

Захороненные промышленные отходы Тырныаузского вольфрамowo- молибденового комбината

Н.С. Бортников¹, О.А. Богатилов², Б.С. Карамурзов³, А.Г. Гурбанов⁴, В.М. Газеев⁵,
А.Я. Докучаев⁶, А.Б. Лексин⁷, Ю.К. Шаззо⁸, Л.Е. Цуканова⁹, А.В. Шевченко¹⁰

Захороненные промышленные отходы Тырныаузского вольфрамowo-молибденового комбината (ТВМК), судя по полученным данным [1, 2], являются комплексным техногенным месторождением металлического и неметаллического сырья. ТВМК работал несколько десятков лет. Добыча руды осуществлялась подземным и карьерным способами, а ее обогащение осуществлялось с помощью флотационных и химических процессов. В результате деятельности ТВМК были сформированы и частично рекультивированы два хранилища промышленных отходов (рис. 1).

В них содержится более 100 млн м³ отходов промышленного передела руд и имеются значительные запасы редких и других элементов, являющихся не только экономически полезными, но и элементами-токсикантами.

При хранении отходы претерпевают изменения, обусловленные физико-химическими превращениями под влиянием внешних условий и внутренних факторов. В результате образуются значительные количества новообразованных соединений, являющихся более токсичными и подвижными, чем исходные соединения [7, 8].

В связи с уменьшением запасов природных ресурсов различных типов руд как в России, так и за рубежом возникла идея вовлечения в переработку техногенных (вторичных) месторождений. Установлено, что уже сейчас их переработка в ряде случаев является рентабельной.

В результате прецизионного комплексного минералого-геохимического исследования отобранных проб получена информация о формах

нахождения и закономерностях распределения рудного минерального вещества отвальных хвостов в главных опорных пунктах хранилищ ТВМК. Полученные данные позволили обосновать целесообразность извлечения рудных элементов из отвальных хвостов и разработки рентабельных технологических подходов проведения полной утилизации промышленных отходов ТВМК с предварительным извлечением из них тяжелых металлов и элементов-токсикантов.

ПАРАМЕТРЫ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ТВМК

Во время работы ТВМК происходило закономерное наращивание объемов добычи руды и снижение кондиционных содержаний вольфрама и молибдена в рудах. В период с 1975 по 1985 гг. добыча руды достигала 6,8 млн тонн в год, а кондиционные содержания главных промышленных элементов снизились до минимальных уровней: W – до 0,152 мас.% и Mo – до 0,031 мас.%. Извлекаемость W и Mo составляла 60–70 %, Cu-VI концентрата – до ~ 30 % и Au – до первых процентов.

Отходы от начальной пульпы, поступавшей на обогатительную фабрику, составляли 99,5 % (следовательно, на извлеченную рудную часть приходилось всего 0,5 %).

Суперхранилище № 1 является крупным инженерным сооружением с высотой защитной (насыпной) плотины около 160 м. По данным ТВМК в 2000 г. емкость суперхранилища № 1 составляла около 120 млн м³, на долю промышленных отходов от переработки руд приходилось ~ 80 млн м³, а 40 млн м³ – на долю водных растворов.

¹ Бортников Н.С. – академик РАН, директор ИГЕМ РАН.

² Богатилов О.А. – академик РАН.

³ Карамурзов Б.С. – д. ф.-м. н., профессор, ректор КБГУ.

⁴ Гурбанов А.Г. – к. г.-м. н., в. н. с. ИГЕМ РАН.

⁵ Газеев В.М. – к. г.-м. н., н. с. ИГЕМ РАН.

⁶ Докучаев А.Я. – к. г.-м. н., н. с. ИГЕМ РАН.

⁷ Лексин А.Б. – н. с. ИГЕМ РАН.

⁸ Шаззо Ю.К. – к. х. н., НПО «Энергия».

⁹ Цуканова Л.Е. – научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.

¹⁰ Шевченко А.В. – к. пед. н., профессор, зав. кафедрой чрезвычайных ситуаций КБГУ.

В «старом» хвостохранилище № 2, по данным геолого-разведочной экспедиции ТВМК, сейчас имеется 26 млн м³ отходов обогатительной фабрики. Находящийся в хвостохранилище материал изучался ОАО «Эльбрострой» и ЗАО «Артель старателей – Чайбуха» с целью извлечения из него ряда металлов. Были получены следующие результаты (табл. 1).

По данным ТВМК, содержания и запасы этих металлов в хвостохранилище № 2 несколько иные (табл. 2).

Учитывая многолетний опыт анализов разных типов руд и хвостов обогащения, производившихся в спектральной лаборатории ТВМК, содержание золота 0,25 г/м³ является более достоверным, а его содержание 0,1 г/м³ было занижено, скорее всего, в связи с недостаточной представительностью проб, отобранных акционерными обществами (табл. 1 и 2).

Следует учитывать, что содержания вышеуказанных металлов в материале хвостохранилища № 2 как представителями ТВМК, так и акционерными обществами определялось только по данным полуквантитативного спектрального анализа. Поэтому приведенные в табл. 1 и 2 результаты должны рассматриваться как приближенные.

Расчетные ТВМК данные свидетельствуют, что в суперхранилище № 1 могло поступить около 200–250 млн тонн (66,7–83,3 млн м³) техногенной «руды» при среднем содержании в ней W ~ 0,2 %; Mo ~ 0,05 %.

Суммарные запасы металлов в двух хвостохранилищах, по данным ТВМК, составляют: W ~ 230 тыс. тонн, Mo ~ 50 тыс. тонн, Cu ~ 15 тыс. тонн, Bi ~ 4 тыс. тонн, Au, Ag – первые тонны.

Запасы неметаллического минерального сырья (строительные, керамические, абразивные материалы и др.) исчисляются десятками млн тонн, но они могут быть использованы только после извлечения тяжелых и канцерогенных металлов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика опробования (выбор профилей и полигонов). В ходе исследований были проанализированы особенности рельефа в районах хвостохранилищ и прилегающих к ним пастбищ и сельхозугодий пос. Былым и геологическое строение района. С учетом полученной информации было проведено компьютерное моделирование и намечена сеть профилей как меридионального, так и широтного простирания, равномерно покрывающая поверхность хвостохранилищ промышленных отходов обогатительной фабрики ТВМК.

Был рассчитан оптимальный шаг отбора проб, составивший 25 м с расстоянием между профилями 50–75 м.

Для всех проб, а также для начала и окончания каждой линии опробования, по выбранным профилям с помощью GPS-приемника фиксировались географические координаты и высотные отметки, которые были занесены в базу данных геоинформационной системы. Проводилась фотодокументация наиболее представительных разрезов.

При отборе проб использовались, в первую очередь, естественные промоины и «проплешины» в слое рекультивации, карьеры на склонах хвостохранилищ и шурфы, пройденные нами в ходе полевых работ и ранее – технологической службой ТВМК с целью контроля за работой обогатительной фабрики.

Из рекультивированного хранилища № 2 промышленных отходов пробы отбирались по профилям, расположенным поперек хранилища от глубины 25–30 см (т. е. ниже слоя рекультивации) и до глубины 1,5 м (10 опорных проб).

Подготовка проб для анализов. Каждая проба и дубликат к ней весом не менее 100 г упаковывались в двойной целлофановый пакет для длительного хранения, чтобы избежать разложения возможных вторичных (гипергенных) водо-

содержащих минералов.

Пробы, отобранные из захороненных промышленных отходов ТВМК, высушивались. Затем делалась отквартовка весом по 20 грамм из каждой пробы, до-

Таблица 1

Наименование металла	Среднее содержание в г/м ³	Объем хвостов в млн. м ³	Запасы в тоннах
Вольфрам	660	26	17622
Молибден	180	26	4806
Висмут	33	26	881
Золото	0.1	26	2.67

Таблица 2

Наименование металла	Среднее содержание в г/м ³	Объем хвостов в млн. м ³	Запасы в тоннах
Вольфрам	460	26	12282
Молибден	250	26	6675
Висмут	35	26	910
Золото	0.25	26	6.68

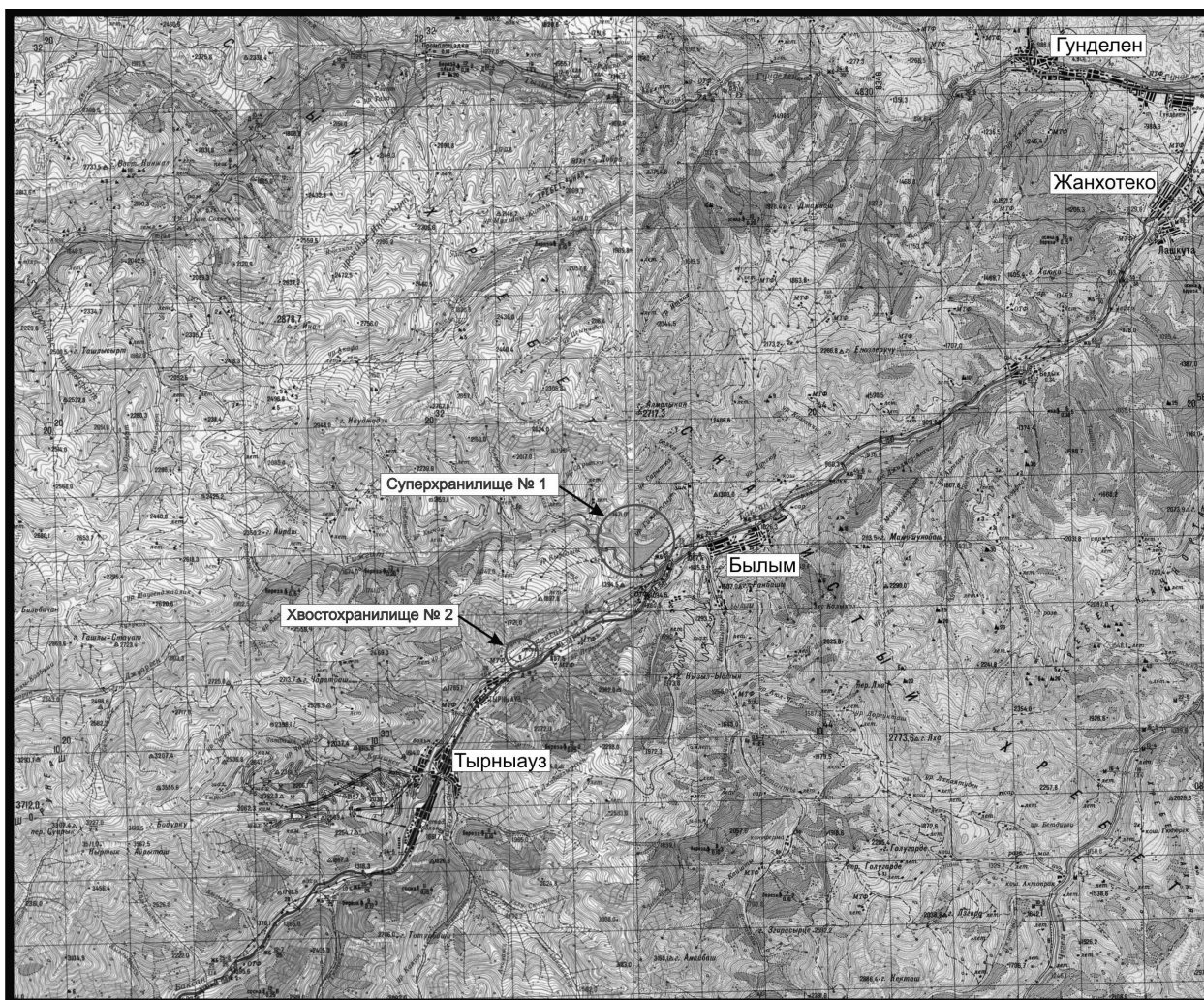


Рис. 1. Местоположение хранилища 2 и суперхранилища 1 Тырнаузского ВМК на топографической карте

статочная для всех видов аналитических исследований. После этого все отквартованные части проб дробились и истирались до размера 100 меш.

Остатки всех проб, после отквартовки из них необходимой для производства анализов части, сохранялись в герметичных полиэтиленовых пакетиках (дубликаты) для возможных повторных или последующих аналитических исследований.

Аналитические исследования выполнялись в следующих лабораториях ИГЕМ РАН: Анализа минерального вещества, Кристаллохимии минералов и в Группе ядерно-физических методов исследования.

Анализ химического состава проб выполнен методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии (РФА) на спектрометре последовательного действия PW-2400 производства компании Philips Analytical B.V. (Нидерланды, 1997). При калибровке спектрометра использованы отраслевые и государственные стандартные образцы

химического состава горных пород и минерального сырья (14 ОСО, 56 ГСО). Качество результатов соответствует требованиям III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-99. Подготовка препаратов для анализа породообразующих элементов выполнена путем плавления 0,3 грамма порошка пробы с 3 граммами тетрабората лития в индукционной печи с последующим отливом гомогенного стеклообразного диска. Подготовка препаратов для анализа микроэлементов выполнена путем прессования 1 грамма порошка пробы с полистиролом под давлением 5 т/см². Потери при прокаливании (LOI) определялись гравиметрическим способом. Время выдержки при температуре 950° С составляло 30 мин.

Проводился выборочный инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) ряда проб из материала хвостохранилищ. Содержание элементов определялись со следующим порогом чувствительности (г/т): К, Са, Fe, Sr, Rb,

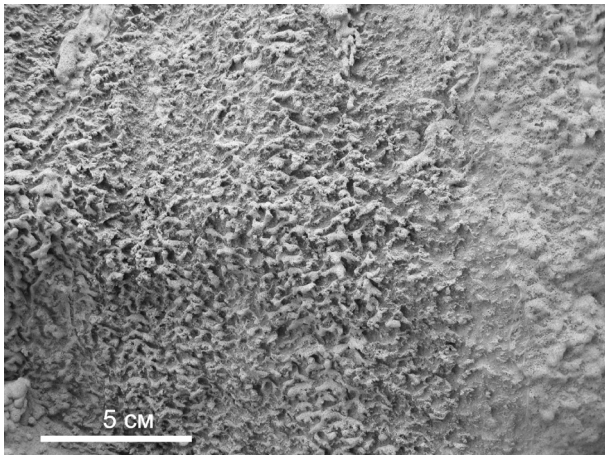


Рис. 2. Новообразованные карбонатные минеральные формы на стенках промоины в хвостохранилище 2

Zr, Ba, Sn – 10–100; Cr, Zn, Br, Ga, Ge, Cd, Mo, Ag, Ce, Nd, Gd, W, Re – 1,0–10; Na, As, Cs, Sb, Sm, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U – 1–5; Co, Sc, Mn, La, Eu, Ir, Au – 0,1–0,5. ИНАА проводился из навески пробы в 0,4 грамма, которая облучалась нейтронным потоком 2,1013 нейтрон/см²/с в течение 10 часов. При расшифровке использовались ВМ, ВР и другие стандарты.

Определение минерального состава отвальных хвостов проводилось количественно-минералогическим анализом, с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA 450 (ИГЕМ РАН).

При статистической обработке аналитических данных [3] использовались следующие условные критерии разделения материала хвостохранилищ по гранулометрическому составу отходов (для глинистой и песчаной фракций): 1 (Г) – «глины», 2 (ПГ) – «пески глинистые», 3 (ПМ) – «пески» мелкозернистые, 4 (ПС) – «пески» среднезернистые, 5 (ПК) – «пески» крупнозернистые, 6 (ПР) – «пески» разномзернистые пестроцветные, 7 (П) – почвы.

ПЕРВИЧНЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ТВМК

На основании количественно-минералогического анализа захороненных промышленных отходов установлен минеральный состав отвальных хвостов в суперхранилище № 1 (проба Т-13 подготовлена технологической службой ТВМК, вес пробы 3 кг, средний удельный вес минеральных отходов ~ 3,1 г/см³). Их минеральный состав (в вес.%): кварц (49,25), кальцит (16,7), пироксен-геденберgit (13,3), гранат-андрадит (8,9), полевые шпаты (3,4), флюорит (3,0), вол-

ластонит (1,5), везувиан (1,5), биотит (1,2), амфибол (1,0), хлорит (0,25). Единичными зернами представлены: молибдошеелит, шеелит, молибденит, повеллит, халькопирит, борнит, ковеллин, пирит, пирротин, арсенопирит, сфалерит, магнетит, циркон, рутил, дистен, апатит.

Материал этой пробы взят из пульпопровода, по которому пульпа с обогатительной фабрики ТВМК поступала в емкость суперхранилища, залитую водой, где позже, при попадании в водоем, происходила ее дифференциация по удельному весу и крупности с образованием слоистой толщи.

Минеральный состав пульпы установлен по результатам количественно-минералогического анализа (проба Т-3 подготовлена технологической службой ТВМК, вес пробы 3 кг). Ее минеральный состав (в вес.%): кварц (39,6), кальцит (22,0), пироксен (10,6), полевой шпат (10,5), гранат (7,3), флюорит (3,8), амфибол (1,7), биотит (1,4), волластонит (1,3), везувиан (1,2), молибдошеелит и шеелит (0,3), молибденит (0,1). Установлены отдельные зерна сульфидов: халькопирит, пирит, арсенопирит, борнит, ковеллин, пирротин, сфалерит. Имеются единичные зерна апатита (встречается чаще, чем в отвальных хвостах), хлорита, скаполита, мусковита, эпидота, магнетита, циркона.

Установлено, что наиболее распространенными минералами пульпы и отвальных хвостов являются кварц, кальцит, пироксен, гранат, полевой шпат и флюорит. В подчиненных количествах присутствуют волластонит, везувиан, биотит, амфибол, дистен, хлорит, а также молибденит, шеелит, молибдошеелит, халькопирит, борнит, ковеллин, пирит, арсенопирит, сфалерит, магнетит, циркон и апатит. При этом возможно широкое развитие низкотемпературных минералов: шеелита поздней генерации, повеллита, тунгстита, молибдотунгстита и других вторичных минералов.

ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ В СОСТАВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ТВМК

За длительное время хранения промышленных отходов в них должны были произойти существенные изменения и преобразования под воздействием многих внешних и внутренних факторов [4, 5]. Достоверность этого предположения подтверждается наличием новообразованных карбонатных минеральных форм, образовавшихся на стенках естественной промоины в захороненных промышленных отходах хвостохранилища № 2 (рис. 2).

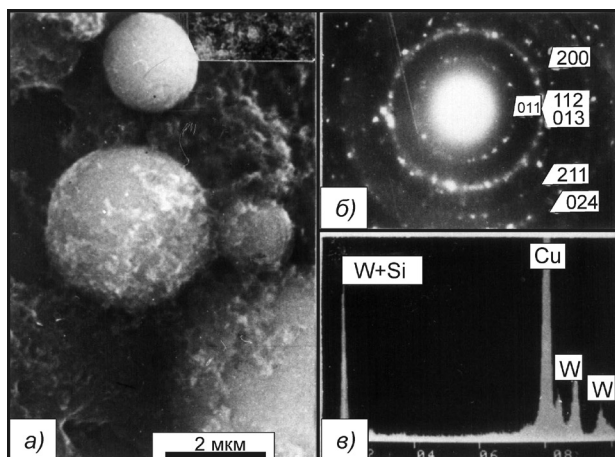


Рис. 3. Глобулы вольфрамата кальция (а), краевые части которых сложены поликристаллическим шеелитом, среди сгустков W-Si кислоты (электронно-микроскопический снимок). Микродифракционная картина шеелита (б) и энергодисперсионный спектр W-Si кислоты (в)

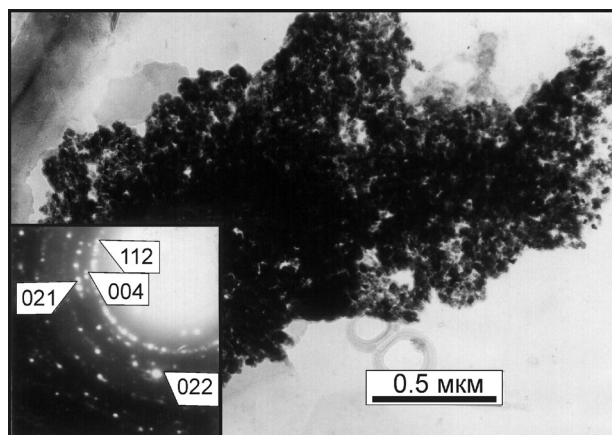


Рис. 4. Микрокристаллический шеелит (электронно-микроскопический снимок) и его микродифракционная картина (на врезке)

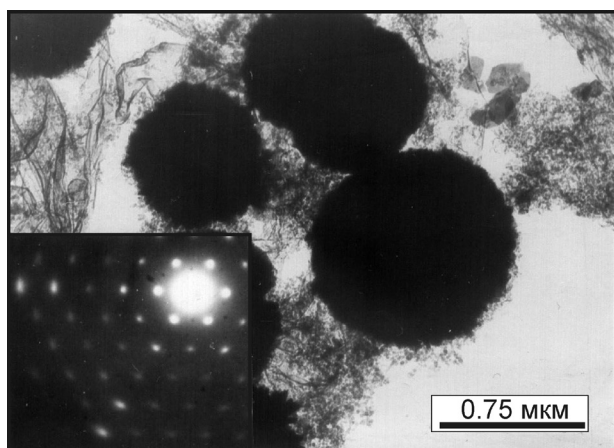


Рис. 5. Глобулы тунгстита среди сгустков вольфрамовой кислоты (электронно-микроскопический снимок) и его микродифракционная картина (на врезке)

Из проб отвальных хвостов с вторичной минерализацией, обогащенных вольфрамом, были подготовлены суспензионные препараты. Электронной микроскопией были выявлены монокристаллы и поликристаллические образования различной формы, в том числе глобулы размером от долей до первых микрон (мкм).

Энергодисперсионным рентгеновским анализом были установлены дифракционные картины, а на спектрометре ЭС-2410 (Сектор геохимии рудообразующих процессов ИГЕМ РАН) было выполнено сравнительное изучение рентгеновских фотоэлектронных спектров для основных 4f-электронов W в пробах и эталонном образце. В результате были диагностированы тонкодисперсные низкотемпературные минеральные формы шеелита, тунгстита, молибдотунгстита, вольфрамата кальция (рис. 3–7).

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЯХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ТВМК

По современным представлениям [8], объекты промышленной разработки полезных ископаемых являются источниками значительного поступления и негативного влияния минеральных тонкодисперсных частиц (наночастиц) на окружающую среду. Изучение полигонов с присутствием привнесенных минеральных наноразмерных частиц в районах горно-обогатительных комбинатов (количество, распределение, возможность извлечения и использования) имеет определяющее значение для перспективного промышленного развития регионов, так как с течением времени сокращаются запасы легкообогатимых руд. Большое значение приобретают руды, в которых полезные компоненты полностью или частично находятся в виде субмикронных частиц. Эти руды имеют высокую «химическую» и «физическую» упорность, что требует для их переработки создания новых технологий обогащения, основанных на новых данных о строении, свойствах и способах разрушения минеральных агрегатов с наноразмерными включениями.

Сводные данные о содержании ряда элементов в материале пульпы и хвостов, полученные по результатам количественного спектрального анализа технологических проб, приведены в табл. 3.

Результаты статистической обработки полученных методами РФА и ИНАА в ИГЕМ РАН новых геохимических данных по захороненным промышленным отходам ТВМК приведены в

табл. 4–7 (средние содержания, минимум-максимум, стандартное отклонение) и на *рис. 8–10* (частоты встречаемости различных содержаний W и Mo; коэффициенты корреляции вольфрама, молибдена, оксидов и рудных элементов).

Расчеты были выполнены по следующим выборкам: 1) хвостохранилища ТВМК в целом; 2) хвостохранилище № 2; 3) суперохранилище № 1; 4) «пески» (псаммитовая размерность фракции); 5) «ожеженные пески» (песчаная размерность фракции); 6) «глины» (пелитовая размерность фракции). Далее в тексте эти термины будут использоваться без кавычек.

Из приведенных данных по твердым фракциям промышленных отходов ТВМК в целом (*табл. 4*) следует, что содержания Mo, Pb, Zn выше, а W и As значительно выше в хвостохранилище № 2. Это может быть объяснено изменениями в технологии извлечения рудных компонентов на обогатительной фабрике ТВМК до и после 1975 г. С другой стороны, хвостохранилище № 2 опробовано на большую глубину (до 25 м) в естественных промоинах, чем в суперохранилище № 1 (до 1,5 м в пройденных нами шурфах и до 2,5 м в естественных промоинах). В случае давно рекультивированного хвостохранилища № 2 в нем могли произойти процессы перераспределения рудного вещества, с его концентрированием на более глубоких горизонтах.

Полученные данные по содержаниям оксидов

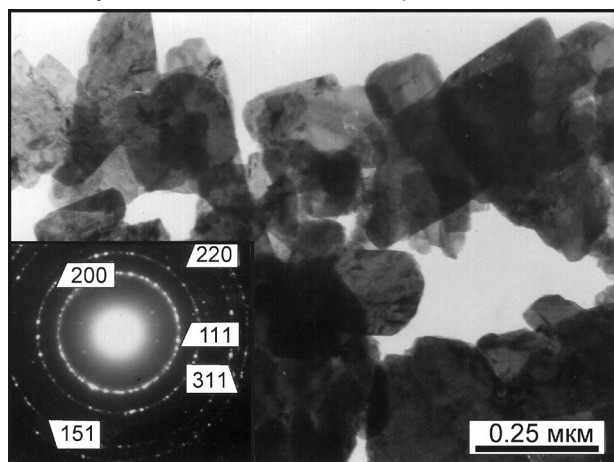


Рис. 6. Прямоугольно-пластинчатые кристаллы тунгстита (электронно-микроскопический снимок) и их микродифракционная картина (на врезке)

Содержание ряда элементов в материале пульпы и хвостов

Элементы	Пульпа, проба Т-3, среднее содержание в г/т	Хвосты, проба Т-13, среднее содержание в г/т	Отношения средних Т-3 / Т-13
Главные			
W	650	350	1.9
Mo	500	200	2.5
Cu	80	50	1.6
Bi	20	20	1
P	400	800	0.5
Прочие			
Pb	25	25	1
Zn	100	100	1
Ti	3000	3500	0.9
Co	20	20	1
Ni	40	40	1
Cr	50	80	0.6
Be	9	9	1
Ba	300	300	1
La	25	50	0.5

и элементов в различных гранулометрических разностях хвостохранилищ ТВМК (*табл. 5*) указывают на то, что ожеженные пески, по сравнению с серыми нежеженными песками, характеризуются повышенными содержаниями Mo, W, Cu и Zn.

Глины, по сравнению с песками, характеризуются значительно повышенными содержаниями Mo, W, Cu, As и Zn. Это может быть объяснено переизмельчением руд (глинистая фракция) в технологическом процессе обогащения, что приводило к резкому снижению флотационных свойств шеелита, молибдошеелита, молибдениита и других минералов.

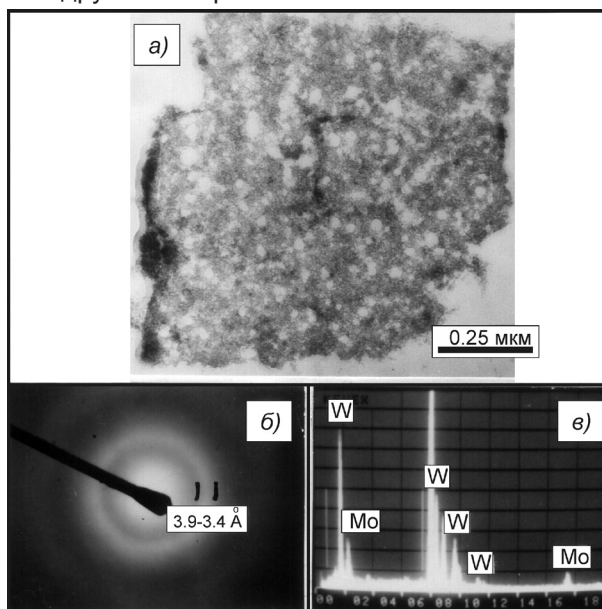


Рис. 7. Скопление слабо окристаллизованных частиц молибдотунгстита (электронно-микроскопический снимок – а), их микродифракционная картина (б) и энергодисперсионный спектр (в)

Таблица 4

Средние содержания химических элементов (г/т) в твердых отходах хвостохранилищ ТВМК

Элемент	ТВМК в целом (количество проб 156)				Суперхранилище 1 (количество проб 92)				Хвостохранилище 2 (количество проб 36)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
Cr	65	44	112	11	66	46	112	11	64	48	92	10
V	55	35	81	9	55	35	81	10	55	36	70	8
Co	11	5	20	3	11	6	20	3	10	6	16	2
Ni	28	21	42	3	28	21	42	4	27	22	32	3
Cu	37	14	203	23	40	14	203	28	29	14	58	11
Zn	241	167	397	42	230	169	306	32	273	167	361	46
Rb	51	7	149	21	52	17	149	23	55	31	103	18
Sr	191	102	283	35	180	102	263	30	230	189	283	24
Zr	86	56	116	10	87	63	107	9	84	64	116	13
Ba	153	40	346	53	159	54	324	53	164	101	346	52
Pb	22	7	88	13	19	7	69	11	31	11	88	16
As	73	23	264	41	58	23	179	29	111	54	264	42
Mo	111	53	411	65	109	53	411	72	115	65	221	43
W	375	102	1945	292	314	102	1349	231	511	185	1249	278

Изучены содержания оксидов и элементов в песках и глинах отдельно по хвостохранилищам ТВМК (табл. 6–7).

Как в песках, так и глинах в старом хвостохранилище № 2 установлены повышенные, по сравнению с суперхранилищем № 1, содержания всех рудных элементов за исключением меди. Только для глин отмечены аналогичные с суперхранилищем № 1 содержания молибдена.

Как уже отмечалось выше, это может быть объяснено усовершенствованной технологией на обогатительной фабрике ТВМК по извлечению полезных компонентов для остаточных хвостов в случае суперхранилища № 1, либо перераспределением рудного вещества, с его концентрированием на более глубоких горизонтах, в случае хвостохранилища № 2.

На рис. 8 показаны коэффициенты корреляции вольфрама, молибдена, оксидов и рудных элементов в серых песках, ожелезненных (бурых) песках и глинах хвостохранилищ ТВМК в целом.

Сравнение графиков (рис. 8) позволило сделать следующие выводы:

1. В целом, судя по схемам корреляции химических элементов для глин и песков, наблюдается устойчивая положительная корреляция W, Mo, Pb, Zn, As, Cr и Cu, что, по-видимому, отражает особенности состава концентрата обогатительной фабрики ТВМК.

2. Во всех трех выборках W и Mo имеют отрицательную корреляцию с SiO₂ и MnO, что для SiO₂ может быть объяснено совершенством технологии извлечения рудных минералов из рудоносных кварц-биотитовых и роговообманковых роговиков.

3. Как для глин, так и для песков установлена положительная корреляция W и Mo с S, CaO и Sr.

Это может быть объяснено тем, что в отвальных хвостах вольфрам и молибден присутствуют совместно, в минеральных формах молибденита, молибдошеелита и шеелита.

4. Для всех трех выборок установлена положительная корреляция W и Mo с Al₂O₃, K₂O и Ba. Это может быть объяснено тем, что в результате вторичных процессов молибденит и шеелит сорбируются на глинистом материале пелитовой размерности, обогащенном слюдами.

На рис. 9–10 приведены гистограммы частот встречаемости различных содержаний W и Mo во всех гранулометрических разностях хвостохранилищ.

На графиках (рис. 9) видно, что концентрации Mo в песках суперхранилища № 1 имеют распределение, близкое к нормальному. Две «ураганные» пробы могут быть объяснены попаданием в выборку песков прослая (возможно, глинистого), обогащенного рудными минеральными формами, или же сбоем в технологическом процессе передела, в результате которого снизилось извлечение молибденита. Это обычно происходило, когда вместе с рудой на обогатительную фабрику попадали оталькованные серпентиниты. Наиболее характерно содержание Mo 90 г/т.

Концентрации Mo в песках хвостохранилища № 2 имеют распределение, близкое к нормальному. Наличие еще двух, помимо основного, максимумов частот встречаемости может быть объяснено тем, что в случае хвостохранилища № 2 произошли процессы перераспределения молибдена, с локальным его накоплением в тонких прослоях, вероятно, в пестроцветных глинистых песках. При среднем содержании Mo 100 г/т, наиболее часто встречается его содержание 75 г/т, близкое к содержанию Mo в песках суперхранилища № 1.

Таблица 5
Средние содержания оксидов (%) и элементов (г/г) в различных гранулометрических разностях хвостохранилищ ТВМК в целом

Оксид, элемент	Серые пески (количество проб 65)				Ожелезненные пески (количество проб 6)				Глины (количество проб 54)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
MgO	1.46	1.03	2.00	0.23	1.56	1.38	1.65	0.10	1.63	1.08	2.26	0.27
Al ₂ O ₃	9.66	7.72	15.96	1.28	8.79	7.95	9.30	0.51	10.57	7.30	16.04	1.78
SiO ₂	58.21	50.00	66.21	3.46	56.20	51.54	62.23	4.60	55.48	47.07	68.84	4.91
K ₂ O	0.98	0.51	2.70	0.31	0.61	0.40	0.83	0.18	1.27	0.65	2.76	0.43
CaO	16.18	10.47	21.77	2.38	16.88	14.08	19.45	2.07	17.07	10.62	25.00	3.27
S	1.61	0.01	102.00	12.65	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.20	0.03
Cr	63	48	81	7	76	60	112	19	67	46	100	12
V	52	36	79	8	53	35	60	9	59	45	81	9
Co	10.5	6	20	3	12	10	15	2	11	6	16	3
Ni	27	23	36	2	29	26	34	3	29	21	42	4
Cu	31	14	64		42	20	60	15	43	14	203	34
Zn	237	169	360	41	254	218	292	30	248	167	361	43
Rb	47	22	145	17	29	17	42	10	63	31	149	24
Sr	188,5	127	259	28	130	102	162	27	210	137	283	36
Zr	86	63	103	8	81	73	93	7	87	64	116	12
Ba	148	54	324	43	106	82	142	23	180	87	346	58
Pb	19	7	50	9	13	10	20	4	27	8	88	17
As	65	24	179	32	49	23	87	26	86	30	264	49
Mo	95	54	295	39	100	67	171	37	129	53	411	84
W	290	115	897	143	400	183	957	280	465	102	1349	334

Таблица 6
Средние содержания оксидов (%) и элементов (г/т) в песках хвостохранилищ ТВМК

Оксид, элемент	Суперхранилище 1 (количество проб 49)				Хвостохранилище 2 (количество проб 16)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
MgO	1.45	1.03	2.00	0.23	1.47	1.21	1.88	0.21
Al ₂ O ₃	9.77	7.96	15.96	1.24	9.30	7.72	12.72	1.38
SiO ₂	59.05	50.69	66.21	3.23	55.65	50.00	60.58	2.93
K ₂ O	0.99	0.51	2.7	0.33	0.96	0.70	1.72	0.25
CaO	15.59	10.47	20.208	2.04	17.98	13.45	21.77	2.52
S	2.12	0.01	102.00	14.57	0.08	0.05	0.12	0.02
Cr	64	49	81	7	59	48	71	7
V	52	38	79	8	52	36	68	8
Co	11	6	20	3	9	6	14	2
Ni	27	23	36	3	26	23	29	2
Cu	32	16	64	11	27	14	46	10
Zn	223	169	297	27	281	207	360	44
Rb	47	22	145	18	47	31	92	15
Sr	179	127	258	23	217	198	259	20
Zr	86	63	103	8	84	72	101	10
Ba	148	54	324	45	150	107	229	38
Pb	16	7	38	7	27	11	50	10
As	55	24	179	26	97	54	144	24
Mo	93	54	295	39	100	65	189	38
W	268	115	897	133	355	185	704	156

Таблица 7
Средние содержания оксидов (%) и элементов (г/т) в глинах хвостохранилищ ТВМК

Оксид, элемент	Суперхранилище 1 (количество проб 34)				Хвостохранилище 2 (количество проб 20)			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
MgO	1.64	1.08	2.26	0.29	1.63	1.21	2.20	0.23
Al ₂ O ₃	10.59	8.35	16.04	1.89	10.54	7.30	13.48	1.63
SiO ₂	57.02	48.76	68.84	4.98	52.85	47.07	59.00	3.56
K ₂ O	1.30	0.65	2.76	0.48	1.21	0.80	1.96	0.31
CaO	15.86	10.62	19.62	2.38	19.13	11.93	25.00	3.59
S	0.034	0.01	0.10	0.02	0.08	0.04	0.20	0.04
Cr	67	46	100	13	69	52	92	11
V	60	45	81	11	57	46	70	7
Co	12	7	16	2	10	6	16	3
Ni	30	21	42	5	27	22	32	3
Cu	51	14	203	41	30	17	58	11
Zn	237	170	306	37	267	167	361	47
Rb	64	31	149	27	62	38	103	18
Sr	192	137	263	30	240	189	283	22
Zr	89	73	107	9	84	64	116	15
Ba	183	87	320	59	175	101	346	59
Pb	24	8	69	14	34	17	88	19
As	64	30	162	32	123	55	264	50
Mo	129	53	411	101	128	71	221	43
W	365	102	1349	319	634	277	1249	294

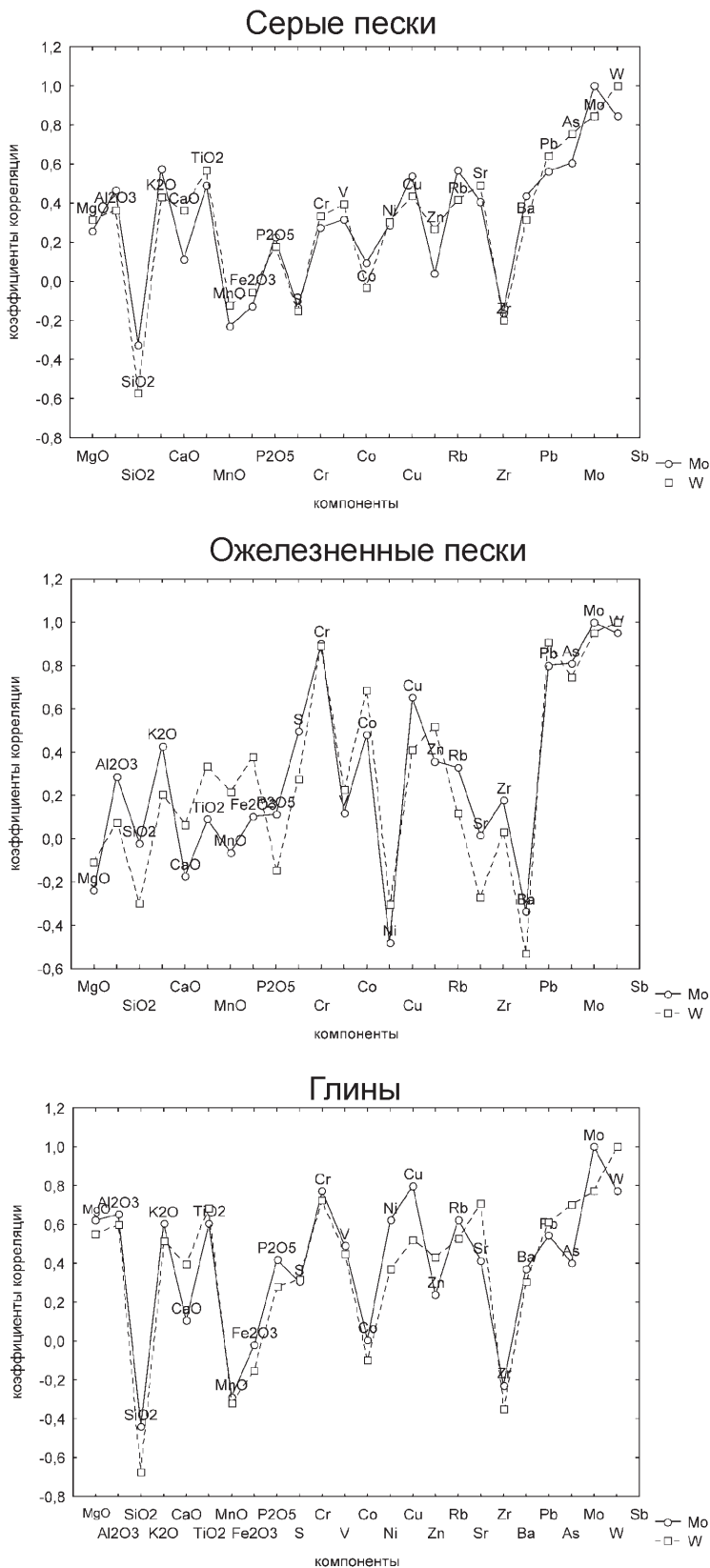


Рис. 8. Коэффициенты корреляции вольфрама, молибдена, оксидов и рудных элементов в серых песках, ожелезненных песках и глинах хвостохранилищ ТВМК в целом

Концентрации W в песках суперхранилища № 1 имеют распределение, близкое к нормальному (рис. 9). Две «ураганные» пробы могут быть объяснены попаданием в выборку песков прослоя (возможно, глинистого материала), обогащенного рудными минеральными формами. Наиболее характерно содержание W 250 г/т при среднем содержании 268 г/т.

Концентрации W в песках хвостохранилища № 2 имеют распределение, близкое к нормальному. Как и для Mo, наличие еще двух, помимо основного, максимумов частот встречаемости может быть объяснено тем, что в хвостохранилище № 2 произошли процессы перераспределения вольфрама, с локальным его накоплением в тонких прослоях, вероятно в пестроцветных глинистых песках. Наиболее часто встречается содержание W 325 г/т, значительно превосходящее содержания W в песках суперхранилища № 1.

Логнормальное распределение характерно для элементов-примесей в глинистом материале суперхранилища № 1, с максимумами для низких содержаний (рис. 10). В суперхранилище пробы отбирались с поверхности и до глубины 1,0–2,5 м, при этом они были сильно обводнены. По-видимому, перераспределения молибдена между поверхностью и более глубокими горизонтами суперхранилища еще не произошло. По сравнению с хвостохранилищем № 2, опробовались не собственно глины, а глинистые пески с весьма неравномерным распределением W и Mo.

Содержания Mo в глинах хвостохранилища № 2 имеют распределение, близкое к нормальному (рис. 10). Как и для W, наличие еще одного, помимо основного, максимума частот встречаемости может быть объяснено тем, что в хвостохранилище № 2 произошли процессы перераспределения вольфрама и молибдена, обусловленные их гравитационным перераспределением и химическими реакциями, протекавшими за время хранения. Это привело к локальному накоплению металлов в тонких прослоях, в первую очередь в пестроцветных глинистых

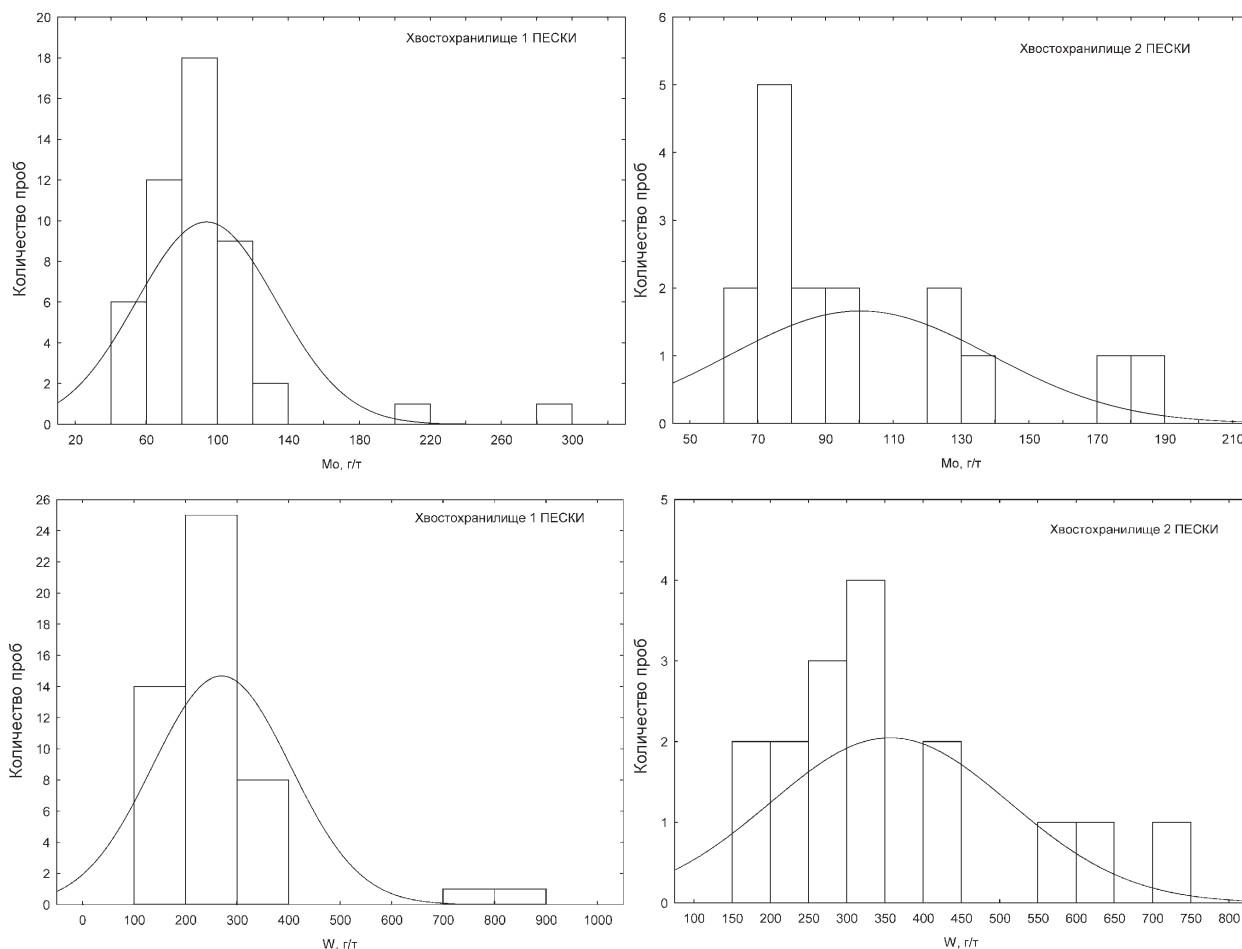


Рис. 9. Частоты встречаемости различных содержаний Мо и W (г/т) в песках суперхранилища 1 и хвостохранилища 2

песках и глинах. Наиболее часто встречается содержание Мо 115 г/т, значительно превосходящее содержания Мо в глинах суперхранилища № 1.

Установлено логнормальное распределение W, характерное и для Мо в глинистом материале суперхранилища № 1 (рис. 10).

Концентрации W имеют распределение, близкое к нормальному в глинистом материале хвостохранилища № 2 (рис. 10). Для Мо наличие дополнительных, помимо основного, максимумов частот встречаемости может быть объяснено тем, что в хвостохранилище № 2 произошли процессы перераспределения вольфрама и молибдена, с локальным его накоплением в тонких прослоях, вероятно, в пестроцветных глинистых песках. Наиболее часто встречается содержание W 450 г/т, значительно превосходящее содержания W в глинах суперхранилища № 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее распространенными минералами отвалных хвостов и пульпы в хранилищах

Тырныаузского ГОКа являются: кварц, кальцит, пироксен, гранат, полевопшпат, флюорит. В подчиненных количествах присутствуют, в порядке убывания, волластонит, везувиан, биотит, амфибол, дистен, хлорит, молибденит, шеелит, молибдошеелит, халькопирит, борнит, ковеллин, пирит, арсенопирит, сфалерит, магнетит, циркон, апатит.

За длительное время хранения в промышленных отходах произошли существенные изменения и преобразования под воздействием внешних и внутренних физико-химических факторов. Диагностированы новообразованные тонкодисперсные низкотемпературные минеральные формы вольфрама и молибдена: шеелит, тунгстит, молибдотунгстит, вольфрамат кальция.

В целом по хвостохранилищам ТВМК средние содержания рудных элементов составляют (г/т): Мо – 111, W – 375, Pb – 22, Zn – 241, Cu – 37, Ni – 28, Co – 11. Содержания как полезных (W, Mo, Zn, Pb – представляют экономическую ценность при их извлечении), так и экологически вредных (W, Mo, As, Zn, Pb, S и др.) элементов значительно превышают ПДК.

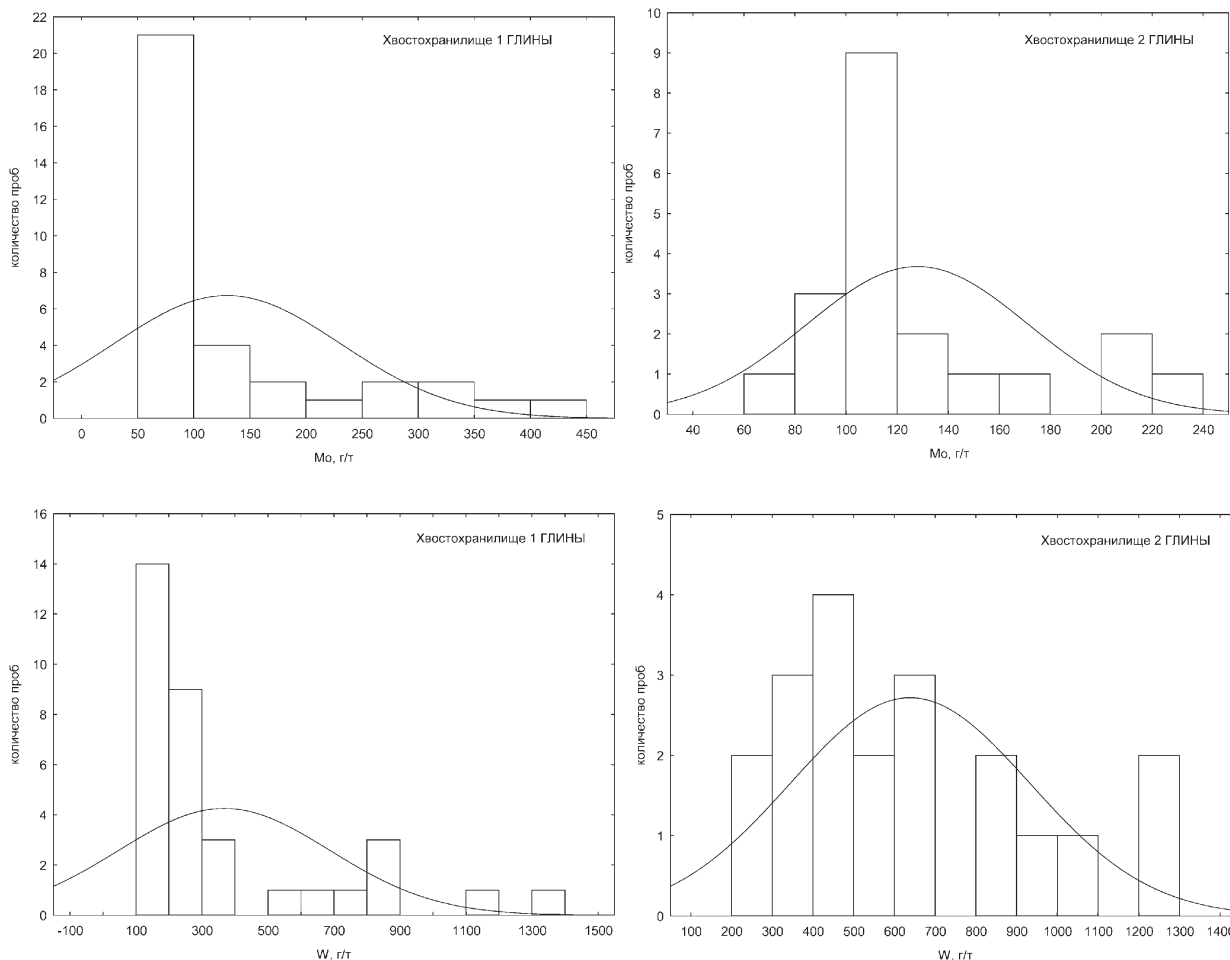


Рис. 10. Частоты встречаемости различных содержаний Mo и W (r/t) в глинах суперхранилища 1 и хвостохранилища 2

Содержания Mo, Pb, Zn выше, а W и As значительно выше в старом хвостохранилище № 2. Это может быть объяснено более усовершенствованной технологией извлечения полезных компонентов, что отразилось на их содержании в остаточных хвостах суперхранилища № 1, либо перераспределением рудного вещества, обусловленным гравитационными процессами и химическими реакциями, протекавшими за время хранения, с его концентрированием на более глубоких горизонтах в давно рекультивированном хвостохранилище № 2.

Глинистая фракция характеризуется, по сравнению с песчаной, значительно повышенными содержаниями Mo, W, Cu, As и Zn, что может быть объяснено переизмельчением руд при дроблении в технологическом процессе обогащения. Это приводило к резкому снижению флотационных свойств шеелита, молибдошеелита, молибденита и других минералов, и они уходили в отвальные хвосты.

Судя по схемам корреляции химических элементов, в промышленных отходах глинистой и

песчаной фракций наблюдается устойчивая положительная корреляция W, Mo, Pb, Zn, As, Cr и Cu, что, по-видимому, отражает состав концентрата обогатительной фабрики ТВМК. Как для «глин», так и для «песков» установлена положительная корреляция W и Mo с S, CaO и Sr, что может быть объяснено наличием минеральных форм молибденита, молибдошеелита и шеелита в отвальных хвостах.

Установленная устойчивая положительная корреляция W и Mo с Al_2O_3 , K_2O и Ba может свидетельствовать о том, что в результате вторичных процессов молибденит и шеелит сорбируются на материале пелитовой размерности, обогащенном слюдами из рудных биотитовых и биотит-амфиболовых роговиков.

Тырныаузское суперхранилище № 1 является комплексным техногенным месторождением металлического и неметаллического сырья [6]. Его емкость составляет около 120 млн m^3 . На долю промышленных отходов от переработки руд приходится ~ 80 млн m^3 , а 40 млн m^3 – на долю водных растворов. Приблизительно оце-

ненные запасы металлов в отвальных хвостах составляют: W ~ 200 тыс. т, Mo ~ 60 тыс. т, Cu ~ 15 тыс. т, Bi ~ 4 тыс. т, Au от 1 до 5 т, Ag от 4 до 20 т (соотношение Au / Ag = 4,0). Запасы минерального сырья для производства, после извлечения тяжелых и канцерогенных химических элементов, абразивов (гранат), керамики, красителей, силикатного кирпича и др. исчисляются миллионами тонн.

Важным фактором рентабельности, в случае его переработки, является то, что материал в хранилищах уже раздроблен и не требуется значительных дополнительных энергетических затрат на его измельчение.

Установленные резко повышенные концентрации элементов-токсикантов в захороненном материале хвостохранилищ ТВМК, многократно превышающие ПДК, вместе с полученными нами данными о многочисленных нарушениях (естественные «проплешины», промоины, ис-

кусственные шурфы и карьеры) целостности защитного слоя рекультивации, свидетельствуют о вероятной негативной нагрузке на экологическую обстановку прилегающих к хвостохранилищам территорий и возможности загрязнения элементами-токсикантами пастбищ и сельскохозяйственных расположенных рядом крупного поселка Былым.

Важно отметить, что хвостохранилища располагаются в селе- и сейсмоопасном районе и в случае возникновения сильных селевых потоков или землетрясений может быть нарушена целостность защитных дамб, и тогда огромные объемы захороненного материала попадут в реку Баксан, что приведет к региональной экологической катастрофе. Следовательно, возникает важная экологическая проблема полной утилизации захороненных промышленных отходов [9], решению которой посвящена наша следующая публикация.

Авторы выражают благодарность Ю.П. Дикову, А.И. Якушеву, А.Л. Керзину (ИГЕМ РАН) за проведенные аналитические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта с Минобрнауки РФ № П-14-10 от 03.09.2009 г. и гранта РФФИ № 11-05-00726, а значительный объем аналитических исследований выполнен в рамках поисковой темы ИГЕМ РАН 1П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бортников Н.С., Шаizzo Ю.К., Гурбанов А.Г. и др. Выявление микропримесей в водах защитных «озер» хвостохранилищ ТВМК, реки Баксан и ее притоков методом ИСП-МС // Аналитическая химия – новые методы и возможности / Съезд аналитиков России 26–30 апреля 2010 г. – М.: Издательский дом МИСиС, 2010. С. 50–51.
2. Бортников Н.С., Шаizzo Ю.К., Гурбанов А.Г. и др. Элементный анализ состава техногенных отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината инструментальными методами // Аналитика России / Мат. III Всеросс. конф. с междунар. участием (к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева). – Краснодар, 2008. С. 448.
3. Дэвис Дж.С. Статистический анализ данных в геологии (в 2 книгах). – М.: Недра, 1990. 319 с. (книга 1). 425 с. (книга 2).
4. Рехарский В.И., Гурбанов А.Г., Диков Ю.П. и др. О формах нахождения вольфрама в позднепалеозойских гранитах Кавказа // Известия АН СССР / Сер. геол. 1987. № 7. С. 127–129.
5. Рехарский В.И., Гурбанов А.Г., Диков Ю.П. и др. Низкотемпературный шеелит // Известия АН СССР / Сер. геол. 1988. № 10. С. 151–155.
6. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.П. Соловов, А.Я. Архипов, В.А. Бугров и др. – М.: Недра, 1990. 335 с.
7. Чантурия В.А. Прогрессивные технологии обогащения руд комплексных месторождений благородных металлов // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. № 4. С. 321–328.
8. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. – М., 2006. 216 с.
9. Bortnikov N.S.; Shazzo Yu.K.; Gurbanov A.G. et al. Factory waste influence on Elbrus adjacent area // ISSEBETS. 27–29 August 2009. Ager. Hungary. 2009.

