

**НАПРАВЛЕНИЕ
«МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОГЕННЫХ
ЛАНДШАФТАХ»**

ЭПИГЕНЕЗ ТЕХНОГЕННО-ПЕРЕОТЛОЖЕННЫХ УГЛЕНОСНЫХ ПОРОД В ИРКУТСКОМ УГОЛЬНОМ БАССЕЙНЕ

Акулов Н.И., Акулова В.В., Худоногова Е.В.

Институт земной коры Сибирского отделения РАН, г. Иркутск, Россия

e-mail: akulov@crust.irk.ru

В процессе исследований техногенно-переотложенных угленосных толщ в терриконах Черемховского каменноугольного месторождения установлено, что пиролиз и следующий за ним пирогенез полностью преобразуют угленосную массу терриконов, создавая новые типы пород и соединений как неорганической, так и органической природы. Многие исследователи посвятили свои работы их изучению и открыли совершенно новую страницу в познании минералогии техногенеза и пирометаморфизма [1-10]. Тем не менее, изучение органических продуктов природного пиролиза до сих пор остается слабым звеном в познании эпигенетических изменений, происходящих в осадочном комплексе терриконов. Сведения о них имеют большое значение для понимания природы самовозгорания и горения горных пород, в том числе и для прогнозной оценки степени экологической опасности терриконов для окружающей среды и населения угледобывающих регионов.

Цель данной работы заключалась в исследовании природного пиролизного процесса, а также в выявлении закономерностей распределения углеводородных продуктов пиролиза.

В процессе изучения продуктов пиролиза техногенно-переотложенных угленосных толщ в горных выработках прогоревших (остывших) терриконов выявлено три последовательно сменяющие друг друга пиролизные зоны (снизу в вверх): тепловая (очаговая), активированная и обогащенная. Эти условно выделенные зоны в виде ореолов оконтуривают термически измененный красноцветный метаморфный массив пород. Метаморфный массив представлен красноцветной обломочной массой термально измененных пород, образующихся при постепенном и последовательном прохождении отвальной массы пород через все зоны пиролиза. Благодаря высокой пористости (около 30%) техногенно-переотложенной породной массы и длительному низкотемпературному воздействию обломки песчаников, алевролитов, аргиллитов и смешанных типов пород постепенно окисляются и превращаются в щебнисто-песчано-пылеватые красноцветы.

Тепловая (очаговая) зона сложена серыми сыпучими щебнисто-песчаными и зольными продуктами, сформировавшимися при пиролизе углесодержащих отложений в щелочных восстановительных условиях. Ее мощность непостоянна и колеблется от 0.03 м до 0.6 м. Средняя температура пород в данной зоне составляет 115⁰С.

Активированная зона черноцветная и состоит из твердых активированных углеводородных продуктов пиролиза, в том числе из обломков активированной древесины, преобразованной в древесный уголь. Основная часть зоны представлена обломками каменного угля, спекшимися в виде каменноугольного полукокса или превращенными в интенсивно трещиноватый уголь с ярким антрацитовым блеском. Пиролизные газы, проходившие через данную зону, окрасили все обломки пород в сочный черный цвет. Мощность зоны изменяется в интервале 1.4-2.8 м. Средняя температура пород здесь около 50⁰С.

Обогащенная зона резко отличается от вышеописанных наличием пестроцветных твердых влажных высокопористых, а также вязких (маслянисто-смолянистых) продуктов пиролиза. Их пестроцветность обусловлена присутствием мучнисто-белых сульфатов (масканыта и чермгита), а также скоплений зеленовато-желтой серы, черных асфальтенов и множеством углеводородных соединений, окрашенных в различные коричневые оттенки. Характерной особенностью данной зоны является присутствие самородной серы, залегающей в виде хорошо раскристаллизованных приповерхностных скоплений в форме гнёзд, размер которых достигает 0.6 x 0.3 м. Наиболее крупные (до 7 мм) кристаллы серы обнаружены в ее средней части. Они всегда приурочены к крупным (более 0.25 м) обломкам интенсивно измененных песчаников (терриколитам) и располагаются в виде гнезд в их основании. Важно отметить, что мелкокристаллическая (до 3 мм) сера в виде вытянутых игловидных кристаллов пронизывает всю рыхлую землистую массу пиролизных продуктов. Терриколиты представляют собой очень крепкие темно-серые метаморфно измененные породы. По данным РФА они

имеют следующий состав (%): SiO₂ (51.87-71.29); C (20.66-27.87); Al₂O₃ (0.20-17.15); S(общ.) (0.41-3.51); Fe₂O₃ (0.07-1.86); MgO (0.02-1.05); K₂O (0.01- 0.63); CaO (0.02-0.68); TiO₂ (0.02-0.39); Na₂O (0.01-0.03); P₂O₅ (0.03-0.04); F (0.31-0.50). Их неорганическая масса часто представлена чистым б-кварцем с примесью самородной серы, а местами гематита, смектита, гипса и ангидрита. Мощность обогащенной зоны редко превышает 5.5 м. Средняя температура пород в ней составляет 30 °С.

Следует подчеркнуть, что огромная часть органических и неорганических соединений в газообразном состоянии совместно с парами пиролизных вод, прошедших через чрезвычайно пористую структуру пиролизных продуктов данной зоны, улетучивается в атмосферу. В том случае, когда она перекрыта массой горных пород, газифицированные продукты пиролиза проникают через них вверх по многочисленным фумарольным каналам, а затем улетучиваются в атмосферу. Скопления фумарольных каналов на поверхности терриконов легко обнаруживаются по исходящим паровым струям, маслянисто-смолянистым ореолам, простирающимся вокруг них и специфическому, чрезвычайно удушливому запаху пиролизных газов. Вокруг фумарольных отверстий скапливается большое количество продуктов пиролиза, что способствует формированию пиролизных холмов, скопления которых часто образуют терриконовые пиролизные хребты. Поверхность подобных хребтов покрыта черной коркой высокопористого и слабо сцементированного асфальтена, содержащего многочисленные кристаллы серы. Измерения температуры в фумарольных каналах показали, что в их «кратере» температура продуктов пиролиза составляет 62 °С, а в жерловой части на глубине одного метра от дневной поверхности она достигает 85 °С.

В относительно глубоких от дневной поверхности частях обогащенной зоны (0.25 м), вскрыты рыхлые светло-серые горячие (до 83 °С) и очень влажные аутигенные образования с многочисленными кристаллами и друзами самородной серы.

Светло-коричневые маслянистые пиролизные образования обогащенной зоны приурочены к фумарольным каналам, где в виде небольших пятен с тонкой (до 1.5 см) коркой покрывают поверхность террикона. Они представлены агрегатами, состоящими из различных по размеру почек в форме натеков. Содержание углеводородных соединений достигает 328125 мг/кг. Необходимо отметить, что данные светло-коричневые маслянистые пиролизные образования имеют самые высокие содержания фенантрена – 1074 мг/кг и антрацена – 109.7 мг/кг.

К выходам дымящихся терриконовых фумарольных каналов приурочены и вязкие темно-коричневые маслянистые ореолы. Обычно фумарольные каналы начинаются в активированной зоне пиролиза, но иногда их «корни» прослеживаются и в зоне прокаливания. Вязкие темно-коричневые маслянистые скопления отличаются от других продуктов пиролиза наличием гетероциклических соединений. В их составе зафиксированы максимальные содержания многоядерных углеводородов, а также суммарное количество продуктов пиролиза – 418750 мг/кг.

Проведенные многочисленные анализы общего химического состава метаморфно измененных пород в процессе пиролиза показали, что породы из метаморфного массива по своему составу близки неизменным протолитовым песчаникам, а протолитовые угли – породам обогащенной зоны пиролиза. При проведении силикатного анализа вся масса органических продуктов пиролиза сгорала, переходя в потерю при прокаливании. Таким образом, установлено, что в процессе природного пиролиза распределение содержания кремнезема в породах из различных пиролизных зон обратно пропорционально количеству продуктов пиролиза.

Проведенные в течение трех лет мониторинговые наблюдения за медленным низкотемпературным пиролизом, позволили выявить сеть постоянно развивающихся в зонах пиролиза фумарольных каналов. Из устьев фумарол, как правило, приуроченных к вершинам терриконов, происходит спонтанное, но стабильное выделение разогретых паров и пиролизных газов, прошедших все зоны пиролиза. Это способствует направленному (снизу вверх) непрерывному наращиванию количества углеводородных продуктов, самородной серы и сульфатных соединений в приповерхностной части террикона. Со временем все зоны природного пиролизного процесса постепенно и последовательно смещаются вверх (к кровле террикона) вследствие чего происходит постоянное наращивание массива метаморфных пород.

Подводя итог, необходимо подчеркнуть, что изучение пиролиза угленосных отложений терриконов представляет собой одну из наиболее интересных и важных мультидисциплинарных проблем. Большое количество углеводородных соединений и самородной серы, образующихся в процессе многолетнего низкотемпературного пиролиза техногенно-перетолженной угленосной массы, способствуют самовозгоранию скоплений серных продуктов пиролиза и началу пирогенного процесса.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ – грант № 12-05-98005-р_сибирь_a.

Список литературы

1. Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Кипря А.В., Бутузов Г.Н., Шакир Ш.М., Маринов С. и др. Экологические аспекты переработки сернистых углей // Химическая технология переработки горючих ископаемых. 2003. № 6. С. 90-97.
2. Зборщик М.П., Осокин В.В. Горение пород угольных месторождений и их тушение. Донецк: ДонНТУ, 2000. 180 с.
3. Зборщик М.П., Осокин В.В. Вещества новообразования в углях и углистоглинистых породах, предопределяющие опасные и вредные проявления в них // Эпигенетические изменения водовмещающих пород под действием техногенных факторов. Донецк: ДонНТУ, 2004. С. 8-11.
4. Панов Б.С. Техногенные месторождения Донбасса и Украины // Эпигенетические изменения водовмещающих пород под действием техногенных факторов. Донецк: ДонНТУ, 2004. С. 3-7.
5. Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 284 с.
6. Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Обухова С.А. Исследование взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементарной серой // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 1. С. 31-34.
7. Чесноков Б.В. Фундаментальные характеристики минерализации горелых отвалов Челябинского угольного бассейна // Минералогия техногенеза. Миасс: Изд-во УрО РАН, 2001. С. 9-15.
8. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 151 с.
9. Шарыгин В.В., Сокол Э.В., Белаковский Д.И. Фаялит-секанинитовые паралавы Раватского угольного пожара (Центральный Таджикистан) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 8. С. 910-932.
10. Akulov N.I., Akulova V.V., Khudonogova E.V. Pyrogenic metamorphism of the carbonaceous rocks in the south of the Siberian platform // Coal Combustion Research. Editors: Christopher T. Grace. Nova Science Publishers. Inc. New-York, 2010. P. 219-234.

EPIGENESIS OF TECHNOGENIC-REDEPOSITED COAL-BEARING ROCKS IN IRKUTSK COAL BASIN

Akulov N.I., Akulova V.V., Khudonogova E.V.

*Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia
e-mail: akulov@crust.irk.ru*

Abstract: Epigenetic alterations occurring on spoil heaps of Cheremhovskiy coal basin were studied for the first time. Found that the main role belongs to pyrolysis of coal-bearing deposits, which usually ends with their pyrogenesis. The zoning of altered coal rocks and products of pyrolysis natural were revealed.

Keywords: Epigenesis, pyrolysis, coal-bearing deposits, fused rock, zoning, Irkutsk coal basin.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРОФИЛЕ ПОЧВ, ПЕРЕКРЫТЫХ ОТХОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНИТОВЫХ И СУЛЬФИДНО-ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

e-mail: sv-dorosh@mail.ru

Абстракт: Изучено распределение редкоземельных элементов в профиле почв, перекрытых отходами переработки молибденитовых и сульфидно-вольфрамовых руд. В исследованных почвах легкие лантаноиды преобладают над тяжелыми. В аллювиальных болотных почвах фонового участка более высокие концентрации РЗЭ приурочены к почвообразующей породе; в почвах, перекрытых отходами обогащения руд – к погребенным перегнойным горизонтам.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, аллювиальные болотные почвы, отходы переработки молибденитовых и сульфидно-вольфрамовых руд.

Джидинский вольфрамо-молибденовый комбинат (ДВМК), перерабатывавший молибденитовые и сульфидно-вольфрамовые руды месторождений Джидинского рудного поля, более 60 лет был одним из ведущих предприятий горнодобывающей промышленности нашей страны. В 1997 г. производство было законсервировано без проведения каких-либо работ по рекультивации “нарушенных” земель. На территории, граничащей с г. Закаменском, остались отходы обогащения руд (насыпное и намывное хвостохранилища, склад аварийных сбросов), общая масса которых ориентировочно составляет 50 млн т. Эти отходы, с одной стороны, представляют практический интерес в качестве возможного сырья для получения ряда металлов и производства строительных материалов, а с другой – негативно (токсично) воздействуют на окружающую среду [3]. В 2011 г. Министерством природы России реализован I этап программы мероприятий по устранению негативных воздействий на г. Закаменск деятельности бывшего ДВМК. В результате 3,2 млн. тонн лежалых хвостов насыпного и аварийного хвостохранилищ перемещено на массив бывшего гидроотвала.

В поровых водах лежалых отходов обогащения руд, имеющих кислую-сильнокислую реакцию среды, обнаружены повышенные концентрации ряда химических элементов, в том числе редкоземельных. Наиболее подвижными из последних являются лантан, церий и неодим [2].

Целью работы является исследование распределения редкоземельных (РЗЭ) в профиле почв, длительное время перекрытых отходами обогащения руд.

Объекты исследований – аллювиальные болотные почвы (АБП) территории бывшего насыпного хвостохранилища после перемещения лежалых отходов обогащения руд. В качестве фонового участка выбрана территория с природным (пойменным) ландшафтом (руч. Барун-Нарын). Отбор проб почв проводился по генетическим горизонтам. Определение РЗЭ осуществлялось методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой в лаборатории инструментальных методов анализа ГИН СО РАН. Спектры редкоземельных элементов нормированы по хондриту.

Лежалые отходы обогащения руд насыпного хвостохранилища или техногенные пески (ТП) более 70 лет перекрывали аллювиальные болотные почвы. ТП имеют сильнокислую реакцию среды и разнообразный гранулометрический состав: от илистого, пылеватого до мелко- и крупнопесчаного. Основными минералами их являются кварц и полевошпат. Из рудных минералов преобладает пирит (среднее 0,3%), в единичных зернах постоянно присутствуют гюбнерит, халькопирит, галенит, сфалерит, шеелит и блеклая руда; из нерудных – флюорит и берилл. Гюбнерит и шеелит находятся в сростках с нерудными минералами и сульфидами [3].

В верхней части почвенного профиля АБП находится темно-серый перегнойный горизонт мощностью 20-30 см. Нижележащие горизонты представлены минеральной толщей разной степени оглеения. Реакция почв – сильнокислая-кислая в верхней части и кислая в нижней части профиля. Содержание органического вещества составляет 47-52%, степень разложения – высокая.

Суммарное содержание РЗЭ+У в перегнойном горизонте почв фонового участка составляет 143 мг/кг, в минеральных горизонтах – 196-232 мг/кг (табл.).

Содержание редкоземельных элементов в техногенных песках и горизонтах аллювиальных болотных почв, мг/кг

Месторасположение	Руч. Барун-Нарын (фон)				Плотик насыпного хвостохранилища, центральная часть				Плотик насыпного хвостохранилища, краевая часть				
	<u>Апер</u> 7-13	<u>А1G</u> 13-29	<u>BG</u> 29-39	<u>BCG</u> 39-65	<u>~(ТП)</u>	<u>Апер</u> <u>погр</u> 0-19	<u>А1Bg</u> 19-35	<u>Bg</u> 35-60	<u>~(ТП)</u> 0-60	<u>Апер</u> <u>погр</u> 60-70	<u>Bg</u> 70-92	<u>BCg</u> 92-150	<u>G</u> 150-180
La	25,1	43,1	33,4	34,5	28,8	43,5	34,6	34,7	15,9	45,1	31,4	36,2	32,4
Ce	58,5	77,9	65,0	70,0	45,1	88,6	70,6	71,3	26,0	102,0	66,8	72,7	66,3
Pr	4,2	8,3	6,9	7,4	3,2	10,2	7,5	7,9	2,3	13,9	7,8	8,0	7,4
Nd	21,3	36,3	31,2	31,3	12,6	40,3	32,1	32,2	7,8	59,4	31,5	32,5	29,1
Sm	4,8	8,4	7,1	7,4	2,1	9,3	7,2	7,5	1,6	15,2	7,6	7,5	6,7
Eu	0,92	1,64	1,41	1,50	0,33	1,82	1,41	1,51	0,24	3,57	1,53	1,54	1,35
Gd	3,9	6,4	5,4	5,5	1,5	7,8	5,5	5,8	1,3	12,6	5,7	5,7	5,2
Tb	н/о	0,92	0,82	0,86	н/о	1,30	0,75	0,87	н/о	2,25	1,0	0,94	0,81
Dy	2,8	5,5	5,0	5,2	н/о	7,0	4,7	5,0	н/о	10,8	5,0	5,1	4,3
Ho	0,6	1,1	1,1	1,2	н/о	1,6	1,0	1,1	н/о	2,3	1,1	1,1	0,96
Er	1,5	3,3	3,2	3,4	0,63	4,7	2,9	3,1	0,75	6,7	3,2	3,25	2,7
Tm	н/о	0,36	0,40	0,48	н/о	0,56	0,35	0,37	н/о	0,93	0,42	0,42	0,33
Yb	1,25	2,7	2,8	2,9	0,86	4,0	2,75	2,85	0,72	6,65	2,9	2,75	2,35
Lu	н/о	0,29	0,31	0,31	н/о	0,48	0,35	0,35	н/о	0,78	0,34	0,33	0,29
Y	17,7	36,2	32,3	34,8	8,8	50,8	31,0	32,7	5,2	63,0	30,2	32,0	27,8
\sum (REE+Y)	143,1	232,4	196,3	206,8	105,2	272,0	202,7	207,3	63,0	345,2	196,5	210,0	188,0
\sum LREE	114,82	175,6	145,0	152,1	92,13	193,72	153,41	155,1	53,84	239,17	146,6	158,4	143,25
\sum HREE	10,53	20,57	19,03	19,85	4,22	27,44	18,3	19,44	4	43,01	19,66	19,59	16,94
\sum LREE/ \sum HREE	10,90	8,54	7,62	7,66	21,83	7,06	8,38	7,98	13,46	5,56	7,46	8,09	8,46
La/Yb	20,1	16,0	11,9	11,9	33,5	10,9	12,6	12,2	22,1	6,8	10,8	13,1	13,8
Yb/Sm	0,26	0,32	0,39	0,39	0,41	0,43	0,38	0,38	0,45	0,44	0,38	0,37	0,35

Примечание: н/о – не обнаружено; \sum LREE – сумма легких РЗЭ (от La до Eu); \sum HREE – сумма тяжелых РЗЭ (Gd от до Lu).

Относительно низкое содержание РЗЭ в органогенном горизонте по сравнению с минеральными вероятнее всего связано с достаточно высоким количеством органических кислот, изменяющих окислительно-восстановительные условия почв, и низким содержанием РЗЭ в растительных остатках [1]. Суммарное содержание РЗЭ+У в погребенном перегнойном горизонте почв на территории бывшего насыпного хвостохранилища характеризуется более высокими значениями (272-345 мг/кг) в сравнении с таковым в минеральных горизонтах (188-210 мг/кг), а также в сравнении с перегнойным горизонтом почв фонового участка.

В изученных почвах легкие лантаноиды преобладают над тяжелыми (рисунок). Отношение $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$ варьирует от 5,6 до 21,8; более высокое отношение характерно для ТП и перегнойного горизонта в почве фонового участка (см. табл.). Причем в аллювиальных болотных почвах, длительно перекрытых отходами обогащения руд, наблюдается увеличение доли тяжелых РЗЭ.

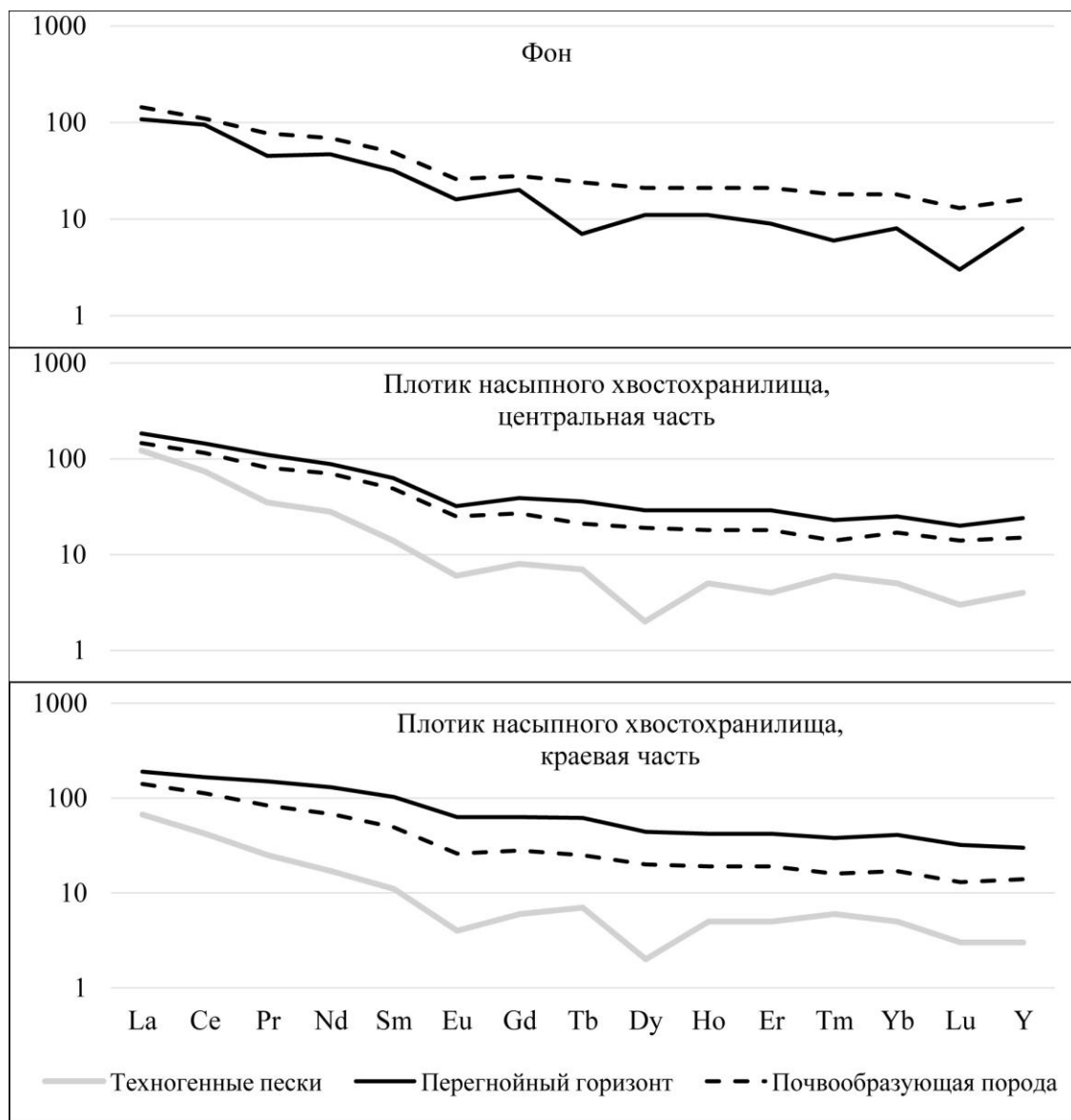


Рисунок. Нормированные по хондриту спектры РЗЭ в профиле аллювиальных болотных почв.

Таким образом, в исследованных аллювиальных болотных почвах легкие лантаноиды преобладают над тяжелыми. Отмечена тенденция некоторого увеличения тяжелых РЗЭ в почвах, перекрытых отходами обогащения руд. В аллювиальных болотных почвах фонового участка более высокие концентрации РЗЭ приурочены к минеральным горизонтам и почвообразующей породе. В аллювиальных болотных почвах, перекрытых отходами обогащения руд отмечается накопление РЗЭ в органических (перегнойных) горизонтах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-05-01041.

Список литературы

1. Брянин С.В., Сорокина О.А. Вертикальное распределение редкоземельных элементов в почвах южной тайги Верхнего Приамурья, сформированных на горных породах различного состава // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34. № 3. С. 104-111.
2. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование миграции и высаживания цветных и редкоземельных элементов в толще хвостов переработки Джидинского Гока // Научно-исследовательские публикации. Воронеж. 2015. Т.1. № 2 (22). С. 47-52.
3. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы, состояние окружающей среды). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 180 с.

RARE EARTH ELEMENTS IN THE SOILS, COVERED BY TAILINGS AFTER MOLYBDENITE AND SULFIDE-TUNGSTEN ORES PROCESSING (WESTERN TRANSBAIKALIA)

Doroshkevich S.G., Smirnova O.K.

Geological Institute of SB RAS, Ulan-Ude, Russia

e-mail: sv-dorosh@mail.ru

Abstract: The distribution of rare earth elements in the soils covered by waste after processing of molybdenite and sulfide-tungsten ores has studied. LREE predominate over HREE in the studied soils. On the background alluvial swamp meadow soil highest concentrations of rare earth elements are confined to pedogenic rock. In soils, which were covered by tailings, highest concentrations of rare earth elements are observed for buried humus horizons.

Keywords: rare earth elements, alluvial swamp meadow soils, waste after molybdenite and sulfide-tungsten ores processing.

ГИПЕРГЕНЕЗ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТАХ ОБОГАЩЕНИЯ РУДНИКА ШАХТАМИНСКИЙ

Манзырев Д.В.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия

e-mail: manzyrevdv@ipgg.sbrass.ru

Абстракт: Рассмотрено влияние гипергенных преобразований вещественного состава лежалых хвостов обогащения молибденового рудника, на формирование структуры техногенной капиллярно-пористой системы и перераспределение рудных компонентов между ее элементами.

Ключевые слова: молибденовое месторождение, хвосты обогащения руд, вещественный состав, структура, полезные компоненты.

Исследования структурообразования в сульфидсодержащих хвостах обогащения, в результате накопления продуктов гипергенеза и современного минералообразования, имеют текстурный акцент. Например, изучение образования плотных слоев в разрезе при выпадении вторичных минералов. Иностраные ученые к таким слоям применяют термин *hardpan*. Вопросы образования в зоне окисления хвостохранилищ и отвалов водоустойчивых агрегатов и микроагрегатов, их влиянию на выщелачивание и сорбцию рудных элементов, разработке методов управления структурообразованием в техногенных капиллярно-пористых системах для прикладных целей, в настоящее время изучены не достаточно.

Объектом исследований являлись лежалые хвосты флотации Шахтаминского молибденового рудника, закрытого в 1993 году. Хвостохранилище занимает площадь 16 га и имеет мощность разреза до 20 м. Изучения вещественного состава, строения и геохимических процессов по разрезу хвостохранилища стало возможным благодаря наличию керна буровых скважин, глубиной 18-21 м. При выборе интервалов опробования исходили из соображений, что они должны быть приурочены к слоям с различной степенью окисления сульфидов. Поэтому пробы отобраны из слоя сезонного промерзания-оттаивания и слоя нулевых амплитуд годовых колебаний температуры (9-10 м).

Для оценки содержания и размера агрегатов пылеватых и глинистых частиц по разрезу хвостохранилища, проведены лабораторные исследования гранулометрического (зернового) и агрегатного составов пипеточным методом (ГОСТ 12536-79), по дисперсной и агрегатной схемам подготовки проб к анализу. Для выявления продуктивных классов крупности техногенного сырья, изучения перераспределения полезных компонентов под воздействием гипергенеза выделяли классы различной крупности методом отмучивания.

Аналитические работы по определению содержаний химических элементов выполнялись в аккредитованных лабораториях. Породообразующие элементы в форме оксидов (силикатный анализ) определялись фотометрическим, титриметрическим и гравиметрическим методами (45 проб). Фазовый анализ на содержание серы (сера общая, сера сульфатная, сера сульфидная) выполнялся гравиметрическим методом (65 проб). Формы молибдена (молибден общий, молибден окисленный) определяли фотометрическим методом (4 пробы). Содержание золота определяли пробирно-атомно-абсорбционным методом (37 проб), методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой – ICP-MS (47 проб), эмиссионным спектральным анализом – спектрозолотометрией (12 проб). Железо общее определяли фотометрическим методом (45 проб). Элементный анализ (Pb, Zn, Sn, W, Mo, Cu, As, Sb, Ag, Pt, Pd) выполнялся методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой – ICP-MS (47 проб), эмиссионным спектральным анализом (на 25 элементов) – просыпка (53 пробы).

При обработке результатов анализов рассчитывали средние значения элементов, стандартное отклонение, петрохимические модули.

Учитывая поставленные в проекте цели, во многих случаях из частных проб выделяли методом отмучивания навески различной крупности. По результатам химического (силикатного) и элементного анализов отдельных навесок рассчитывали:

- 1) относительные содержания элементов в различных классах крупности;
- 2) средневзвешенные значения содержаний элементов в пробе, с учетом удельного веса каждого числового значения в общей их сумме.

В основу интерпретации вычисленных относительных и средневзвешенных содержаний элементов, положены научные представления о преобразовании минерального вещества под воздействием гипергенеза, с учетом используемых методов пробоподготовки.

Основные положения, используемые при интерпретации результатов анализов:

1. При гипергенезе образуются водорастворимые формы элементов, которые переходят в раствор в процессе пробоподготовки при выделении различных классов крупности методом отмучивания. В результате вычисленные относительные и средневзвешенные содержания элементов могут существенно отличаться от контрольных значений (частных проб, без отмучивания).

2. В результате процессов окисления, гидратации и гидролиза, в приповерхностном слое накапливаются различные тонкодисперсные продукты гипергенеза, которые в процессе отмучивания концентрируются в тонком классе (например, $-0,01$ мм). Поэтому в тонком классе увеличивается относительное содержание ряда петрогенных компонентов, преимущественно окиси железа.

3. В зоне окисления из крупных частиц и сростков сульфидных минералов извлекаются (выщелачиваются) рудные элементы и поступают в поровый раствор, откуда часто сорбируются гипергенными новообразованиями. Последние в процессе отмучивания концентрируются в тонком классе (например, $-0,01$ мм). В результате относительное содержание минералообразующих элементов руд в тонком классе существенно возрастает.

1. Изучены гипергенные преобразования химического состава хвостов флотации руд молибденового месторождения Шахтаминское по разрезу хвостохранилища, от глубоко залегающих, практически неизменных слоев (на глубине 10 м), до поверхности, где накапливаются продукты гипергенеза и происходит современное минералообразование.

Установлена прямо пропорциональная зависимость между содержанием FeO , MgO , CaO , ppp и глубиной отбора проб. Подобное поведение указанных компонентов обусловлено окислением железа, серы и выносом щелочноземельных металлов – магния и кальция, в приповерхностной части разреза. Для железа это наглядно демонстрирует закисный модуль ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$), который изменяется от 0,81, на интервале 9-10 м, до 0,2 в приповерхностном слое. Аналогично поведение серы. На интервале разреза 9-10 м, сера сульфидная составляет 90% от общего содержания серы, у подошвы слоя сезонного промерзания-оттаивания, около 75%, а в приповерхностном слое уже преобладает сера сульфатная. Оксиды кальция и магния имеют максимальные значения содержаний на интервале разреза 9-10 м. По мере уменьшения глубины отбора проб, содержания оксидов последовательно снижаются. В приповерхностном слое содержание MgO меньше в 2 раза, а CaO в 4 раза, по сравнению с их максимальными значениями.

Химический анализ техногенного сырья по классам крупности дает полезную информацию для приповерхностного слоя (интервал 0-1 м), где накапливаются различные продукты гипергенеза. Последние, в процессе отмучивания, концентрируются в тонком классе. Например, глинозем и окись железа. В результате для класса $-0,01$ мм гидролизатный, алюмокремневый и железный модули имеют максимальные значения. Минералы, неустойчивые в поверхностных условиях, лучше сохраняются в крупных сростках. Например, плагиоклазы, сульфиды, кальцит. Это находит выражение в накоплении закиси железа, оксидов кальция и натрия в классе $+0,1$ мм. В данном классе накапливается и кремнезем.

В целом, сравнивая средневзвешенные значения содержания элементов по трем классам крупности с контрольными значениями (входные пробы, без отмучивания) на интервале разреза 0-1 м, следует отметить, что они отличаются в среднем на 21%. Однако, средневзвешенные значения содержаний оксидов магния, кальция и натрия меньше контрольных значений на 47%, 52% и 41% соответственно. Уменьшение содержания MgO , CaO и Na_2O обусловлено переходом в раствор водорастворимых форм щелочноземельных металлов и натрия из выветрелого техногенного сырья в процессе отмучивания. Соответственно изменяются натриевый, щелочной, плагиоклазовый петрохимические модули и общая нормативная щелочность, средневзвешенные значения которых меньше контрольных значений на 43%, 38%, 42% и 20%.

Анализ результатов силикатного анализа по классам крупности для интервала 9-10 м показал, что на этой глубине гипергенные процессы практически не выражены.

Средневзвешенные значения содержания элементов по трем классам крупности на данной глубине отличаются от контрольных значений в среднем на 6%.

Построены графики относительного содержания элементов, по данным силикатного анализа, для класса крупности $-0,01$ мм, так как в процессе отмучивания в нем концентрируются тонкодисперсные продукты гипергенеза. На графиках видно значительное увеличение относительного содержания окиси железа, равное 45%, и существенное снижение относительных содержаний CaO и Na_2O , составляющее 27% и 39% соответственно. Интерпретировать данные изменения можно следующим образом. В приповерхностном слое происходит окисление железа двухвалентного, что выражается в образовании окиси железа, которая накапливается при отмучивании в классе $-0,01$ мм. Причем основной объем окиси железа образуется за счет окисления частиц минералов размером $+0,01$ мм, так относительное содержание FeO в классе крупности $-0,01$ мм уменьшается только на 6%.

Существенное снижение относительных содержаний CaO и Na_2O в приповерхностном слое обусловлено образованием под воздействием гипергенеза в классе крупности $-0,01$ мм водорастворимых форм кальция и натрия, которые переходят в раствор при отмучивании.

2. Изучено формирование структуры хвостов обогащения под влиянием гипергенного преобразования их химического состава.

Влияние гипергенного преобразования вещественного состава на процессы структурообразования в исследуемой техногенной капиллярно-пористой системе, рассмотрим путем сравнения результатов гранулометрического и агрегатного анализов. Причем для сопоставления экспериментальных данных по составу и строению, будем использовать одинаковые классы крупности.

Согласно результатам гранулометрического анализа хвостов обогащения, содержание частиц $-0,01$ мм варьирует по разрезу хвостохранилища в интервале 34,5-53,6%, из которых 61-68% частиц имеют размер $-0,005$ мм. Однако в целом по разрезу, за исключением интервала 1-2 м, преобладает класс крупности $-0,1+0,01$ мм. Частиц $+0,1$ мм содержится незначительное количество, как правило, менее 1%. Только в приповерхностном слое, в результате попадания в хвостохранилище песчаного и гравийного материала с тела дамбы, содержание повышается до 3,3%.

Анализ агрегатного состава показывает уменьшение содержания частиц в классе $-0,01$ мм, и рост, в других, особенно в классе $-0,1+0,01$ мм. Это связано с образованием водоустойчивых агрегатов размером $+0,01$ мм, сложенных частицами или микроагрегатами размером $-0,01$ мм, или полуагрегатов, основу которых составляют частицы тонкого песка или крупной пыли, покрытые пленками частиц глинистого размера или мелкой пыли. Количество частиц $-0,01$ мм, участвующих в строении таких агрегатов, зависит от содержания частиц $-0,01$ мм, а в приповерхностном слое, где 100% частиц $-0,01$ мм участвуют в строении водоустойчивых агрегатов, основную роль играют уже другие факторы.

По нашему мнению, определяющим процессом для структурообразования на интервале разреза 0-1 м, является накопление в нем продуктов гипергенеза, нерастворимых при нормальном значении pH : гидроксидов железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Их накопление обусловлено отделением продуктов гидролиза от кремнезема и окислением сульфидных минералов. Процессы обезвоживания в засушливые периоды и сезонное промерзание приводят к кристаллизации выпавших осадков. В результате образуются цементационные контакты между частицами и формируются водоустойчивые агрегаты.

3. Рассмотрено перераспределение рудных компонентов между элементами структуры техногенной капиллярно-пористой минеральной системы под влиянием гипергенных факторов.

Влияние гипергенеза на распределение полезных компонентов по классам крупности, было рассмотрено на примере интервалов разреза 0-1 м и 9-10 м. По данным анализов, тяжелые и редкие металлы концентрируются в классе $-0,1+0,01$ мм, что предусмотрено технологией обогащения. На интервале разреза 9-10 м, относительное содержание элементов в классе $+0,1$ мм меньше, чем в классе $0,1-0,01$ мм, в среднем на 11%, а вот в классе $-0,01$ – снижается в 3 раза. Иная ситуация наблюдается на интервале разреза 0-1 м, где техногенное сырье находится под интенсивным воздействием гипергенных процессов. Здесь среднее относительное содержание минералообразующих элементов руд в классе $+0,1$ мм уменьшилось на 20%, а в классе $-0,01$ мм увеличилось на 52%. Выше среднего выросло относительное содержание меди, мышьяка, висмута и сурьмы, но особенно мышьяка (на 86%).

Таким образом, очевидно, что в приповерхностном слое рудные элементы под воздействием гипергенеза извлекаются в раствор из песчаных частиц и крупной пыли, но не выносятся, а сорбируются тонкодисперсными продуктами гипергенеза, которые концентрируются при отмучивании проб в классе крупности $-0,01$ мм.

Теперь рассмотрим поведение рудных элементов под воздействием гипергенеза в классе крупности $-0,1+0,01$ мм, предварительно разбив его на два более узких класса: $-0,1+0,05$ и $-0,05+0,01$ мм. На интервале разреза 9-10 м среднее относительное содержание элементов в классе $-0,1+0,05$ мм выше на 21%, чем в классе $-0,05+0,01$ мм. Обратная ситуация на интервале 0-1 м. Здесь среднее относительное содержание элементов выше в классе $-0,05+0,01$ мм, причем на 71%. Таким образом, среднее относительное содержание рудных минералообразующих элементов и серебра в классе $-0,05+0,01$ мм выросло в приповерхностном слое на 93%, по сравнению с интервалом разреза 9-10 м. Выше среднего выросло относительное содержание цинка, меди, мышьяка, серебра и висмута, особенно мышьяка (на 180%).

Данное перераспределение рудных элементов между классами крупности под воздействием гипергенеза обусловлено, по нашему мнению, следующими факторами. Класс крупности $-0,1+0,05$ мм представлен преимущественно первичными частицами размера тонкого песка, из которых выщелачиваются рудные элементы, а состав класса крупности $-0,05+0,01$ мм является поликомпонентным. В нем наряду с первичными частицами, значительную роль начинают играть вторичные – микроагрегаты, образующиеся в результате накопления нерастворимых продуктов гипергенеза. Тонкодисперсная составляющая микроагрегатов сорбирует рудные элементы. В результате в классе $-0,05+0,01$ мм растет относительное содержание рудных элементов.

Гипергенные преобразования вещественного состава материала хвостохранилища Шахтаминского рудника, приводят к накоплению нерастворимых продуктов гипергенеза, что обуславливает образование водоустойчивых агрегатов. Данные элементы структуры становятся важным фактором гипергенеза, так как формирование относительно крупных межагрегатных пор изменяет условия массообмена, способствуя мобилизации металлов, а тонкодисперсная составляющая водоустойчивых агрегатов, сорбирует рудные элементы из поровых растворов. Указанные особенности структурообразования в лежалых хвостах обогащения и перераспределения полезных компонентов между элементами структуры, следует учитывать при разработке технологических схем их вторичной переработки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Забайкальского края, проект № 14-05-98014 р_Сибирь_а.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕХНОГЕННЫХ ВОДАХ ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Чечель Л.П., Замана Л.В.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия
e-mail: lpchechel@mail.ru*

Абстракт: Представлены результаты исследований распределения редкоземельных элементов в техногенных водах четырех вольфрамовых месторождений, расположенных в Забайкальском крае. Наиболее высокие концентрации изучаемых компонентов зафиксированы в водах сульфидных месторождений. Показано общее для исследованных вод превышение сумм легких лантаноидов над тяжелыми, выявлены аномалии по европию и церию.

Ключевые слова: вольфрамовые месторождения, техногенные воды, редкоземельные элементы.

В настоящее время имеется достаточно большое число работ как зарубежных, так и российских ученых, посвященных распространению редкоземельных элементов (РЗЭ) в поверхностных и подземных водах, формирующихся в естественных условиях (Elderfiel, 1990; Leuyborne, 2008; Борзенко, 2015; Гусева и др., 2015; Дубинин, 2004 и др.), тогда как остаются недостаточно изученными поведение РЗЭ и закономерности их фракционирования в условиях техногенеза. В России отдельные стороны этой проблемы рассматриваются в работах исследователей Приморья и Урала (Вах, 2013; Табаксблат, 2010; Чудаева, Чудаев, 2011 и др.) на примере рудничных вод угольных, полиметаллических, редкометалльных и золоторудных месторождений.

Исследованию особенностей химического состава дренажных стоков вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья посвящен целый ряд публикаций авторов данной работы (Замана, 2000, 2004; 2005, 2014; Чечель, 1996, 2006, 2009, 2012, 2013 и др.), но ранее в них не рассматривались вопросы распространения РЗЭ. Полученные нами в последние годы новые данные по содержанию в них широкого круга компонентов определили цель настоящей работы – изучение особенностей распределения и фракционирования РЗЭ в техногенных водах вольфрамовых месторождений.

Основой для проведения данного исследования послужили результаты гидрогеохимического опробования, проведенного в 2013 и 2015 годах в пределах четырех вольфрамовых месторождений, расположенных в юго-восточном Забайкалье – жильных кварц-вольфрамит-сульфидных Белухинского и Букукинского, кварц-касситерит-вольфрамитового Антоновогорского и грейзенового вольфрамит-касситеритового Спокойнинского. Для рудных жил Белухи и Букуки характерно повышенное содержание сульфидов и флюорита, Антоновогорское месторождение также характеризуется сопутствующим сульфидным оруденением. Отработка месторождений осуществлялась как подземным, так и открытым способом, переработка руды производилось на местных фабриках.

Были опробованы воды техногенных водоемов, дренажи штолен, отвалов хвостов обогащения и пустых пород. Всего было отобрано 28 водных проб. Химико-аналитические исследования выполнялись в лаборатории Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (аналитики Смирнова Т.Г., Хвостова Т.Е., Таскина Л.В.) общепринятыми методами. Основные катионы и металлы определялись атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR M6. Анализы водных проб методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) выполнялись в аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск), ответственные исполнители Е.В. Смирнова и О.В. Зарубина. Нормализация содержаний РЗЭ дана по австралийскому постаршейскому сланцу (PAAS) по значениям, приведенным в [2].

Наличие значительного количества сульфидов в рудах Антоновогорского и Букукинского месторождений определило формирование преимущественно кислых и слабокислых дренажных вод SO_4 -Ca и HCO_3 - SO_4 -Ca состава. Основными особенностями техногенных потоков рассеяния этих месторождений являются кислая реакция среды, высокие значения Eh, минерализации и концентраций металлов, максимальные концентрации которых достигали: n-10n мг/л – Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Pb, Cd; 0,n мг/л – Ni, Co, Y, La, Ce, Nd, U.

Нейтрализующее воздействие карбонатов, присутствующих в рудных жилах Белухинского месторождения, способствует формированию преимущественно ультрапресных и пресных, слабокислых и околонеитральных дренажных вод SO_4-HCO_3-Ca и $Na-Ca$ состава. Концентрации металлов в техногенных потоках рассеяния Белухинского месторождения на один-два порядка ниже в сравнении с Букукой.

В зоне влияния отработки Спокойнинского месторождения формируются околонеитральные и слабощелочные, пресные и с относительно повышенной минерализацией техногенные воды преимущественно $SO_4-HCO_3-Mg-Ca$ состава. Концентрации металлов редко достигают миллиграммовых значений, в основном это единицы – десятки и менее мкг/л.

Исследование распределений редкоземельных элементов в техногенных водах месторождений показало их существенные отличия (табл.). Наиболее высокие содержания РЗЭ зафиксированы в кислых сульфатных дренажных водах на Букукинском месторождении. При этом максимальными значениями характеризуются легкие РЗЭ: Ce, La, Nd, Pr – на Букукинском, Ce, Nd, La – на Антоногогорском, La, Nd, Ce – на Белухинском, Ce, La, Nd – на Спокойнинском месторождениях. В исследованных водах всех четырех месторождений отмечается заметное (в несколько раз) превышение сумм легких РЗЭ над тяжелыми, что в целом соответствует характеру распределения лантаноидов в земной коре.

Таблица

Средние содержания редкоземельных элементов в водах месторождений (мкг/л)

Элемент		Букука	Антонова Гора	Белуха	Спокойнинское
Легкие РЗЭ	La	64,8	1,50	1,30	0,058
	Ce	130	3,6	0,90	0,10
	Pr	12,9	0,38	0,22	0,012
	Nd	47,2	1,57	0,87	0,050
Средние РЗЭ	Sm	8,86	0,49	0,15	0,015
	Eu	2,38	0,13	0,034	0,0034
	Gd	9,49	0,62	0,15	0,019
	Tb	1,50	0,13	0,022	0,0039
	Dy	8,46	0,81	0,12	0,021
Тяжелые РЗЭ	Ho	1,45	0,15	0,022	0,0035
	Er	3,97	0,44	0,06	0,0097
	Tm	0,531	0,06	0,008	0,0014
	Yb	3,46	0,43	0,05	0,0090
	Lu	0,501	0,06	0,009	0,0014
Сумма РЗЭ		296	10,3	3,92	0,35

Использование нормализации изучаемых содержаний РЗЭ на их содержания в стандартах горных пород – Австралийский постархейский сланец (РАAS), Северо-Американский сланец (NASC) и другие [2] позволяет сгладить пилообразный характер распределения РЗЭ и уловить особенности их поведения в водах.

При сравнении профилей средних значений РЗЭ, нормированных по РАAS, прослеживается некоторое сходство спектров распределения на Букуке и Белухе, а также на Антоногогорском и Спокойнинском месторождениях (рис. 1).

В первом случае оба профиля характеризуются сравнительно пологой конфигурацией, также заметно некоторое обеднение в области тяжелых (Ho-Lu) и обогащение в области легких (La-Nd) и средних (Sm-Dy) лантаноидов. Распределение РЗЭ в техногенных водах Белухинского месторождения отличается выраженным цериевым минимумом, который объясняется удалением компонента из раствора в результате частичного окисления Ce^{3+} до малорастворимого Ce^{4+} и осаждения его совместно с гидроксидами Fe и Mn либо на глинистых частицах [1, 3]. Отрицательные цериевые аномалии были зафиксированы только в водах с pH более 6. На Букукинском месторождении – это воды, дренирующие породные отвалы, на Белухинском – воды из-под хвостов обогатительной фабрики, а также из ручья и подруслового выхода в пади Ерничной (рис. 2). Профили распределения содержаний средних значений РЗЭ в

штольневом дренаже на Антоновой Горе и техногенных водах Спокойнинского месторождения характеризуются накоплением групп средних и тяжелых лантаноидов (рис. 1), что может свидетельствовать о возрастании их миграционных способностей в ряду La-Lu.

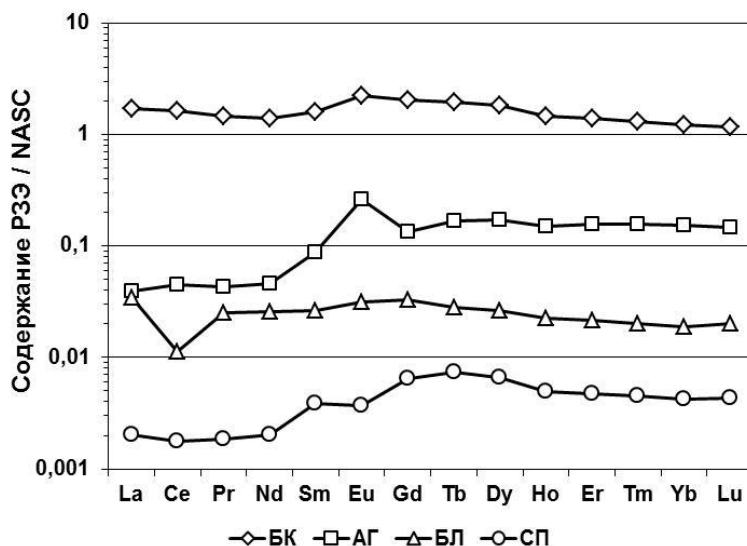


Рис. 1. Профили средних значений РЗЭ, нормированных по ПААС, в техногенных водах Букуинского (БК), Антоновогорского (АГ), Белухинского (БЛ) и Спокойнинского (СП) месторождений.

При сравнении спектров распределения РЗЭ в водах по точкам опробования (рис. 2) на Букуинском, Белухинском и Антоновогорском месторождениях отмечается сходство их профилей. Для вод карьера, пруда шламохранилища и водохранилища на Спокойнинском месторождении заметны существенные отличия в характере распределения РЗЭ. Спектр распределения лантаноидов в водах карьерного озера характеризуется накоплением средних и понижением содержаний легких и тяжелых лантаноидов в рядах La-Nd и Ho-Lu.

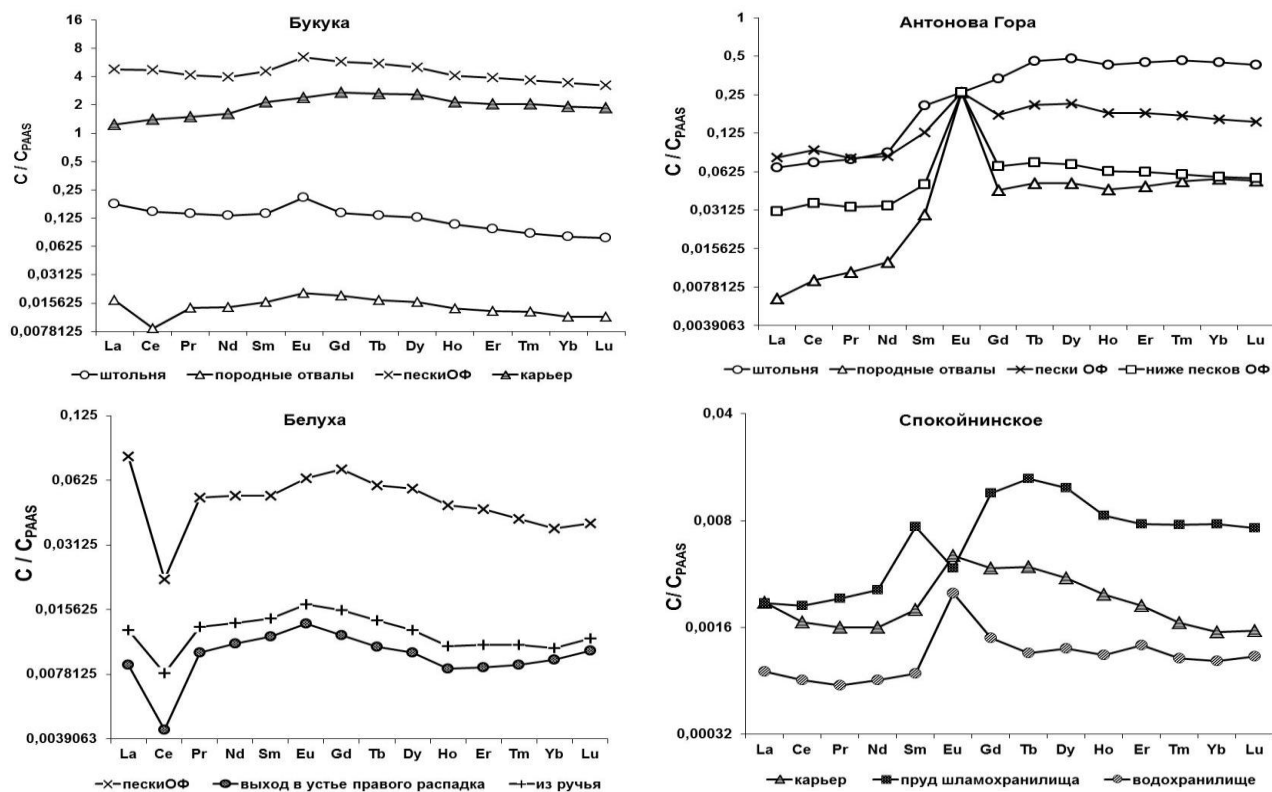


Рис. 2. Распределение РЗЭ, нормированных по ПААС, в техногенных водах месторождений.

Более пологим распределением РЗЭ с выраженным европейским максимумом и некоторым накоплением тяжелых по отношению к легким лантаноидам характеризуются воды

водохранилища. Только для вод пруда шламоохранилища характерно некоторое сходство в распределении лантаноидов с Антоновогорским – меньшее накопление легких в сравнении с тяжелыми лантаноидами и выраженный рост содержаний в ряду средних РЗЭ с европиевым минимумом. Аналогичные Антоновогорскому месторождению особенности распределения нормализованных РЗЭ при формировании кислого рудничного стока с накоплением групп средних и тяжелых лантаноидов отмечались в работах [1, 3]. Выраженные максимумы и минимумы по европию отражают, вероятнее всего, особенности состава дренируемых пород месторождений.

Таким образом, проведенные исследования показали существенные отличия в распределении содержаний редкоземельных элементов в техногенных водах вольфрамовых месторождений. Наиболее высокие концентрации изучаемых компонентов зафиксированы в кислых сульфатных с повышенной минерализацией рудничных водах Букуинского месторождения, являющихся благоприятными для миграции и накопления металлов. Для всех исследованных объектов, в соответствии с общим распределением РЗЭ в природных системах, характерно заметное превышение сумм легких лантаноидов над тяжелыми. Анализ профилей распределения РЗЭ в водах месторождений показал наличие нескольких положительных и одной отрицательной аномалии по европию, а также в водах с рН более 6 несколько отрицательных аномалий по церию.

Исследование выполнено в рамках проекта VIII.79.1.3. «Гидрогеохимия, криогеохимия и электрофизические свойства ледяных образований в зоне техногенеза рудных месторождений Забайкалья».

Список литературы

1. Вах Е.А., Вах А.С., Харитонов Н.А. Содержания редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 1. С. 105-115.
2. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 4. С. 339-358.
3. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 5. С. 523-549.

DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN TECHNOGENIC WATERS OF TUNGSTEN DEPOSITS IN TRANSBAIKALIA

Chechel L.P., Zamana L.V.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

e-mail: lpchechel@mail.ru

Abstract: The results of researches of distribution of rare earth elements in technogenic waters of four tungsten deposits located in the Trans-Baikal Region. The highest concentrations of the studied components recorded in the waters of sulphide deposits. The excess amounts of LREE over HREE, revealed anomalies of europium and cerium are detected.

Keywords: tungsten deposits, technogenic waters, rare-earth elements.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ АРСЕНОПИРИТСОДЕРЖАЩЕЙ МИНЕРАЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ ШЕРЛОВОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ САМОЦВЕТОВ

Юргенсон Г.А.¹, Угланова А.А.², Филенко Р.А.¹

¹ *Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия*

² *Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия*

e-mail: yurgga@mail.ru

Абстракт: Изучен минеральный и химический состав скородит-арсенопиритовых руд. В минеральной ассоциации наряду с арсенопиритом и скородитом впервые в Забайкалье выявлен рузвельтит (BiAsO_4), а также железо- и фторсодержащие арсенаты висмута. Выполнены эксперименты по кислотному выщелачиванию с целью выявления возможных мигрантов на ландшафт из существенно арсенопиритовых минеральных ассоциаций. Установлено, что максимальной вероятной подвижностью в кислой обстановке обладают цинк, кадмий, медь и двухвалентное железо. Мышьяк выносятся весьма слабо.

Ключевые слова: выщелачивание, арсенопиритная руда, минеральная ассоциация, Шерловогорское месторождение.

Минеральный и химический состав использованного для экспериментов рудного материала изучен в аншлифах минераграфическим, электронно-зондовым и химическими методами с помощью оптического поляризационного микроскопа AXIO Scope A1., растрового электронного микроскопа LEO 1430 VP (аналитик Е.А. Хромова, ГИН СО РАН, руководитель лаборатории С.В. Канакин. Химические анализы выполнены методом ISP MS в лаборатории ОАО «Восток лимитед», руководитель Т.Л. Попова.

В арсенопирит-содержащих минеральных комплексах выявлены: арсенопирит, скородит, топаз, кварц, берилл, флюорит, а также касситерит, вольфрамит, висмутин и др.

Количественные соотношения минералов приведены в табл. 1. В тех случаях, когда основная масса руды представлена арсенопиритом, он по трещинам интенсивно замещен скородитом, в котором находятся реликты самого арсенопирита, а также других сульфидов, берилла, кварца, топаза, турмалина. В результате изучения аншлифов, где развит жильный и почкоподобный, сферолитоподобный арсенат, установлено широкое развитие скородитоподобного минерала, резко обогащенного висмутом с явным недостатком железа или его полным отсутствием, меньшим содержанием мышьяка и кислорода.

Таблица 1

Минеральный состав исходной руды

Минерал	Среднее содержание в образцах, %
Арсенопирит	16-50
Скородит	15-80
Кварц	7-20
Берилл	До 4.3
Топаз	До 20
Флюорит	До 3.5
Вольфрамит	До 1.3
Ковеллин	До 5,13
Висмутин	До 1,03
Идаит	До 2
Рузвельтит	До 5
Рузвельтит с примесью железа и фтора	До 21
Рузвельтит с примесью железа	До 15

Наряду с этим, часть анализов отличается присутствием фтора. Предварительно на основе анализа вариаций химического состава индивидов этих арсенатов они определены как рузвельтит, простейшая формула которого BiAsO_4 . Подобные минеральные ассоциации

описаны в литературе [1, 11-12, 22, 23]. Пределы содержаний в них химических элементов по данным электронно-зондового анализа даны в табл. 2.

Кроме минералов, указанных в табл. 2, в руде установлен касситерит, согласно электронно-зондового анализа содержащий до 0.49 % кремния, 0.37% железа и 71.3% олова и избыток кислорода, что обусловлено, вероятно, тем, что в наиболее поздней генерации его он представлен варламовитом, в котором избыток кислорода связан с водой. Об этом же свидетельствует и недостаток олова (71.3% вместо 78.8 в нормальном касситерите). Идаит отличается примесью железа до 3.64%, недостатком меди (59.1%) и примесью мышьяка (до 3.57%). Ковеллин также содержит железо (1.06-3.82%) и широкими вариациями содержания меди (58.57-67.16%), примесью мышьяка (до 3.4 %) и широкими вариациями содержаний серы. Для некоторых индивидов скородита характерно присутствие висмута (8.59%, см. табл. 2) при недостатке мышьяка (29.45%) вместо 32,47% по стехиометрической норме.

Таблица 2

Химический состав минералов по электронно-зондовым определениям

Элемент	Минерал и содержание элемента, мас.%						
	Арсенопирит	Скородит	Рузвельтит	Вольфрамит	Висмутин	Ковеллин	Пирит
Fe	37.5-36.89	21.77-24.91	0.56-2.47	16.15		1.06-3.82	44.28
Cu						58.57-67.16	
Bi		8.59	58.52-60.87		78.66		
As	42.19-42.38	26.66-32.38	17.75-18.51				8.13
S	20.76-20.38				18.93	3.4	47.58
Mn				3.72			
W				61.93			
O		32.01-39.39	16.76-18.17	18.06			
F			2.23-4.23		2.4		
Сумма	100.31-99.26			99.86	99.99		100.00

Типичный фрагмент минерального комплекса, содержащего арсенопирит и развитые по нему арсенаты, дан на рис. 1.

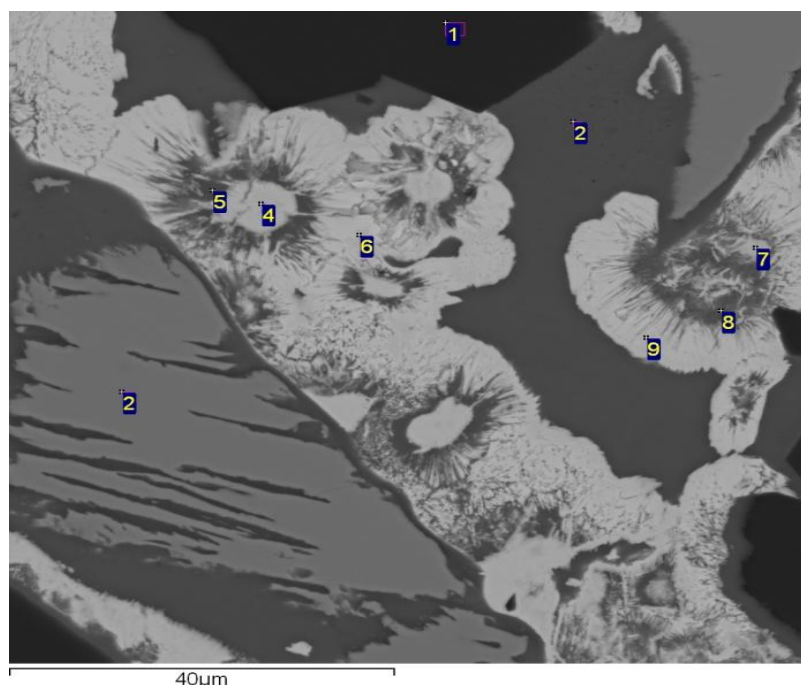


Рис. 1. Рузвельтит-скородитовые микроконкреции в существенно арсенопиритовом минеральном комплексе (микроснимок в отражённом свете).

1 – кварц, 2 – скородит с примесью серы (мас. %, Fe 31.76, As 32.07, S 0.34, O -35.83; 2 серый – арсенопирит (мас. %, Fe 37.56; As 42.22; S 20.22); 4 – Рузвельтит (мас.% Fe 1.16; Bi -60.43; As 18.88; F – 2.42; O 17.12); 5 – Висмутистый скородит (мас.%, Fe 22.71; Bi 13.74; As 28; O 35.55); 6 – Рузвельтит фтористый (мас.% – Fe 0.76; Bi – 64.58; As – 16.19; F – 2.23; O – 16.24); 7 – рузвельтит (мас. %, Fe 3.51; Bi – 59.31; As – 20.92; O – 16.27); 8 – Висмутистый скородит (мас.%, Fe– 26.63, Bi – 8.73, As – 30.35, O – 34.29); Ближе неопределенная фаза (мас. %, 9 – Fe 1.05, Bi – 66.37, As – 13.05, F – 2.52, O – 15.76).

Обнаруженные в образце разновидности арсената висмута, которые с некоторой условностью можно отнести к рузвельтиту, в котором согласно теоретическому стехиометрическому содержанию должно быть (мас. %): Bi 60.06; As 21.55; O 18.39 или Bi_2O_3 67.2 и As_2O_3 33.2 [1].

В зависимости от соотношений Bi, As, O, Fe и F, исходя из теоретических соотношений содержаний элементов, учитывая вероятность присутствия различных форм воды можно предположить присутствие ателестита ($\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)\text{O}(\text{OH})$) с известным составом (%) Bi_2O_3 84.02, As_2O_5 13.81, H_2O 2.17 [3, 9, 14], присутствие которого в существенно арсенопиритовой минеральной ассоциации на Щерловой Горе доказано [3, 9], прейзингерита ($\text{Bi}_3(\text{AsO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$) [12], рузвельтит железистый ($(\text{Bi,Fe})\text{AsO}_4$: (мас. %, Bi 59.2, Fe 2.47, As 20.92, O 16.24); рузвельтит железисто-фтористый ($(\text{Bi, Fe})\text{AsO}_4\text{F}$) (мас. % – Fe 0.76; Bi – 64.58; As – 16.19; F – 2.23; O – 16.24); рузвельтит с гидроксилем ($(\text{Bi,Fe})\text{AsO}_4(\text{OH})$) и рузвельтит, в котором часть кислорода замещена на фтор и гидроксил, так как полученные результаты анализа указывают на дефицит кислорода в присутствии фтора ($(\text{Bi,Fe})\text{AsO}_4[(\text{OH}),\text{F}]$). Эти предварительные выводы требуют проверки с использованием ИКС, термографического и рентгено-структурного анализов. Несоответствие количества выделившейся воды при термовесовом анализе из исследуемого образца скородита расчетному количеству (рис. 2) может указывать на присутствие гидроксила или фтора. Последний определен электронно-зондовым анализом в количестве 2.23-4.23 мас.%.

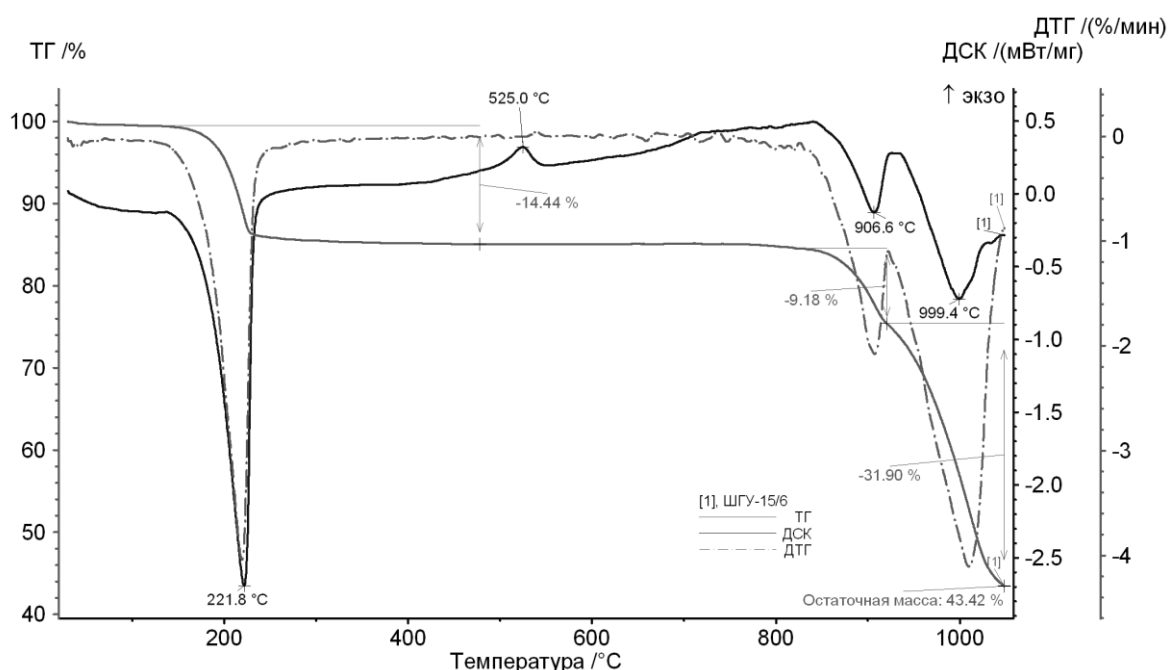


Рис. 2. Термограмма скородита из висмут-арсенатной минеральной ассоциации.

О двух формах воды в минерале может свидетельствовать также особенности ИК-спектра в области $3000-4000\text{ см}^{-1}$.

На протяжении ряда лет в лаборатории геохимии и рудогенеза ИПРЭК СО РАН и Лаборатории минералогии и геохимии ландшафта ЗабГУ и ИПРЭК СО РАН ведутся работы по изучению процессов кислотного выщелачивания наиболее экологически опасных химических элементов из руд в зоне гипергенеза рудных месторождений [2, 5-11, 22]. Продолжено исследование в сфере изучения минералов мышьяка и солей мышьяковой кислоты, т.к. знание процессов его выщелачивания и выноса его на ландшафт является научной основой решения ряда проблем экологической безопасности.

Непосредственной задачей эксперимента было моделирование природных процессов выщелачивания руд и как подтверждение того, что миграция элементов в почве происходит постоянно [6].

Для эксперимента с образцами ШГ-15/3р и ШГ-15р-03 в кислой среде через навеску руды массой 20 г от каждого образца пускался поток серноокислотного раствора с заданной скоростью ($U \approx 5$ мл/мин), фильтрат собирался в пластиковые химические стаканы на 100 мл [5].

При воздействии на породу сернокислого раствора наблюдалось изменение уровня кислотности по типу «возрастание-пик-убывание-const» (здесь понятие const – стабильное, без изменений состояние). В ходе эксперимента наблюдалось резкое понижение величины уровня кислотности с его начала. Это вызвано взаимодействием сульфидов в составе руды с щелочным раствором. Также после 10 минут от начала эксперимента наблюдалось выпадение оранжево-коричневого студенистого осадка – гидроксида железа (III), которое в большом количестве присутствует в исходной пробе арсенопиритной руды, вместе с железом в осадок могли выпасть часть цинка, кадмия, меди и других подвижных элементов. В динамике после 45 минут наблюдается спад величины рН, это вызвано постепенным затуханием процесса химической реакции и процесса перехода сульфидов в раствор с поверхности пробы (рис. 3).

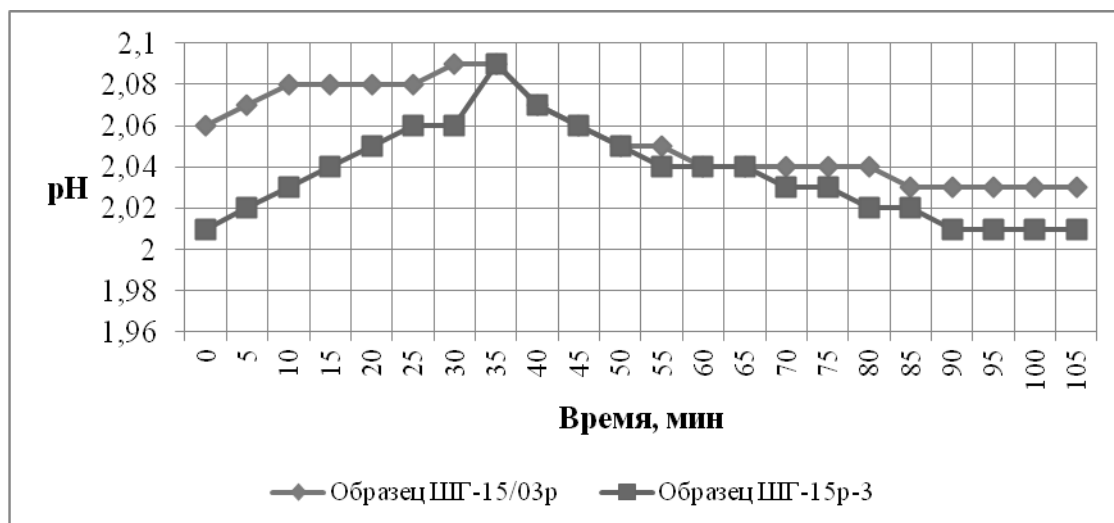


Рис. 3. Динамика уровня кислотности во времени в образцах ШГ-15/03р и ШГ-15р-3.

Максимальное растворение и вынос кислым раствором происходит через 40 минут, а в щелочной среде максимальное растворение происходит в начале процесса и затем уменьшается. Это может свидетельствовать о том, что наиболее интенсивно и длительно миграция мышьяка и сопутствующих ему цинка и кадмия на ландшафт происходит в кислой среде. В щелочной среде выносающиеся из арсенопирита железо быстро переходит в гидроксидное состояние и осаждается, сорбируя цинк, кадмий и мышьяк, препятствуя их интенсивному выносу на ландшафт.

По данным анализа фильтрата можно судить о том, что интенсивно переходят в раствор двухвалентное железо и некоторые халькофильные элементы (Zn, Cu, Cd) (рис. 4).

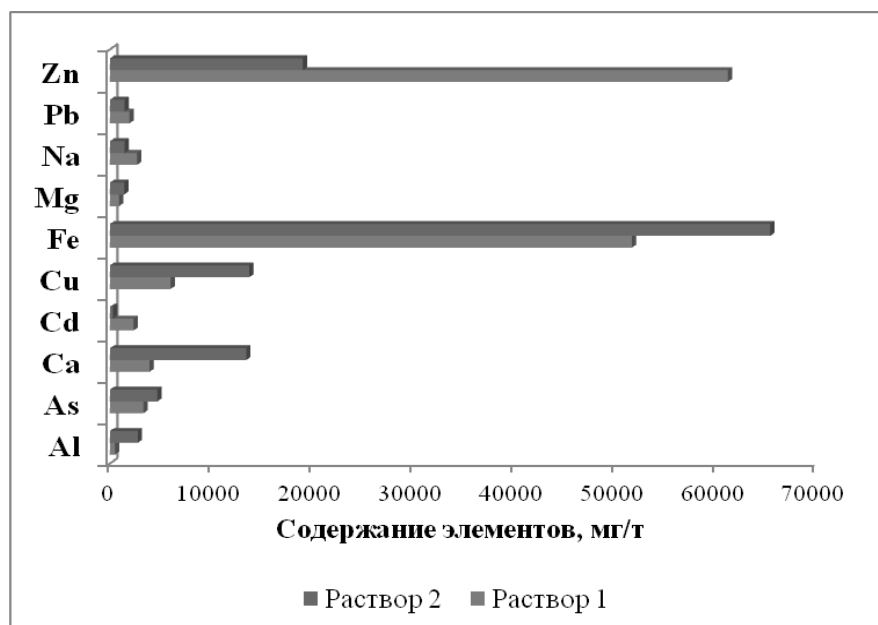


Рис. 4. Концентрация элементов в фильтрате после взаимодействия с сернокислым раствором, мг/т.

Переход в раствор мышьяка и свинца и, особенно их дальнейшая миграция ограничены, что обусловлено выведением их из миграционного процесса образованием арсенатов свинца, например, миметизита [22], широко представленного в зоне гипергенеза Шерловой Горы [3, 9]. Окисление арсенопирита приводит также к миграции кобальта и никеля [4], сульфаты которых известны как продукты современного минералообразования в прибрежной части геотехногенного озера в карьере, которым разрабатывали месторождение Сопка Большая [3, 8, 9].

При воздействии на пробу раствором едкого натра наблюдалось изменение уровня кислотности по типу «убывание-const». По данным анализа фильтрата от пробы можно судить о том, что мышьяк, железо и некоторые халькофильные элементы (Pb, Zn, Cu, Cd) переходят в раствор в большем количестве в начальных стадиях эксперимента. Но в щелочной среде выносящееся из арсенопирита железо быстро переходит в гидроксидное состояние и осаждается, сорбируя цинк, кадмий и мышьяк, препятствуя их интенсивному выносу на ландшафт.

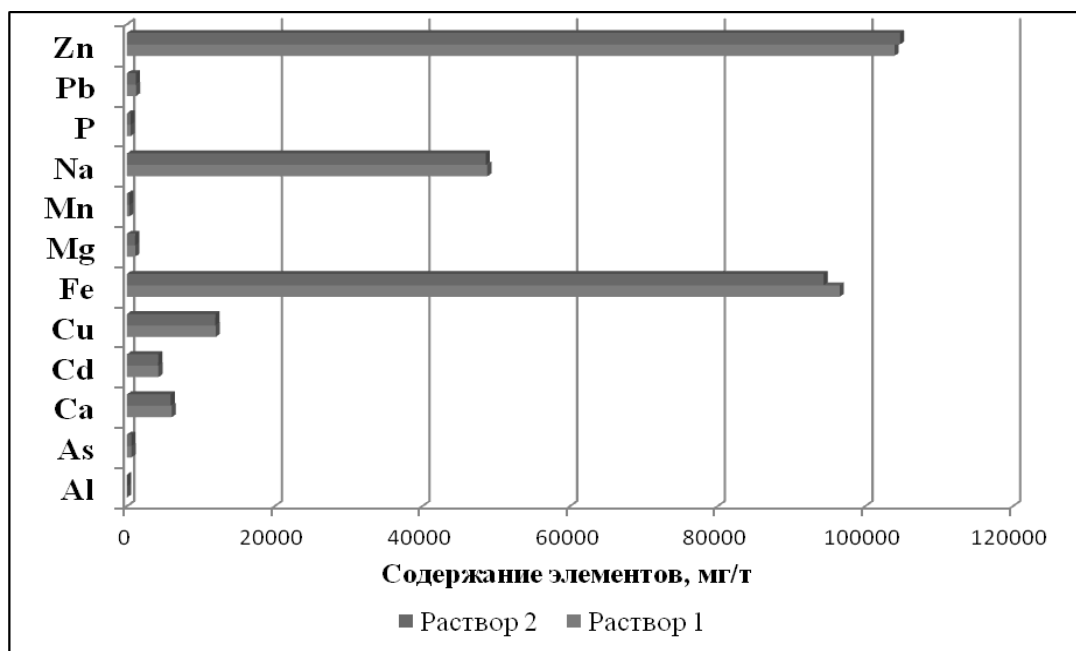


Рис. 5. Концентрация элементов в фильтрате после взаимодействия с щелочным раствором, мг/т.

Полученные экспериментальные данные позволяют произвести самую приблизительную количественную оценку выноса на геотехногенный ландшафт рассмотренных химических элементов и оценить их влияние на геоэкологическое состояние окружающей среды, используя известную методику расчетов [6].

Выводы

1. Впервые в Забайкалье и второй раз в России [15] обнаружен комплекс арсенатов висмута, представляющих собою генетически и геохимически обусловленную ассоциацию минеральных фаз, близких по составу рузвельтиту, являющихся, вероятно, примером широкого изоморфизма $Fe \leftrightarrow Bi$, $Bi \leftrightarrow Fs$, $F \leftrightarrow OH$ и $F \leftrightarrow O$ в минералах группы монацита. Крайними членами ряда в которой могут быть рузвельтит (арсенат висмута) и скородит (арсенат железа).

2. Экспериментально показано, что в кислотные растворы наиболее интенсивно извлекаются двухвалентное железо и некоторые халькофильные элементы (Pb, Zn, Cu, Cd), а также мышьяк, но в миграционном процессе участвуют лишь Fe, Zn, Cu, Cd и Ca. Мышьяк и свинец образуют собственную нерастворимую фазу и выводятся из миграции.

3. В щелочной среде выносящееся из арсенопирита железо быстро переходит в гидроксидное состояние и осаждается, сорбируя цинк, кадмий и мышьяк, препятствуя их интенсивному выносу на ландшафт.

Список литературы

1. Дэна Дж. Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. II. М.: ИЛ, 1954. 590 с.

2. Ерёмин О.В., Эпова Е.С., Юргенсон Г.А., Смирнова О.К. Прогноз геоэкологических последствий разработки месторождения вольфрама Бом-Горхон (Забайкалье) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2014. В. 22. С. 125-131.
3. Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // *Шерловая Гора. Знаменитые минералогические объекты России*. М.: ООО «Минералогический альманах». 2014. Т. 19. В.2. С. 94-139.
4. Кононов О.В., Юргенсон Г.А. К геохимии арсенопирита как источника токсикантов в ландшафте Шерловогорского рудного поля// *Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпозиума с международным и XII Всероссийских Чтений памяти акад А.Е. Ферсмана* Чита: Поиск, 2014. С. 52-54.
5. Эпова Е.С., Юргенсон Г.А. Экспериментальное исследование процессов выщелачивания руд месторождения Любовь // *Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпозиума с международным и XII Всероссийских Чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана*. Чита: Поиск, 2014. С. 64-67.
6. Юргенсон Г.А. Геохимия ландшафта / Г.А. Юргенсон. – 2-е изд., испр. и доп. Чита: ЗабГПУ, 2005. 151 с.
7. Юргенсон Г.А. Второй Всероссийский симпозиум «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и Восьмые Всероссийские чтения памяти А.Е. Ферсмана «Современное минералообразование» // *ЗРМО. 2009. Ч.СXXXVIII. №4*. С. 115-117.
8. Юргенсон Г.А. Результаты и проблемы изучения современного минералообразования в геотехногенных ландшафтах исторических горнопромышленных районов // *Минералогия во всем пространстве сего слова. Материалы XII Съезда Российского минералогического общества 2015*. СПб, 2015. С. 68-70.
9. Юргенсон Г.А., Кононов О.В. Шерловая Гора: месторождение самоцветов и редких металлов // *Шерловая Гора. Знаменитые минералогические объекты России*. М.: ООО «Минералогический альманах». 2014. Т. 19. В.2. С. 12 -93.
10. Юргенсон Г.А., Шукшин В.В. Новые данные о формах нахождения цинка и кадмия в почвах и технозомах природного и техногенного ландшафта Шерловогорской геохимической аномалии *Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпозиума и XII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана*. Чита: Поиск, 2014. С. 64-67.
11. Юргенсон Г.А., Яковлева В.Н. Редкоземельные элементы иттриевой подгруппы в глинах и водных растворах продуктивных жил Шерловогорского месторождения // *Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпозиума и XII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана*. Чита: Поиск, 2014. С. 67-71.
12. Bedlivy. D. Mereiter K. Preisingerite $\text{Bi}_3\text{O}(\text{OH})(\text{AsO}_4)_2$ a new species from San Juan Province, Argentina: its description and crystal structure // *American Mineralogist*. 1982. N 67. P. 833-840.
13. Escande J.C., Johan Z., Lounon J., Picot P. Note sur la présence de minéraux de bismuth dans un filon de barytine et fluorine à Faymont, près Le Val-d'Ajol (Vosges). *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr*, 1973. P. 398-399.
14. Gröbner J., Bayerl R., Kolitsch U. Weitere Beobachtungen zu den Uran- und Vanadium-Paragenesen der Grube Clara aus den Jahren 2002, 2004 und 2005. *Erzgräber*, 2006. P. 1-10.
15. Krinov D.I., Azarova Y.V., Struzhkov S.F., Natalenko M.V., Radchenko Y.I. On the discovery of rooseveltite, preisingerite, troegerite, and zeunerite In Bi-As-Cu-U-mineralization from the Oranzhevoye Ore Field, Verkhne-Kalganinsky Massif, Magadan Region, Russia. *New Data on Minerals*, 2011. P. 20-24.
16. Nagashima M., Akasaka M., Morifuku Y. Ore and skarn mineralogy of the Yamato mine, Yamaguchi prefecture, Japan, with emphasis on silver, bismuth, cobalt, and tin bearing sulfides // *Resource Geology*. 2016. 66(1). P. 37-54.
17. Nezafatis, N. Au-Sn-W-Cu mineralization in the Astaneh-Sarband area, west central Iran. *University of Tübingen (Germany)*, 2006. P. 116.
18. Sabelli C. Rooseveltite e "agardite-(Ce)". *Riv. Mineral. Ital.*, 2000. P. 40-43.
19. Sejkora J.: Minerály ložiska Moldava v Krušných horách. *Bulletin Mineralogicko-petrografického oddělení Národního muzea v Praze*, 1994. P. 110-116.
20. Sejkora J., Veselovský F., Šrein V. The supergene mineralization of uranium occurrence Rýžoviště near Harrachov (Krkonoše Mts., Czech republic) // *Acta Mus. Nat. Prague*. 1994. V.50. P. 55-91.
21. Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Skoda R., Beran, P. Supergene minerals at the huber stock and schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic // *Journal of the Czech Geological Society*. 2006. V.51. P. 57-101.

22. Soloduchina M.A., Yurgenson G.A. Biogeochemical features of the behavior of arsenic in Sherlovogorsk mining district of the Zabaikalsky Krai (Russia) // Mineralogical Magazine. 2013. P. 2234.
23. Šrein V. Zlatonosná mineralizace v okolí horské Kvildy na Šumavě, Česká republika. Bulletin mineralogicko-petrografického oddělení Národního muzea v Praze, 2008. V. 16(2). P. 153-176.
24. Yurgenson Georgiy A., Kononov Oleg V. Sherlova Gora: a deposit for Gemstones and Rare Metals // Famous Mineral Localities of Russia: Sherlova Gora // Mineralogical Almanac. 2014. V.19. Issue 2. P. 12-93.

**THE RESULTS OF EXPERIMENTS ON LEACHING OF MINERAL
ARSENOPYRITE ASSOCIATION IN SHERLOVOGORSKY DEPOSITS OF GEMS**

Yurgenson G.A.¹, Uglanova A.A.², Filenko R.A.¹

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

² Transbaikal State University, Chita, Russia

e-mail: yurgga@mail.ru

Abstract: The mineral and chemical composition of scorodit-arsenopyrite ore. The mineral assemblage together with arsenopyrite and scorodite first time in the Trans-Baikal revealed Roosevelt (BiAsO₄), as well as iron and fluorine-containing bismuth arsenate. Submitted by acid leaching experiments to identify potential migrants on the landscape of the essential mineral arsenopyrite associations. It is found that the maximum probable mobility in an acidic environment have zinc, cadmium, copper and ferrous iron. Arsenic taken out very poorly.

Keywords: leaching, arsenopyrite ore, mineral association, the Sherlovogorsky field.