

ВЫЯВЛЕНИЕ ФАЗ В ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ, НЕГАТИВНО ВЛИЯЮЩИХ НА ИХ КАЧЕСТВО

*Радомская Т. А., Канева Е. В., Васильева И. Е., Шабанова Е. В.,
Чуешова А. Г., Белозёрова О. Ю., Митичкин М. А., Айсуева Т. С.*

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск

Введение

Вольфрам входит в перечень основных видов стратегического минерального сырья, утвержденный Распоряжением Правительства РФ от 30.08.2022 № 2473-р. Несмотря на значительные размеры российской сырьевой базы вольфрама, в ее составе практически отсутствуют резервные объекты, содержащие рентабельные для отработки руды и представляющие интерес для недропользователей [5]. Количество запасов вольфрама, вовлеченных в отработку, незначительно, что во многом обусловлено их исчерпанием на действующих рудниках вследствие длительной эксплуатации [2]. В связи с этим актуально решение проблемы сырьевого дефицита через внедрение более совершенных технологий переработки руд и техногенных запасов. Одним из таких объектов является Барун-Нарынское техногенное месторождение (Республика Бурятия), которое представляет собою отвалы и лежалые хвосты, расположенные на территории Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, действующего с 1934 по 1996 годы. За этот период были накоплены техногенные отходы

в количестве 44,5 млн тонн. Государственным балансом РФ учитываются техногенные запасы триоксида вольфрама для открытой отработки по категории C_1 в количестве 12 337 тонн, по категории C_2 – 428 тонн, забалансовые (отвалы) – 4743 тонны [1]. Разработкой хвостохранилищ Джидинского вольфрамо-молибденового комбината занимается предприятие АО «Закаменск», производящее вольфрамовые концентраты. Содержание WO_3 в концентратах, произведенных в 2020 г. АО «Закаменск» изменялось в пределах 35–37 мас. %, при этом уровень извлечения WO_3 в товарную продукцию варьировал от 24 до 87 мас. %, в среднем составляя 60 мас. % [2]. Разработка технологий комплексной переработки техногенных отвалов и лежалых хвостов сопровождается исследованием минерального состава продуктов переработки с целью выявления фаз, негативно влияющих на качество вольфрамового концентрата.

В данной работе приводятся результаты исследования минерального и химического состава двух проб мелкозернистого и тонкозернистого вольфрамовых концентратов, полученных

в результате обогащения лежалых хвостов Барун-Нарынского техногенного месторождения, с целью выявления фаз, снижающих качество конечного продукта.

Материалы и методы

Вольфрамовые концентраты разделялись по удельному весу минералов на тяжёлую и лёгкую фракции гравитационным методом с помощью трибромметана. Электромагнитное разделение тяжёлой фракции по магнитности минералов на четыре электромагнитные фракции проводилось с помощью сепаратора изодинамического магнитного (СИМ-1) с предварительным удалением сильной магнитной фракции с помощью магнита. Полуколичественный минералогический анализ четырёх электромагнитных и лёгкой фракции, полученных из вольфрамового концентрата, проводился оптико-минералогическим методом. Полученные в результате гравитационного и электромагнитного разделения фракции монтировались в шашки с помощью эпоксидной смолы для микроскопического исследования и изучения фазового состава вольфрамового концентрата на сканирующем электронном микроскопе. Минераграфическое исследование фракций вольфрамового концентрата с целью идентификации минералов по оптическим свойствам в отражённом свете проводилось с использованием микроскопа Olympus BX-51 с функциями проходящего и отражённого света, оснащённого фотоаппаратом Olympus.

Исследование вольфрамовых концентратов и фракций выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Химический состав микрообъемов твердого вещества и фазового состава фракций вольфрамового концентрата определялся рентгеноспектральным микроанализом с помощью энергодисперсионного спектрометра (система энергодисперсионного микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с безазотным детектором, Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия) на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMH.

Минеральный состав и полуколичественное содержание фаз определялись методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенного сцинтилляционным детектором и зеркалом Gobel при пошаговом режиме съемки в диапазоне $4-70^\circ 2\theta$, используя *CuK α* источник излучения.

Полуколичественное определение элементного состава проб выполнено методом атомно-эмиссионной спектрометрии (ПКАЭС) с помощью спектрографа СТЭ-1 способом полного испарения проб из канала графитового электрода в плазму вертикальной дуги переменного тока при фотографической регистрации и визуальной интерпретации спектров. Определение содержаний элементов проводилось по способу испарения вещества из канала графитового электрода: в дуге переменного тока при фотографической регистрации и визуальной интерпретации спектров.

Определение серы в пробах выполнено методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Bruker CTX-800 в аналитическом отделе исследования геологических образцов научно-учебной лаборатории экспериментальной геологии ИГУ.

Результаты исследования

Размер большей части зёрен в мелкозернистом вольфрамовом концентрате (К-107) варьируется в пределах от 0.3 до 0.16 мм, в то время как в тонкозернистом вольфрамовом концентрате (К-86) – от 0.2 мм и мельче. Мелкие размеры зёрен концентрата К-86 затрудняют его разделение, как в тяжёлой жидкости, так и с помощью электромагнитного сепаратора. Выход лёгкой фракции из обоих концентратов незначителен и составляет 0.3 и 0.6 мас. % для мелкозернистого и тонкозернистого концентрата соответственно (табл. 1, 2).

В результате электромагнитного разделения вольфрамовых концентратов по магнитности минералов было получено четыре вида фракций: сильномагнитная, магнитная, среднемагнитная, немагнитная.

Сильномагнитная фракция была выделена ручным магнитом и дочищалась на электромагнитном сепараторе с силой тока не более 0.2 А. Она составила 1.5 и 4.3 мас. % от общей массы мелкозернистого и тонкозернистого концентрата соответственно. Данная фракция преимущественно состоит из магнетита, в меньшей степени гематита, гётита и ильменита (табл. 1, 2). В сростках с магнитными минералами отмечаются пирит, слюды, гюбнерит, шеелит, полевые шпаты, кварц, монацит. Пирит обычно имеет кайму из гематита и гётита. Эта фракция по содержанию массовой доли общего железа (60 мас. %) соответствует богатым железным рудам [3].

Таблица 1

**Минеральный состав мелкозернистого (К-107) вольфрамового концентрата и фракций,
полученных в результате гравитационной и электромагнитной сепарации**

Индекс пробы	107	107-Лфр	107-Тфр-СМ	107-Тфр-М	107-Тфр-СрМ	107-Тфр-НМ
Обозначение фракции	Исходный концентрат:	Лёгкая фракция	Тяжёлая фракция			
			Сильно-магнитная $I < 0,1 \text{ А}$	Магнитная $0,4 < I < 0,1 \text{ А}$	Средне-магнитная $1,4 < I < 0,4 \text{ А}$	Немагнитная $I > 1,4 \text{ А}$
Выход фракции, мас. %	100.0	0.3	1.5	58.7	11.8	27.7
Минерал	1	2	3	4	5	6
Гюбнерит*	59.8	1.2	0.9	90.7	53.8	0.6
Шеелит*	24.3	зн.	0.7	1.4	24.0	74.6
Пирит*	4.8	0.4	1.1	0.5	2.6	15.1
Магнетит*	1.2	н.о.	77.6	зн.	н.о.	н.о.
Ильменит	0.2	0.8	7.7	0.2	н.о.	н.о.
Гематит*, гётит'	3.2	н.о.	10.0	5.2	н.о.	н.о.
Рутил*	0.4	0.7	н.о.	0.3	1.2	0.4
Эпидот*	1.4	14.0	н.о.	зн.	11.1	н.о.
Циркон*	0.6	0.1	зн.	зн.	0.2	1.9
Флюорит*	1.6	20.4	0.01	зн.	зн.	5.7
Слюды: мусковит*, флогопит'	0.7	10.0	1.6	0.6	0.6	0.9
Калиевые полевые шпаты	0.1	20.2	зн.	зн.	зн.	зн.
Плагиоклаз*	0.2	18.1	0.4	зн.	0.2	0.4
Кварц*	0.2	9.9	зн.	зн.	1.1	зн.
Апатит'	0.1	4.1	н.о.	н.о.	зн.	0.4
Монацит'	1.2	н.о.	н.о.	1.1	4.6	зн.
Уранинит'	зн.	н.о.	н.о.	н.о.	0.1	н.о.
Сульфосоли висмута'	зн.	н.о.	н.о.	зн.	0.2	зн.
Галенит	зн.	н.о.	н.о.	зн.	0.3	зн.
Штольцит*	зн.	зн.	н.о.	зн.	зн.	зн.
Халькопирит'	зн.	н.о.	н.о.	зн.	зн.	зн.
Сфалерит'	зн.	н.о.	н.о.	н.о.	зн.	зн.

Примечание: диагностика минералов и определение их полуколичественного содержания проводилось комплексно: оптико-минералогическим и минераграфическим методами, рентгенофазовым анализом (*) и рентгеноспектральным микроанализом (').

Таблица 2

**Минеральный состав тонкозернистого (К-86) вольфрамового концентрата и фракций,
полученных в результате гравитационной и электромагнитной сепарации**

Индекс пробы	86	86-Лфр	86-Тфр-СМ	86-Тфр-М	86-Тфр-СрМ	86-Тфр-НМ
Обозначение фракции	Исходный концентрат	Лёгкая фракция	Тяжёлая фракция			
			Сильно-магнитная $I < 0,1 \text{ А}$	Магнитная $0,35 < I < 0,1 \text{ А}$	Средне-магнитная $1,4 < I < 0,35 \text{ А}$	Немагнитная $I > 1,4 \text{ А}$
Выход фракции, мас. %	100.0	0.6	4.3	49.6	5.1	40.4
Минерал	1	2	3	4	5	6
Гюбнерит*	43.6	1.2	0.4	84.9	20.6	0.9
Шеелит*	29.6	Зн.	0.3	1.3	46.2	65.8
Пирит*	9.6	0.9	2.8	1.0	9.7	20.9
Магнетит*	3.5	Н.о.	82.3	Зн.	Н.о.	Н.о.
Ильменит'	3.4	0.4	3.2	6.6	Зн.	Н.о.
Гематит* и гётитэ'	3.2	Зн.	9.7	5.7	Зн.	Н.о.
Рутил*	0.8	0.6	Зн.	Н.о.	1.7	1.8
Эпидот*	2.0	3.3	Зн.	Н.о.	14.8	3.1
Циркон*	1.0	0.1	0.1	Зн.	0.5	2.5
Флюорит*	0.9	15.1	Зн.	Зн.	Зн.	2.1
Слюды: мусковит*, флогопит*	0.9	8.6	0.6	Зн.	1.7	1.7
Калиевые полевые шпаты'	0.2	15.1	Зн.	Зн.	2.4	Зн.
Плаггиоклаз альбит*	0.5	24.2	0.6	0.1	1.2	0.6
Кварц*	0.2	28.2	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.
Апатит'	0.2	2.2	Н.о.	Н.о.	Зн.	0.5
Монацит'	0.2	Н.о.	0.1	0.4	0.5	Зн.
Уранинит'	Зн.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Зн.	Зн.
Сульфосоли висмута'	Зн.	Н.о.	Зн.	Зн.	0.8	Зн.
Галенит'	Зн.	0.2	Н.о.	Н.о.	Зн.	Зн.
Штольцит*	Зн.	Зн.	Н.о.	Зн.	Зн.	Зн.
Халькопирит'	Зн.	Зн.	Зн.	Н.о.	Зн.	Зн.
Сфалерит'	Зн.	Н.о.	н.о.	н.о.	Зн.	Зн.
Сидерит'	Зн.	Н.о.	Зн.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
Гранат спессартин'	Зн.	Н.о.	Н.о.	Зн.	Н.о.	Н.о.

Примечание: диагностика минералов и определение их полуколичественного содержания проводилась комплексно: оптико-минералогическим и минераграфическим методами, рентгенофазовым анализом (*) и рентгеноспектральным микроанализом (').

Магнитная фракция концентратов преимущественно состоит из гюбнерита (85–91 мас. %) и является самой объёмной фракцией – 58.7 и 49.6 мас. %, выделенной из мелкозернистого и тонкозернистого концентратов соответственно. Сила

тока, при которой происходила сепарация, составляла не более 0.4 и 0.35 А для мелкозернистого и тонкозернистого концентратов. Магнитные фракции по содержанию вольфрама (50 мас. %) соответствуют техническим требованиям, предъ-

являемым к вольфрамит-гюбнеритовым концентратам 3 сорта – КВГ-3 по [4]. В качестве второстепенных минералов в этой фракции отмечаются гематит, гётит, ильменит, слюда, пирит, монацит, рутил, сростки гюбнерита и шеелита (табл. 1, 2). В виде единичных знаков встречаются штольцит, магнетит, циркон, эпидот, полевые шпаты, кварц, галенит, сульфосоли висмута.

Среднемагнитная фракция сепарировалась в интервале от 0.35–0.4 до 1.4 А. В эту фракцию отделяются преимущественно сростки гюбнерита и шеелита, что приводит к неизбежной потере вольфрама при данной схеме обогащения. Выход этой фракции составляет всего 11.8 и 5.1 мас. % для мелкозернистого и тонкозернистого концентратов, соответственно. В эту фракцию отделяется основная часть Th- и U-содержащих минералов – монацита и уранинита. Они вносят радиоактивный вклад в вольфрамовые концентраты. Эти два минерала отходят в узкий интервал с силой тока от 0.6 до 0.9 А. В тонкозернистом концентрате (К-86) меньше радиоактивных минералов и гюбнерита, но больше шеелита по сравнению с мелкозернистым концентратом (К-107). Данная фракция обогащена La (0.8–3.0 мас. %) и Ce (1–2 мас. %).

Немагнитная фракция занимает значительный объём – 27.7 и 40.4 мас. % для мелкозернистого и тонкозернистого концентратов соответственно, и преимущественно состоит из шеелита с подчинённым количеством пирита, флюорита, циркона, рутила, эпидота, слюды и апатита. В сростках с шеелитом обнаруживаются гюбнерит и штольцит. В виде единичных знаков отмечаются сфалерит, галенит, халькопирит, сульфосоли висмута, монацит, кварц и плагиоклаз. Концентрация серы в немагнитной фракции составляет 9.07 и 5.91 мас. % для тонкозернистого и мелкозернистого концентрата соответственно. Немагнитные фракции по содержанию всех регламентируемых элементов кроме серы (<1.5 мас. %) соответствуют техническим требованиям, предъявляемым

к шеелитовым твердосплавным концентратам 3 сорта – КВГ-3 по [4]. В исходной фракции содержание серы превышает содержание 0.8 мас. %, требуемое по [4], и составляет 3.9 и 1.99 мас. % в тонкозернистом и мелкозернистом концентрате. Сера входит в состав сульфидов, преимущественно пирита, который может быть легко удалён из немагнитного концентрата флотационными методами обогащения. Этот процесс можно выполнить до разделения исходного вольфрамового концентрата методами магнитной сепарации.

Выводы

Таким образом, вольфрамовые концентраты, полученные из лежалых хвостов Барун-Нарынского техногенного месторождения, в качестве вредной примеси содержат серу, концентрация которой превышает допустимые значения [4]. К негативным фазам, присутствующим в концентратах, относятся Th- и U-содержащие минералы – монацит и уранинит. Обогащение вольфрамовых концентратов с помощью электромагнитной сепарации позволяет повысить их качество, удалить негативные фазы и получить несколько видов сырья: вольфрамит-гюбнеритовый концентрат 3 сорта и шеелитовый твёрдосплавный концентрат. Кроме вольфрамовых концентратов в результате разделения исходного концентрата была получена магнетитовая фракция, соответствующая богатым железным рудам. Монацит-содержащая фракция, выделенная электромагнитной сепарацией, обогащена редкоземельными элементами (лантаном и церием), которые наряду с вольфрамом входят в перечень основных видов стратегического минерального сырья.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН в рамках исполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0008.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2021 года. Выпуск 15: Вольфрам // ФГБУ «Росгеолфонд». 2021. 138 с.
2. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Федеральное агентство по недропользованию (Роснедра). Под ред. Петрова Е. И. и Тетенькина Д. Д. Москва, 2021. 572 с.

3. ГОСТ Р 52939-2008 Руды железные товарные необогащённые. Общие технические условия. Москва: ФГУП Стандартиформ, 2008. 12 с.
4. ГОСТ 213-83 Концентрат вольфрамовый. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004. 7 с.
5. Лаптева А. М. Ситуация на мировом вольфрамовом рынке и возможности российской сырьевой базы вольфрама // Отечественная геология. 2018. № 1. С. 29–39.