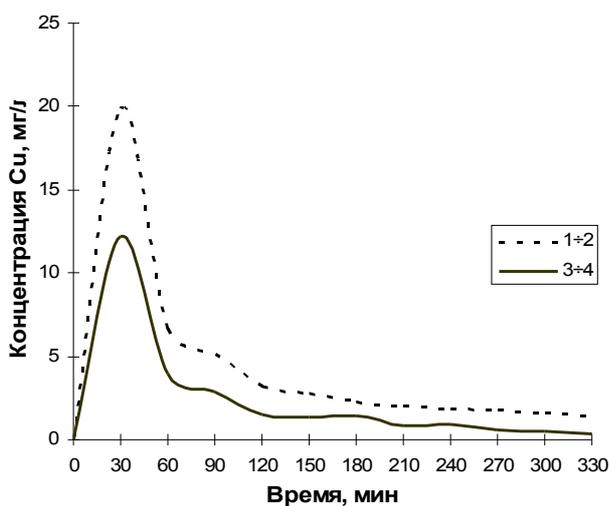


Рис. 3. Изменение концентрации Cu в отработанном растворе

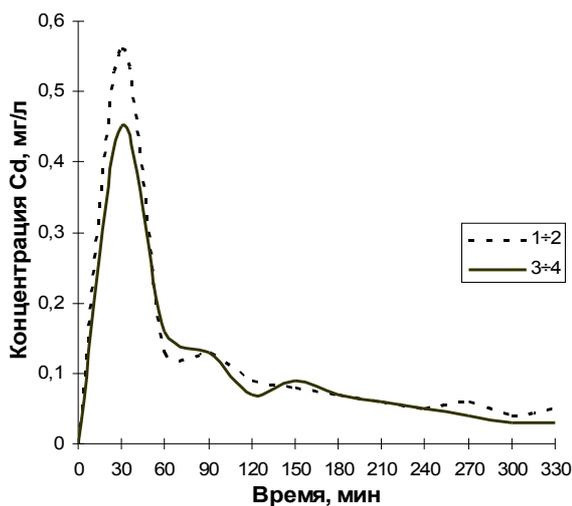


Рис. 4. Изменение концентрации Cd в отработанном растворе

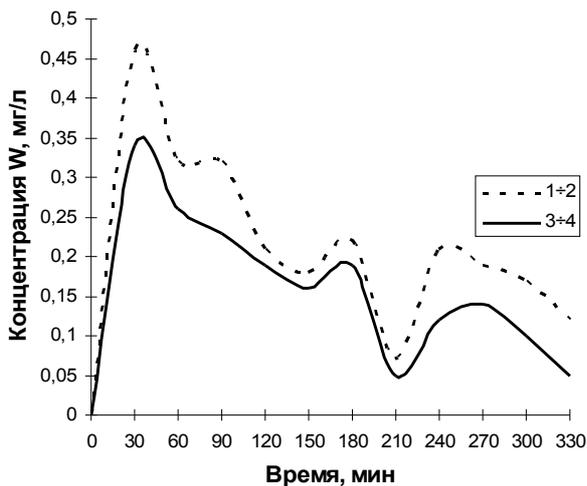


Рис. 5. Изменение концентрации W в отработанном растворе

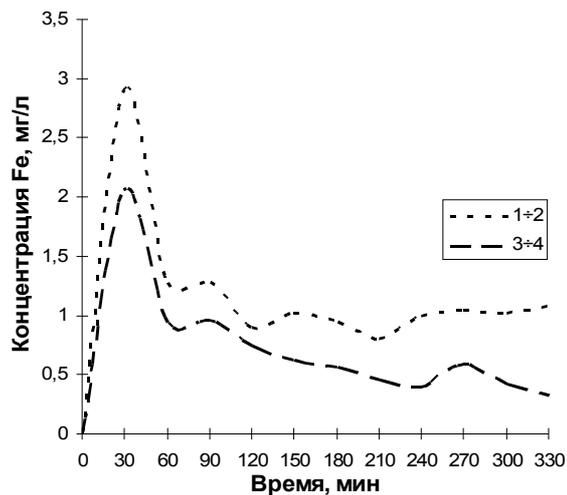


Рис. 6. Изменение концентрации Fe в отработанном растворе

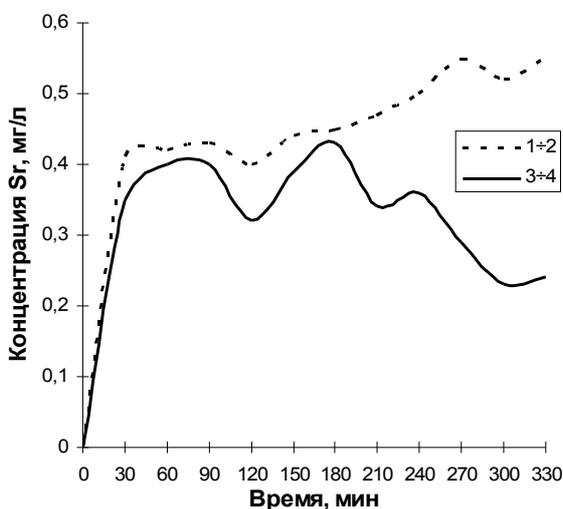


Рис. 7. Изменение концентрации Sr в отработанном растворе

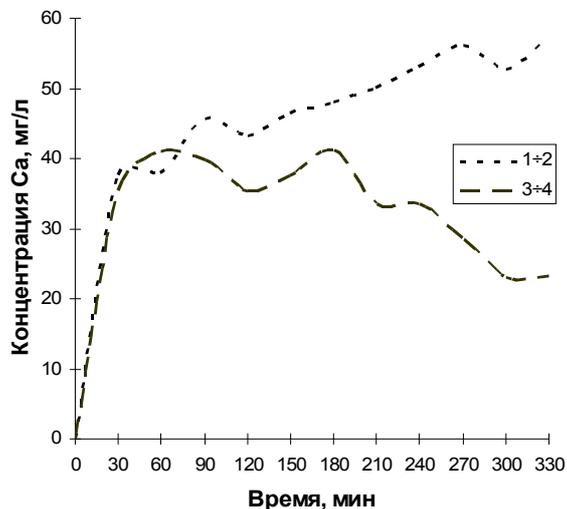


Рис. 8. Изменение концентрации Ca в отработанном растворе

Термодинамическая модель равновесных состояний вод старых отстойников

Для макрокомпонентов раствора старых отстойников рудника (таб.1) а также (Sr, Li, Cu, Cd, F) (таб.2) была сформирована термодинамическая модель равновесий с твёрдыми фазами в среде программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010]. Рассмотрены два варианта: при контакте с современной атмосферой (окислительная среда) и в анаэробных условиях – при отсутствии контакта с земной атмосферой (восстановительные условия).

Возможные компоненты модельной системы формировались из баз данных термодинамических свойств газов, твёрдых веществ и компонентов водных растворов [Рид и др, 1982; Johnson et al. 1992; Yokokawa, 1988; Harvie et al. 1984].

Выпадающие в осадок фазы представлялись твёрдыми растворами кристаллогидратов для каждого химического класса (сульфаты, карбонаты и др.)

Результаты моделирования при стандартных температуре и давлении приведены ниже.

Окислительная среда. Равновесные с литром раствора твёрдые фазы представлены: биотит – 1.0 г, монтмориллонит – 0.1 г, бианкит – 0.7 г, окись марганца, гидроксид железа (гидрогётит с примесью гидроксида меди), диаспор ($AlO(OH)$, $Al_2O_3 \cdot (H_2O)$) – 0.2 г, доломит –

1.5 г с примесью кадмия, стронций выпадает в осадок в виде сульфата. Литий и фтор остаются в растворе. Равновесный раствор имеет слегка щелочную среду $pH = 8.3$ и электродный потенциал составляет $Eh = 734$ мВ.

Восстановительная среда. Равновесные фазы с литром раствора в граммах: монтмориллонит – 0.1, карбонаты – 1.7, сульфаты – 2.3, сульфиды – 0.4, диаспор – 0.7. Основную массу карбонатов представляет доломит, включающий карбонаты железа, марганца, магния и стронция. Сульфаты представлены солями цинка, калия и магния. Сульфиды выпадают в осадок в виде марказита, медь переходит в борнит, кадмий в CdS. Литий и фтор присутствуют в растворённом виде. Кислотность раствора составляет $pH = 6.9$, электродный потенциал соответствует восстановительным условиям и равен $Eh = -154$ мВ.

Таблица 1.

Химический состав макрокомпонентов воды нижнего отстойника (мг/л)

Компонент	K+Na	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Zn	Si	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CO ₂
Содержание	2266.2	340.7	255.2	331.5	356.2	61.33	179.1	25.4	4623.1	74.8	356.7

Таблица 2.

Химический состав микрокомпонентов воды нижнего отстойника (мкг/л)

Компонент	Sr	Li	Cu	Cd	W	La	Ce	Nd	Gd	Dy	U	F	NO ₃
Содержание	2299	2071	1442	2770	2	1604	4039	866	186	130	564	3400	400

Результаты и обсуждение

По результатам проведённых экспериментов и модельных расчётов можно сказать, что все рудные элементы и их примеси активно выносятся при контакте со слабокислыми серными растворами, что в природных условиях способствует их активному распространению из областей хранения продуктов горного производства и способствует концентрированию металлов в водоотстойниках, с последующим их осаждением в виде различных твёрдых фаз, зависящих от восстановительных или окислительных условий среды.

Литература

Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

Harvie C.E., Moller N.M., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C // GCA. 1984. V. 48. P. 723-751.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., SUPCRT 92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 °C to 1000 °C // Computers and Geosciences. 1992. V. 18. № 7. P. 899-947.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V.83. P. 27-118.