НАПРАВЛЕНИЕ «СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ»

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОГЕННО-МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Бачурин Б.А., Хохрякова Е.С.

Горный институт УрО РАН, г. Пермь, Россия e-mail: bba@mi-perm.ru

Абстракт: Для оценки возможных масштабов накопления в отходах горного производства токсичных компонентов предложено использовать концепцию технологических геохимических барьеров, учитывающую специфику различных физико-химических обстановок в процессе рудоподготовки и обогащения полезных ископаемых. На примере калийного производства показано, что формирующиеся техногенно-минеральные образования представляют собой сложные органо-минеральные комплексы, сочетающие природные и техногенные составляющие. Рассмотрены геохимические особенности отходов калийных предприятий и характер эмиссии поллютантов в окружающую среду.

Ключевые слова: калийные руды, технологические геохимические барьеры, отходы горнообогатительного производства, загрязнение.

Отходы горного производства, образующиеся в процессе добычи и переработки минерального сырья, являются одним из наиболее мощных источников поступления в биосферу широкого спектра соединений, многие из которых относятся к категории экотоксикантов. В настоящее время при прогнозной оценке экологической опасности данных процессов предложено руководствоваться показателем литоэкологичности полезных ископаемых, отражающим природные геохимические особенности добываемого минерального сырья [4]. Вместе с тем, как показывает анализ эколого-геохимических особенностей отходов, во многих случаях они по составу значительно отличаются от исходных руд, что обусловлено преобразованием минералов в процессе рудоподготовки и обогащения [1, 2]. Имеющиеся данные свидетельствуют, что в результате данных процессов во многих случаях формируются сложные поликомпонентные техногенно-минеральные образования (TMO), не имеющие природных аналогов и требующие исследования экологической опасности.

В связи с этим, для оценки экогеохимических особенностей формирующихся отходов требуется системный анализ используемой технологии горного производства, в рамках которого учитывается не только изначальная экологическая «вредность» осваиваемого минерального сырья, но и его геохимическая трансформация в цепочке «добыча – рудоподготовка – обогащение – отходы». Для оценки спектра и возможных масштабов накопления в отходах токсичных компонентов предложено использовать концепцию технологических геохимических барьеров, учитывающую специфику различных физико-химических обстановок, определяющих изменение форм нахождения элементов и осаждение определенных их ассоциаций [1]. Как показывает анализ применяемых технологий, в их производственных А.И. Перельманом для природных геосистем.

Так при использовании процессов, направленных на разделение минералов без изменения их фазового и химического состава (избирательное измельчение, грохочение, пневматическая сепарация, отсадка и промывка руд, обогащение в тяжелых суспензиях), концентрация в отходах сопутствующих компонентов происходит за счет действия механических и сорбционных геохимических барьеров. Химические соединения поступают в отходы преимущественно в виде раскрытых в той или иной степени исходных минералов. Наиболее высокое содержание микрокомпонентов-примесей характерно для пелитового материала, обладающего повышенной сорбционной способностью. Значительная часть переходящих в данные отходы токсичных микроэлементов находится в виде прочносвязанных с минеральной матрицей соединений (оксиды, комплексные хелатные соединения с органическими веществами и т.п.), что определяет относительно низкую их миграционную способность.

Более существенное изменение состава отходов, по сравнению с исходным минеральным сырьем, характерно для технологии флотационного обогащения. Разнообразие технологических режимов данного способа обогащения сопровождается проявлением обстановок различных физико-химических барьеров, приводящих к формированию в отходах сложных органо-

минеральных комплексов. Отличительной особенностью технологических геохимических барьеров последнего типа является значительная роль органических соединений, используемых в качестве флотореагентов. Большинство из этих реагентов относятся к категории синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), что определяет специфику физико-химических процессов, протекающих в дисперсной системе «руда – реагент – вода» и проявление различных типов физико-химических и сорбционных геохимических барьеров, оказывающих существенную роль на накопление в отходах обогащения широкого спектра соединений.

Ниже на примере калийных предприятий Пермского края приводится краткая характеристика технологических особенностей формирования состава отходов обогащения калийных руд.

Специфической особенностью руд Верхнекамского месторождения калийных солей (ВКМКС) является высокое содержание в их составе легкорастворимых минералов (сильвинит, карналлит, галит). Данные минералы относятся к классу хлоридов, в составе которых основную роль играют Na, K, Mg, Cl, а в качестве элементов-примесей содержатся бром, бор, рубидий, йод и ряд других микроэлементов, включая тяжелые металлы (табл. 1). Анализ имеющихся на сегодняшний день сведений о геохимии тяжелых металлов в калийных рудах ВКМКС показывает, что часть из них присутствует в виде собственных минералов, другие же являются примесными, изоморфно замещая основной катион. Это определяет их растворимость и масштабы возможного участия в техногенных потоках рассеяния. Так, например, сидерофильные (Fe, Ni) и литофильные (Mn, V, Ti) элементы содержатся преимущественно в виде таких труднорастворимых минералов, как хлорит, пирит, гематит, гидрослюда, что определяет концентрацию их основного количества (87-99%) в нерастворимом остатке (H.O.) руд. Халькофильные элементы Zn и Cu на 40-75% содержатся в растворимой части калийных руд в виде сульфатов и карбонатов; оставшаяся их часть, представленная в форме сульфидов, также концентрируется в нерастворимом остатке. Барий в карналлитах практически полностью находится в виде легкорастворимого нитробарита, в то время, как в сильвинитах, наоборот, - в виде труднорастворимых барита и витерита, что определяет его преимущественную концентрацию в нерастворимом остатке. Практически весь бром, находящийся в виде примесей в карналлите, сильвине и галите, находится в водорастворимой форме.

Таблица 1

Элемент	Калийные руды	Галитовые отходы	Глинисто-солевые шламы
Барий	1.8-14.0	0.1-12.9	100-130
Ванадий	1.8-10.0	OTC.	0-51.2
Железо	99-2200	90-380	1450-4200
Кадмий	0.007-0.07	<0.1-1.8	3.4-5.5
Кобальт	н.с.	<0.1-9.8	3-49
Марганец	21-100	4.1-35.0	29.4-79.8
Медь	0.2-7.6	0.9-4.5	0.8-24.2
Никель	0.8-7.6	0.21-3.9	3-39
Свинец	0.03-3.4	<0.1-3.1	5.8-57.2
Стронций	Н.С.	15-35	0-120
Хром	2.5-3.2	0.15-9.3	4.4-105
Цинк	1.3-46.0	1.8-11.6	0-92
Бром	260-780	200-560	450-1120

Микрокомпонентный состав (мг/кг) руд ВКМКС и отходов калийных предприятий

Как видно из вышеприведенного, соединения ТМ характеризуются различной растворимостью, что определяет масштабы их перехода в образующиеся отходы. При этом масштабы накопления и формы нахождения ТМ в отходах во многом зависят от применяемой технологии обогащения. В качестве примера в таблице 2 приведена характеристика перераспределения некоторых микроэлементов в технологическом процессе обогатительных фабрик БКРУ-1.

В процессе дробления и измельчения калийных руд проявляются механические и сорбционные геохимические барьеры, определяющие перераспределение микрокомпонентов по гранулометрическим фракциям. После дробления измельченная руда поступает в процесс флотационного обесшламливания.

Объект	Fe	Cu	Ni	Mn	Zn	Ti	Ba	V
Сильвинит	618	3	2	30	8	45	22	4
Н.О. руды	25600	34	71	1100	130	1500	1000	176
		Флотаци	онная фа	брика				
Галитовые отходы	320	2	1	31	11	14	3	2
Глинисто-солевые шламы	12500	34	24	410	46	650	900	70
Н.О. шламов	23500	51	41	870	89	1200	1200	110
Галургическая фабрика								
Галитовые отходы	490	2,5	2	29	8	17	13	3.4
Глинисто-солевые шламы	24220	33	25	310	40	940	900	75
Н.О. шламов	28800	55	40	460	140	1500	2600	120

Среднее содержание (мг/кг) тяжелых металлов в калийной руде и отходах обогатительных фабрик

Проведенный расчет баланса отдельных элементов в технологическом процессе калийного производства показывает, что большая часть содержащихся в калийных рудах ТМ в процессе их переработки переводится в глинисто-солевые шламы, сбрасываемые в шламохранилища. Загрязнение ими галитовых отходов, складируемых в солеотвалах, весьма незначительно, т.к. большая часть этих поллютантов содержится в остаточных рассолах, которые отжимаются в процессе уплотнения и также поступают в рассолосборники и шламохранилища [2].

Основной отличительной особенностью флотации сильвинитовых руд является использование в качестве жидкой фазы насыщенных солевых растворов электролитов, что селективно ослабляет способность воды к разрушению ионных решёток некоторых минералов, а также препятствует отрыву сорбированных элементов, удерживаемых на поверхности минералов в качестве ионообменных компонентов [2, 5]. Другим фактором, определяющим перераспределение минералов в дисперсионной среде, является значение рН. Щелочная среда маточных растворов играет роль геохимического барьера, способствующего осаждению минералов, относящихся к гидроксидам и карбонатам, что приводит к накоплению в шламах ряда ТМ (табл. 1, 2).

Существенную роль в накоплении ТМ в глинисто-солевых шламах играют органические флотореагенты, используемые в качестве флоккулянтов (полиакриламид Аккофлок А97), собирателей (оксиэтилированные фенолы Неонол АФ 9-25, амины Ethomeen HT/40) и депрессоров (мочевиноформальдегидная смола КС-МФ). Большинство из этих реагентов относятся к категории синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), что определяет специфику физико-химических процессов, протекающих в дисперсной системе «реагент – вода».

Физико-химический эффект действия флоккулянта состоит в активном взаимодействии с поверхностью глинисто-карбонатных примесей и формировании из них крупных флоккул, что приводит к значительному уменьшению удельной поверхности шламсодержащей фазы. Имеются также сведения о способности полиакриламидов при определенной концентрации упрочнять структуру глинистых минералов, затрудняя доступ воды в их межпакетное пространство [5]. В результате данных физико-химических факторов диффузный вынос потенциально-опасных соединений из частиц нерастворимого остатка в растворяющую и транспортирующую среду затрудняется.

Роль депрессоров и собирателей в формировании шламов носит близкий характер. Их молекулы, сорбируясь на поверхности шламовых частиц, создают плотное структурированное защитное покрытие благодаря притяжению не только к сорбенту, но и друг к другу из-за обилия в них функциональных групп. У «экранированной» таким образом частицы снижается способность к эмиссии соединений в жидкую фазу, несмотря на приобретаемую ею дополнительную гидрофильность.

Таким образом, глинисто-соляные шламы представляют собой тонкодисперсную фракцию, содержащую нерастворимые соединения глинисто-карбонатных минералов (сульфиды, карбонаты, окислы, алюмосиликаты), обогащенную в процессе флотационного обесшламливания растворимыми формами ТМ, находящимися преимущественно в виде

органо-минеральных комплексов с флотореагентами. Данный вид техногенно-минеральных образований обладает гидрофобными свойствами, что ограничивает миграционную способность содержащихся в них соединений.

Как показывает изучение данного вида ТМО, они характеризуются повышенным, по сравнению с исходными концентрациями в калийных рудах, содержаниями большинства ТМ (коэффициенты концентрации валового содержания достигают 1.4-2.3). Анализ форм нахождения ТМ в глинисто-солевых шламах [3] показал, что доля кислоторастворимых соединений (обработка проб 5-н HNO₃, разрушающая оксиды и другие соединения металлов) колеблется от 27 до 78%. Данная доля ТМ отражает их максимальное количество, которое может стать миграционно-способным при кардинальном изменении геохимической обстановки, приводящей к перестройке структуры минеральной матрицы (например, растворение пресными водами). Доля подвижных соединений (извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором) колеблется от 57-53% (Mn, Co) до 35-30% (Pb, Cu, Ni), достигая минимальных значений для Fe, Cr, Zn (15-16%). Еще более низким является содержание водорастворимых форм ТМ (0.2-1.0 % валового содержания), что подтверждает их нахождение в шламах в виде органо-минеральных комплексов. Перевод гидрофобных ΤM в подобные формы, характеризующиеся низкой растворимостью в водной фазе, приводит к тому, что доля их водорастворимых соединений в глинисто-солевых шламах становится даже ниже, чем в исходной калийной руде (коэффициенты концентрации 0.13-0.87). Хранение данных ТМО в шламохранилищах под слоем рассолов практически исключает возможность их выщелачивания и включения ТМ в миграционные потоки.

Таким образом, приведенные данные показывают, что анализ технологических особенностей рудоподготовки и обогащения с позиций концепции геохимических барьеров позволяет более обоснованно прогнозировать масштабы накопления в отходах отдельных соединений, оценивать их геохимическую подвижность и судить о степени их экологической опасности.

Исследования выполнены при частичной поддержке из средств УрО РАН в рамках проекта № 15-11-5-24.

Список литературы

1. Бачурин Б.А. Технологическая экогеохимия горного производства // Горный информационноаналитический бюллетень. 2006. № 8. С.148-153.

2. Бачурин Б.А., Бабошко А.Ю. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства // Горный журнал. 2008. № 10. С. 88-91.

3. Бабошко А.Ю. Бачурин Б.А. Тяжелые металлы в отходах калийной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № 5. С. 369-376.

4. Минеральное сырье. Общие положения: Справочник / Под ред. А.Н. Еремеева. М., 1997. 69 с.

5. Тетерина Н.Н., Сабиров Р.Х., Сквирский Л.Я., Кириченко Л.Н. Технология флотационного обогащения калийных руд. Пермь: ОГУП «Соликамская типография», 2002. 484 с.

TECHNOLOGICAL GEOCHEMICAL BARRIERS AND THE FORMATION OF TECHNOGENIC MINERAL COMPOSITION OF POTASH PRODUCTION Bachurin B.A., Khokhryakova E.S.

Mining Institute of the UB RAS, Perm, Russia e-mail: bba@mi-perm.ru

Abstract: The article is suggested to use the concept of technological geochemical barrier considered specifics of different physico-chemical environments in the process of ore dressing and mineral beneficiation to assess the possible scale of accumulation of mining industry toxic components in wastes. It was shown in the example of the potash production that the emerging man-caused mineral formations are organo-mineral complexes combining natural and manmade components. Ecological-geochemical characteristics of waste of potash industrials and the nature of emissions into the environment were considered.

Keywords: potash ore, ore preparation, beneficiation, technological geochemical barriers, waste of mining production, pollution.

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СУЛЬФОАРСЕНАТОВ ЖЕЛЕЗА

Еремин О.В.¹, Эпова Е.С.¹, Бычинский В.А.²

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия ²Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия e-mail: yeroleg@yandex.ru

Ключевые слова: Сульфоарсенаты железа, стандартные энергии Гиббса образования из элементов, линейное программирование

К настоящему времени зарегистрировано четыре минерала класса сульфоарсенатов железа (III). Это быковскиит – Fe₂AsO₄SO₄OH·9H₂O, сармиентит – Fe₂AsO₄SO₄OH· 5H₂O, зыкаит – Fe₄(AsO₄)₃(SO₄)(OH)·15H₂O и хиларионит – Fe₂AsO₄SO₄OH·6H₂O [6]. К этой группе можно отнести также туелит – Fe₆(AsO₃)₄(SO₄)(OH)₄·H₂O – сульфоарсенит железа [5]. Эти соединения представляют вторичные минералы, образующиеся в ландшафтах горнорудной деятельности, где присутствуют сульфиды железа и мышьяка (арсенопирит, пирит и др.) [1]. Для анализа условий формирования и устойчивости этих минералов важно знать их термодинамические характеристики. Существуют единичные работы, авторы которых экспериментально определили термодинамические характеристики минералов зыкаита [7] и быковскиита [8]. На основе данных этих работ для величин стандартных энергий Гиббса (G) по следующим реакциям образования минералов из составляющих их оксидов:

$$0.615 Fe_2O_3 + 0.465 As_2O_5 + 0.035 P_2O_5 + 0.31 SO_3 + 5.925 H_2O = 0.615 Fe_2O_3 + 0.465 As_2O_5 + 0.035 P_2O_5 + 0.31 SO_3 + 5.925 H_2O = 0.615 Fe_2O_3 + 0.465 As_2O_5 + 0.035 P_2O_5 + 0.31 SO_3 + 5.925 H_2O = 0.615 Fe_2O_5 + 0.61$$

$$Fe_{1.23}(AsO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.07}(SO_4)_{0.31}(OH)_{0.07} \cdot 5.89H_2O$$
(1)
$$Fe_2O_2 + 0.5As_2O_2 + 9.5H_2O_2 - Fe_2AsO_4SO_4OH_2H_2O$$
(2)

$$Fe_2O_3+0.5As_2O_5+SO_3+9.5H_2O = Fe_2AsO_4SO_4OH \cdot 9H_2O$$
, (2

с использованием задач линейного программирования [2,10-12], были получены линейные разложения стандартных потенциалов в виде следующих уравнений:

G(зыкаит)=-2485100 (Дж/моль) = -56060.0v(Fe) +142635.5v(As) -184044.7v(P) +243772.5v(S)-226054.6v(O) -6723.4 v(H) (3) G(быковскиит)=-3968900 (Дж/моль) = -81872.3v(Fe) +98934.8v(As) +192470.6v(S)-

ыковскиит)=-3968900 (Дж/моль) = -818/2.3v(Fe) +98934.8v(As) +1924/0.6v(S)--208904.5 v(O) -17698.9 v(H) (4)

где v – стехиометрические коэффициенты элементов в формулах минералов. Исходные данные, использованные в задачах линейного программирования, приведены в (табл. 1). Для сравнительной наглядности вкладов химических элементов в значения потенциалов Гиббса в уравнениях (3,4) их значения приведены на (рис. 1, 2) в виде столбчатых диаграмм.

Таблица 1

Стандартные энергии Гиббса образования из элементов, использованные в задачах линейного программирования для реакций (1, 2)

Соединение	-G, Дж/моль	Источник
$Fe_{1.23}(AsO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.07}(SO_4)_{0.31}(OH)_{0.07}$.5.89 H_2O	2485100	[7]
зыкаит		
Fe ₂ AsO ₄ SO ₄ OH·9H ₂ O	3968900	[8]
быковскиит		
Fe ₂ O ₃	742099	[9]
As_2O_5	782400	[9]
P_4O_{10}	2697901	[9]
H ₂ O	237181	[9]

На основе полученных линейных разложений (3, 4) проведены расчёты стандартных энергий Гиббса рассматриваемого класса соединений (табл. 2).

Расчёты по уравнению (4) характеризуются меньшими ошибками, чем по уравнению (3). Это связано с однозначным соответствием химических элементов в уравнении (4) и в стехиометрических формулах оцениваемых минералов. Уравнение (3), вероятно, лучше использовать для оценок энергий Гиббса сульфоарсенатов, включающих в свои составы также

фосфат-анион. Отметим, что оценки энергий Гиббса сульфоарсенатов железа по уравнениям (3, 4) характеризуются значительно меньшими ошибками, чем полученные по уравнениям в работе [2] для минералов группы Рb-ярозитов в системе Pb-Fe-As-S-O-H, погрешности расчётов по которым для этой группы соединений составляют 3-5%.

Таблица 2

	1	r	1
Формула минерала	Литературные	Расчёт по	Расчёт по
	данные	(3)	(4)
$Fe_{1.23}(AsO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.07}(SO_4)_{0.31}(OH)_{0.07}$ \cdot 5.89 H_2O	2485100	2485100	2498490
Зыкаит	[7]	$(0.00)^{*)}$	(-0.54)
Fe ₂ AsO ₄ SO ₄ OH·9H ₂ O	3968900	3922439	3968900
Быковскиит	[8]	(1.18)	(0.00)
Fe ₂ AsO ₄ SO ₄ OH ·7H ₂ O	3480000	3443436	3480295
Быковскиит	[1]	(1.06)	(-0.01)
Fe ₂ AsO ₄ SO ₄ OH·5H ₂ O		2964433	2991691
Сармиентит [3]			
Fe ₂ AsO ₄ SO ₄ OH·6H ₂ O		3203935	3235993
Хиларионит [6]			
$Fe_6(AsO_3)_4(SO_4)(OH)_4$ ·H ₂ O		4309532	4396213
Туелит [5]			
$Fe_4(AsO_4)_3(SO_4)(OH) \cdot 15H_2O$		6994733	7071825
Зыкаит [4]			

Стандартные энергии Гиббса образования из элементов сульфоарсенатов железа

*) – относительные литературных данных ошибки расчётов в %.



Рис. 1. Столбчатая диаграмма вкладов химических элементов в значение стандартной энергии Гиббса G=-2485.1 кДж/моль минерала зыкаита $Fe_{1.23}(AsO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.07}(SO_4)_{0.31}(OH)_{0.07}$ ·5.89H₂O.



Рис. 2. Столбчатая диаграмма вкладов химических элементов в значение стандартной энергии Гиббса G=-3968.9 кДж/моль минерала быковскиита Fe₂AsO₄SO₄OH·9H₂O.

Полученные уравнения разложения стандартных потенциалов Гиббса по химическим элементам (3, 4) могут быть использованы для расчётов потенциалов минералов - сульфоарсенатов железа (III) - в системах Fe-As-P-S-O-H и Fe-As-S-O-H.

Список литературы

1. Drahota P., Filippi M. Secondary arsenic minerals in the environment: A review//Environment International, 2009. № 35. P. 1243-1255.

2. Eremin O.V. The Gibbs energy increments for minerals of Pb-jarosite group // Physical Chemistry: An Indian Journal. 2015. №10(3). P. 90-95.

3. Frost R.L., Palmer S.J., Xi Y. The molecular structure of the mineral sarmientite $Fe_2(AsO_4,SO_4)_2(OH)_6$ ·5H₂O. Implications for arsenic accumulation and removal // Journal of Molecular Structure, 2011. No1004. P. 88-93.

4. Frost R.L., Palmer S.J., Xi Y. Vibrational spectroscopy of the multi-anion mineral zykaite $Fe_4(AsO_4)_3(SO_4)(OH) \cdot 15H_2O$ -implications for arsenate removal // Spectrochimica Acta Part A. 2011. No.83. P.444-448.

5. Liu J., Deng S., Zhao F., Cheng H., Frost R.L. Spectroscopic characterization and solubility investigation on the effects of As(V) on mineral structure tooeleite $(Fe_6(AsO_3)_4SO_4(OH)_4\cdot H_2O)$ // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. Nº134. P. 428-433.

6. Liu J., He L., Dong F., Frost R.L. Infrared and Raman spectroscopic characterizations on new Fesulphoarsenate hilarionite ($Fe_2(III)(SO_4)(AsO_4)(OH) \cdot 6H_2O$): Implications for arsenic mineralogy in supergene environment of mine area // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. N 170. P. 9-13.

7. Majzlan J., Amoako F.Y., Kindlova H., Drahota P. Thermodynamic properties of zykaite, a ferric sulfoarsenate //Applied Geochemistry 2015. №61. P. 294-301.

8. Majzlan J., Lazic B., Armbruster Th., Johnson M.B., White M.A., Fisher R.A., Plasil J., Loun J., Skoda R., Novak M. Crystal structure, thermodynamic properties, and paragenesis of bukovskyite, Fe₂AsO₄SO₄OH·9H₂O // J. Min. Petrol. Sci. 2012. № 107. P. 133-148.

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

10. Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчёт стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидроксосульфатов алюминия // Журнал неорганической химии. 2015. № 8. С. 1048-1055.

11. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Унифицированный способ расчёта термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле//Журнал неорганической химии. 2016. № 8. С. 1053-1062.

12. Ерёмин О.В. Оценка стандартных термодинамических потенциалов каркасных алюмосиликатов кальция с использованием методов линейного программирования // Геохимия. 2014. № 9. С. 859-864.

THE EQUATIONS FOR CALCULATION OF STANDARD GIBBS FREE ENERGIES OF FERRIC SULFOARSENATES GROUP MINERAL Eremin O.V.¹, Epova E.S.¹, Buchinskiy V.A.²

¹Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia ²Institute of geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia e-mail: yeroleg@yandex.ru

Abstract: On the basis of experimentally determined values of Gibbs free energy of formation from the elements G=-2485.1 (kJ/mol) for minerals zykaite of chemical composition $Fe_{1.23}(AsO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.07}(SO_4)_{0.31}(OH)_{0.07}$.5.89H₂O [7] and G=-3968.9 (kJ/mol) for bukovskyite $Fe_2AsO_4SO_4OH$ ·9H₂O [8] the linear decomposition on chemical elements have been obtained by using the methods of linear programming. The resulting decomposition can be used for calculations of standard Gibbs energies of these class substances.

Keywords: Ferric sulfoarsenates, standard Gibbs energies of formation from the elements, linear programming.

БИОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ НА ГИДРОТЕХНИЧЕСКОМ СООРУЖЕНИИ

Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т., Деменев А.Д.

Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, Россия e-mail: nmax54@gmail.com

Абстракт: Проводили гидрохимические, газогеохимические, минералогические и микробиологические исследования подземных вод и грунтов аллювиального водоносного горизонта основания земляной плотины. Выявили изменение минерализации подземных вод и их газового состава, в грунтах отмечено новообразование кальцита и пирита.

Ключевые слова: аллювиальный водоносный горизонт, водорастворенное органическое вещество, минералогический анализ, состав газов.

Микробиологические процессы принимают активное участие в трансформации геологической среды, в том числе оказывают влияние на подземные воды [1-4]. Влияние микробиологических процессов было изучено на примере одной из плотин Камско-Волжского каскада. Основанием плотины служат аллювиальные отложения мощностью 18 м. В верхней части разреза они представлены суглинками, супесями и мелкозернистыми песками. Глины и суглинки – слоистые, пылеватые, плотные влажные, в них встречались растительные остатки. Вся толща аллювиальных глин и суглинков содержит прослойки песка. Нижняя часть разреза образована преимущественно песчано-гравийными отложениями. Гравийно-галечная толща была неоднородна по простиранию, по составу заполнителя и содержанию гравия и гальки. В толще наблюдались линзы мелкозернистого песка и прослойки глин, присутствовал торф [5].

До начала строительства плотины подземные воды в аллювиальных отложениях были распространены повсеместно и связаны с песками и гравийно-галечниковыми породами. Зеркало аллювиальных вод залегало на глубине от 3 до 9 м от поверхности земли и имело уклон 0,006-0,012 м к руслу реки. По данным опытных откачек средний коэффициент фильтрации аллювиального горизонта составлял 14 м/сут, гравийно-галечникового слоя – от 26 до 82 м/сут. являлись слабо минерализованными, характеризовались Аллювиальные воды как гидрокарбонатно-кальциевые [6]. После строительства плотины произошли существенные изменения гидродинамических и гидрохимических условий, которые были вызваны рядом факторов: изменением напоров подземных вод, фильтрацией пресных вод из водохранилища и др. В настоящее время аллювиальный водоносный горизонт оказался перекрыт и имеет местные напоры. По данным наших исследований воды горизонта залегают на глубине от 22 м на гребне до 1 м у основания плотины. Воды гидрокарбонатно-хлоридно-натриево-кальциевой фации. Минерализация составляет от 100-200, реже – до 400 мг/л. В целом минерализация вод аллювиального горизонта увеличивается вниз по потоку. Аллювиальный водоносный горизонт обнаруживает тесную гидравлическую связь с водами реки, также, по-видимому, существуют локальные гидрогеологические окна между аллювиальным и нижележащими водоносными горизонтами, что обуславливает повышенное (до 168 мг/л) содержание ионов хлора в отдельных скважинах.

На наблюдательных скважинах, пробуренных через тело плотины и вскрывающих аллювиальный водоносный горизонт, были проведены исследования состава водорастворенного органического вещества, состава газов, выделяющихся в свободном виде, и минералогический анализ осадков на забое скважин.

Исследуемые воды характеризовались повышенным содержанием органического углерода – 108-122 мг/дм³, в то время как содержание органического углерода в поверхностных и маломинерализованных грунтовых водах Пермского края обычно не превышало 30-40 мг/дм³, и лишь в отдельных случаях достигало более высоких значений (60-70 мг/дм³). Основной особенностью водорастворенного органического вещества являлся его неуглеводородный характер: содержание хлороформенных аквабитумоидов было в пределах 1,1-1,6 мг/дм³, содержание нефтепродуктов – менее 0,07 мг/дм³. Хроматомасс-спектрометрические исследованиия гексановых фракций аквабитумоидов показали, что основной группой

битумоидов являются кислородсодержащие соединения. В составе битумоидов обнаружено также присутствие сульфидной серы (до 6%).

При первичном натурном обследовании в отдельных наблюдательных скважинах было обнаружено выделение в свободном виде газов, содержащих сероводород, выделение газов усиливалось при ударе пробоотборного оборудования. Однако попытки отбора проб свободновыделяющихся газов на протяжении двух летних сезонов не увенчались успехом. Повидимому, скорость накопления газов в водоносном горизонте была достаточно низкой в осеннее-зимний период года, то есть период накопления и выделения газов был более одного года. Низкая периодичность и зональность газовыделения могут быть косвенным свидетельством бактериального происхождения накапливающихся газов. Газогеохимическое опробование состава воздуха в наблюдательных скважинах зафиксировало в большинстве из них присутствие метана в концентрации 47-431 мг/м³. Повсеместно обнаруживались углеводородные газы C_1 - C_5 (13-409 мг/м³), и летучие органические соединения (1-18,5 мг/м³ в пересчете на изобутилен). В трети наблюдательных скважин обнаруживался углекислый газ (26-1132 мг/м³). Максимальные концентрации летучих органических соединений отмечены в восточной части земляной плотины, что, вероятно, связано с поступлением в ее тело и основание не только вод водохранилища, но и вод, содержащих доступное для микроорганизмов органическое вещество, фильтрующихся с левого берега реки, к которому примыкает плотина.

Проведены минералогические исследования осадка на забое наблюдательной скважины. Осадок представлял собой песок мелко-, среднезернистый светло-серого цвета с крупными, более 1 мм, выделениями гидроокислов железа. Гранулометрическим анализом установлено преобладание песка среднезернистого размерного класса. Рассев на ситах привел к выделению монофракции гидроокислов железа в классе частиц более 1,0 мм. При уменьшении размера частиц наблюдалось сокращение количества таких зерен: в классе 0,5-0,25 мм оно составляло 1-3%. Среднезернистая часть отложений была представлена в основном кварцевыми минералами: горным хрусталем, халцедоном, жильным кварцем, яшмой, обломками кварцитов, кремнем. Все частицы были сильно окатаны. Крупнопесчаная часть отложений (класс 1,0-0,5 мм) была представлена кальцитом (21,51%), гидрогетитом (20,41%), кварцевыми минералами (19,62%), гетитом (18,21%), аморфными гидроокислами железа (18,05%), железистокварцевыми агрегатами (1,57%), пиритом (0,63%).

Кальцит представлял собой агрегаты (друзы) разно ориентированных кристаллов размером до 0,4 мм с идиоморфными гранями и часто отчетливо проявленной спайностью на их поверхности (рис. 1а). Цвет агрегатов темно-серый в центральной части до светло-серого на краях (рис. 1б). Часто встречались бесцветные прозрачные кристаллы (рис. 1в). Нередко пространство между индивидами в агрегате было заполнено гидроокислами железа, которые могли также наблюдаться в виде примазок на поверхности кальцита и служить подложкой для кристаллов (рис. 1г). Иногда наблюдались срастания зерен кальцита и пирита (рис. 1д).

Следы переноса поверхности зерен отсутствовали. Проведенный на рентгеноструктурный анализ показал наличие в составе друз кварца. Кварц, возможно, был захвачен кальцитом в процессе роста или являлся центром роста карбонатных кристаллов. Содержание кварца в друзах – 6,16%, кальцита – 93,84%. Аморфные гидроокислы железа представляли собой комковатые зерна рыжего, бурого и желто-бурого цвета, сильно пористые, рыхлые, обладающие низкой прочностью. Железисто-кварцевые агрегаты представляли собой зерна горного хрусталя, халцедона, жильного кварца размером до 0,25 мм, сцементированные гетит-гидрогетитовым веществом. Гетит был представлен таблитчатыми или почковидными зернами часто с металлическим блеском. На поверхности зерен были развиты пленки и налеты гидрогетита. Пирит-кварцевые агрегаты были представлены обломками кварцевых минералов, скрепленными новообразованным пиритом в одном общем центре. Кварцевые минералы были сильно окатаны. Среди них встречались горный хрусталь, дымчатый кварц, жильный кварц, халцедон. Наблюдалось преобладание минералов аутигенного комплекса (кальцит, аморфные гидроокислы железа, гетит, гидрогетит и пирит) над аллотигенным комплексом (кварцевые минералы).

Таким образом, результаты проведенных исследований выявили увеличение минерализации вод аллювиального водоносного горизонта в направлении вниз по потоку; периодичность появления в наблюдательных скважинах газов, содержащих сероводород;

наличие метана в воздухе наблюдательных скважин; появление в грунтах горизонта новообразованных минералов кальцита и пирита. Перечисленные явления могут быть признаками того, что в аллювиальном водоносном горизонте развиваются анаэробные бактериальные процессы (в частности, метаногенез и сульфатредукция), источником энергии для которых может быть водорастворенное органическое вещество.



Рисунок 1. Минералы осадка наблюдательной скважины аллювиального водоносного горизонта. а – зерна кальцита с идиоморфными гранями и ступенчатой поверхностью спайности; б – затемненный

в центре и прозрачный в краях агрегат кристаллов кальцита; в – агрегат прозрачных зерен кальцита; г – агрегат кристаллов кальцита с налетом гидроокислов железа на поверхности; д – срастание зерен кальцита и пирита.

Список литературы

1. Белоусова А.П., Гавич И.К., Лисенков А.Б., Попов Е.В. Экологическая гидрогеология. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 397 с.

2. Зверев В.П. Подземные воды земной коры и геологические процессы. М.: Научный мир, 2006. 256 с.

3. Крамаренко Л.Е. Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод. Л.: Недра, 1983. 181 с.

4. Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликова Н.Н. Введение в геологическую микробиологию. М.: Наука, 1962. 239 с.

5. Маменко Г.К. Камская плотина на р. Каме// Геология и плотины. – Под ред. А.А. Боровского. – Том V. М.: Энергия, 1967.

6. Отчет об инженерно-геологических условиях строительства Камской гидроэлектростанции// Гидроэнергопроект, Ленинградское отделение, отдел изысканий Центра. Л., 1961.

BIOGENIC MINERAL FORMATION IN HYDROTECHNICAL FACILITY Maksimovich N.G., Khmurchik V.T., Demenev A.D.

Institute of Natural Science of Perm State National Research University, Perm, Russia e-mail: nmax54@gmail.com

Abstract: Hydrochemical, gas-geochemical, mineralogical and microbiological investigations of groundwater and grounds of the dum's basement were conducted. Changes of gas content and mineralization of groundwater were revealed; newly-formed calcite and pyrite were found in the grounds.

Keywords: alluvial aquifer, dissolved organic matter, mineralogical analyses, gas content.

РАСЧЁТ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СМЕКТИТА

Еремин О.В.¹, Эпова Е.С.¹, Бычинский В.А.²

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия ²Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия e-mail: yeroleg@yandex.ru

Ключевые слова: Смектиты, стандартная энтальпия образования из химических элементов, линейное программирование.

Минералы группы смектита относятся к классу 2:1 слоистых силикатов с разбухающей структурой. Основными представителями этого класса являются монтмориллонит, нонтронит, сапонит, гекторит, сауконит. Общую формулу смектитов можно записать в виде [12]:

 $(M_{x+y})(Al_{2-x}Mg_x)^{-x}(Si_{4-y}Al_y)^{-y}O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O,$ (1)

где М – межслоевые катионы (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др.); n – количество межслоевой воды.

Экспериментальных данных по определению термодинамических свойств смектитов относительно мало [1, 9-11], это связано с широким разнообразием химического состава минералов и их высокой дисперсностью. Для определения стандартных термодинамических потенциалов – свободных энергий Гиббса и энтальпий образования из элементов, абсолютных энтропий смектитов в настоящее время используют различные расчётные методы [2-4].

Нами разработаны методы оценок термодинамических свойств веществ с использованием задач линейного программирования [6-8].

В качестве калибровочного соединения был выбран смектит MX-80 – $Na_{0.409}K_{0.024}Ca_{0.009}Si_{3.738}Al_{0.262}Al_{1.598}Mg_{0.214}Fe(III)_{0.173}Fe(II)_{0.035}O_{10}(OH)_2$ для реакции образования которого из оксидов:

 $\begin{array}{c} 0.205 Na_2 O+0.012 K_2 O+0.009 Ca O+0.214 Mg O+0.930 Al_2 O_3+0.035 Fe(II) O+0.086 Fe(III)_2 O_3+3.\\ 73+8 Si O_2+H_2 O=M X-80 \end{array} \tag{2}$

было получено линейное разложение значения стандартной энтальпии образования из элементов в виде

H=-5656370 (Дж/моль) = -219950v(Na) -265804v(K) -685055v(Ca) -624119v(Mg) - 842603v(Al) -282446v(Fe(II)) -441874 v(Fe(III)) -912017 v(Si)+0 v(O) -151061 v(H),(3)

где v – стехиометрические коэффициенты элементов в формуле смектитов. Исходные данные, использованные в задачах линейного программирования, приведены в табл. 1. Столбчатая диаграмма значений химических элементов выражения (3) представлена на (рисунок).

Таблица 1

Стандартные энтальпии образования из элементов, использованные в задачах линейного программирования для реакции (2)

Соединение	-Н, Дж/моль	Источник
$Na_{0.409}K_{0.024}Ca_{0.009}Si_{3.738}Al_{0.262}Al_{1.598}Mg_{0.214}Fe_{0.173}Fe_{0.035}O_{10}(OH)_2$	5656370	[1]
Смектит МХ80		
Na ₂ O	414220	[5]
K_2O	361500	[5]
CaO	635089	[5]
MgO	601701	[5]
Al_2O_3	1675725	[5]
FeO	272000	[5]
Fe_2O_3	826202	[5]
SiO ₂	910735	[5]
H_2O	292746	[5]
O_2	0	[5]

На основе полученного линейного разложения (3) были проведены расчёты стандартных энтальпий природных смектитов с известными экспериментальными значениями потенциалов (табл. 2).

Таблица 2

Формула смектита	Литературные	Расчёт	Ошибка,
	данные	по (3)	%
$Na_{0.409}K_{0.024}Ca_{0.009}Si_{3.738}Al_{0.262}Al_{1.598}Mg_{0.214}Fe_{0.173}Fe_{0.035}O_{10}(OH)_2$	5656370	5600881	0.99
Смектит МХ80	[1]		
$Na_{0.4}K_{0.1}Ca_{0.1}Mg_{0.3}Al_{1.5}Fe_{0.1}Si_{3.9}Al_{0.1}O_{10}(OH)_2$	5614300	5621643	0.10
Монтмориллонит (Асканск)	[9]		
Na _{0.3} Ca _{0.1} Mg _{0.4} Al _{1.6} Si _{3.9} Al _{0.1} O ₁₀ (OH) ₂	5677600	5675553	0.04
Монтмориллонит (Таганск)	[9]		
$K_{0.1}Ca_{0.2}Mg_{0.2}Mg_{0.6}Al_{1.3}Fe_{0.1}Si_{3.7}Al_{0.3}O_{10}(OH)_2$	5719000	5731825	0.20
Монтмориллонит (Камчатка)	[9]		
$Na_{0.4}Mg_{0.4}Al_{1.6}Si_4O_{10}(OH)_2$	5645000	5635925	0.16
Na-Монтмориллонит	[9]		
$K_{0.4} Mg_{0.4} Al_{1.6} Si_4 O_{10} (OH)_2$	5635000	5654493	0.35
К-Монтмориллонит	[9]		
$Mg_{0.2}Mg_{0.4}Al_{1.6}Si_4O_{10}(OH)_2$	5681000	5672628	0.15
Mg-Монтмориллонит	[9]		
$Ca_{0.2}Mg_{0.4}Al_{1.6}Si_4O_{10}(OH)_2$	5687000	5684846	0.04
Са-Монтмориллонит	[9]		
$Ca_{0.4}Mg_{2.6}Al_{0.2}Si_{3.4}Al_{0.6}O_{10}(OH)_2$	5937300	5973420	0.61
Сапонит (Хибины)	[11]		
$Ca_{0.1}Na_{0.1}K_{0.1}Mg_{2.6}Fe_{0.1}Fe_{0.2}Si_{3.6}Al_{0.4}O_{10}(OH)_2$	5799100	5778566	0.35
Сапонит (Архангельск)	[11]		
$Ca_{0.185}K_{0.104}Si_{3.574}Al_{0.426}Al_{1.812}Mg_{0.09}Fe_{0.112}O_{10}(OH)_2$	5720690	5707457	0.23
Бейделит	[1]		
$Mg_{0.15}Fe_2Si_{3.7}Al_{0.3}O_{10}(OH)_2$	4750000	4906641	3.00
Нонтронит	[10]		

<u>C</u>			- 6									
тацпа;	ntulie	зитяпьпии	000927	лрациа	ובי כיגו	TEMEUTOD	мице	DA HUD	rnt.		CMAR	титя
Станда		JIIIaJIDIIIIII	UUUUUUU	JDannin	813 33	ICMCITUD	WINING	Janob	10,	IIIIDI	UNION	. I M I M
F 1	-						-		<i>.</i> /			

Средняя относительная ошибка для минералов, приведённых в таблице, составляет 0.52 %. Максимальное значение ошибки для нонтронита можно объяснить тем, что значение стандартной энтальпии минерала оценено авторами работы [10] из экспериментальных данных для природных смектитов, содержащих в своей структуре атомы никеля. Полученное разложение может быть использовано для расчётов стандартных энтальпий минералов группы смектитов.



Рисунок. Столбчатая диаграмма вкладов химических элементов в значения стандартных энтальпий образования минералов группы смектита.

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (№ 14-05-98012_ р_сибирь_а).

Список литературы

1. Gailhanou H., Blanc P., Rogez J., Mikaelian G., Kawaji H., Olives J., Amouric M., Denoyel R., Bourrelly S., Montouilliout V., Vieillard P., Fialips C.I., Michau N., Gaucher E.C. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation // Geochim. Cosmochim. Acta, 2012, 89. P. 279-301.

2. Sposito G. The polymer model of thermochemical clay mineral stability // Clay and Clay Minerals. 1986. V. 34, №2. P. 198-203.

3. Vidal O., Dubacq B. Thermodynamic modeling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H_2O activity // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 6544-6564.

4. Vieillard P. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale // Clays and clay Minerals. 2000. V. 48. № 4. P. 459-473.

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

6. Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчёт стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидроксосульфатов алюминия // Журнал неорганической химии. 2015. № 8. С. 1048-1055.

7. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С. В., Кренев В. А. Унифицированный способ расчёта термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле // Журнал неорганической химии. 2016. № 8. С. 1053-1062.

8. Ерёмин О.В. Оценка стандартных термодинамических потенциалов каркасных алюмосиликатов кальция с использованием методов линейного программирования // Геохимия, 2014, № 9. С. 859-864.

9. Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Крупская В.В. Термохимическое изучение природного монтмориллонита//Геохимия. 2013, № 6. С. 541-551.

10. Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Крупская В.В., Бугельский Ю.Ю. Термодинамические свойства железистого смектита – нонтронита // Геохимия. 2014., №5. С. 468-475.

11. Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Крупская В.В., Судьин В.В. Калориметрическое определение энтальпии образования природного сапонита // Геохимия. 2015. №7. С. 617-623.

12. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС. 2013. 576 с.

THE CALCULATION OF STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION FROM THE ELEMENTS FOR MINERALS OF SMECTITE GROUP E.S. Epova¹, O.V. Eremin¹, V.A. Buchinskiy²

¹Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia ²Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia e-mail: yeroleg@yandex.ru

Abstract: On the basis of experimentally determined in the paper [1] the value of standard enthalpy of formation from the elements H=-5656370 (J/mol) for MX80 smectite - $Na_{0.409}K_{0.024}Ca_{0.009}Si_{3.738}Al_{0.262}Al_{1.598}Mg_{0.214}Fe(III)_{0.173}Fe(II)_{0.035}O_{10}(OH)_2$ the decomposition of this enthalpy quantity on chemical elements have been obtained by using the methods of linear programming. The resulting decomposition was used for calculations of standard enthalpies of 12 minerals with known values of potentials. The average relative error of estimations for the considered smectites does not exceed 0.5 %.

Keywords: Smectites, standard enthalpy of formation from the elements, linear programming.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА В ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Ерёмин О.В., Эпова Е.С.

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

Абстракт: На основании результатов экспериментов по сернокислотному выщелачиванию удоканских руд проведён кластерный анализ полученной совокупности данных. Обсуждены некоторые зависимости построенных дендрограмм.

Ключевые слова: удоканские медные руды, сернокислотное выщелачивание, кластерный анализ

Методы кластерного анализа позволяют классифицировать и структурировать совокупности многомерных наблюдений [3, 4].

В настоящей работе представлены результаты интерпретации экспериментальных данных по выщелачиванию удоканских медных руд методами кластерного анализа.

Исходными данными были выбраны результаты экспериментов по выщелачиванию медных руд Удоканского месторождения при разных температурах – положительных и отрицательных по Цельсию. Методика проведения экспериментов описана в [5].

Введём следующие обозначения для 14 объектов различных видов проведенных экспериментов: S – сульфидная руда (химический анализ), O – окисленная (химический анализ). Символы с индексами: нижний индекс – значение pH выщелачивающего сернокислотного раствора; верхний индекс – температура; положительная +, отрицательная -. Например: S₂⁺ – концентрации компонентов в растворе с начальной кислотностью pH=2, полученном в экспериментах с сульфидной рудой при положительной температуре.

Вся совокупность исходных данных представляет матрицу А размерности [14x31], где 14 объектов – разные типы экспериментов (12) и химический анализ двух типов руд. Независимые переменные – 31 химический элемент, определённые методом атомной спектроскопии.

Для построения кластерного графа использован алгоритм иерархического агломеративного формирования дендрограммы [4]. Для количественной оценки близости использовалось стандартное евклидово расстояние d_{ii} для нормированной матрицы A:

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^{m} (x_{ik} - x_{jk})^2}, \, \text{где}$$
(1)

x_{ik} и x_{jk} – значения k-й переменной (химического элемента) соответственно для i-го и j-

го объектов (вида эксперимента), $x_{ij} = \frac{a_{ij} - \overline{a_j}}{\sigma_j}$ - нормированные элементы a_{ij} матрицы А, $\overline{a_j}$ –

среднее значение и σ_i – стандартное отклонение для вектора j.

В качестве алгоритма классификации объектов использован метод Уорда – метод минимальной внутрикластерной вариации V_k[4]:

$$V_k = \sum_{i=1}^{n_k} \sum_{j=1}^{p} (x_{ij} - \overline{x_{jk}})^2$$
, где (2)

k – номер кластера,

і – номер объекта (вид эксперимента),

j – номер признака (содержание химического элемента),

р – количество признаков, характеризующих объект,

n_k – количество объектов в k-м кластере.

На рисунке 1 приведена дендрограмма для всей совокупности величин – матрицы А.

Для каждого построения дерева кластеров можно рассчитать коэффициент К – аналог корреляционного коэффициента для (1) и (2), характеризующий качество разбиения исходных данных в кластер [2].

Для кластера всей совокупности измерений (рис. 1) наиболее тесной связью характеризуется класс экспериментов с окисленной рудой и невысокими значениями кислотности растворов (pH=2,3). Примерно с такой же близостью связи сформирован кластер

для сульфидных руд и слабокислых растворов. Обе эти группы объединены в общий кластер. Отдельный кластер формируют окисленные руды и растворы повышенной кислотности (pH=1) и собственно сами руды. Эксперименты с сульфидными рудами и сильнокислыми растворами собственного кластера не формируют. С учётом того, что коэффициент корреляции построения графа (рис. 1) К=0.9, классификация представляется вполне адекватной.



Рис. 1. Кластеризация видов экспериментов. Коэффициент корреляции кластерного дерева K=0.90.

Кластеризацию рассматриваемой совокупности данных можно провести также и для химических элементов, выбрав их в качестве объектов кластеризации. Формально это соответствует предварительному транспонированию матрицы А. Ввиду того, что количество химических элементов достаточно велико, кластеризация по ним выполнена для макрокомпонентов (рис. 2) и микрокомпонентов (рис. 3) рассматриваемой системы. Максимальной концентрацией в растворе среди макрокомпонентов обладают катионы меди – 6.14 г/л минимальной магния 0.05 мг/л. Из макрокомпонентов максимальной Ti – 4.9 мг/л и минимальной Sc – 2 мкг/л.



Рис. 2. Кластеризация макрокомпонентов. К=0.99.

Относительно кластера Mn – Mg (рис. 2) можно сказать, что он обладает самой тесной связью и можно предположить, что в раствор эти элементы попадают из карбонатных минералов кальция и железа. Для кластеров K-Na, Al-Fe появление этих элементов в растворах может быть следствием реакций взаимодействия с водой полевых шпатов и слюд. Отметим, что рассмотренные три пары химических элементов характеризуются одинаковой валентностью катионов в минералах различных химических классов, содержащих эти элементы.

Для микрокомпонентов в растворах необходимы дополнительные сведения о формах их нахождения в образцах пород и руд. Изучение элементов примесей в удоканских рудах показало, что по всему периметру месторождения повсеместно встречаются Sr, Y, Ag, повышенные содержания Zn характерны для участка Западный [5]. В целом, ритмичность медного оруденения сопровождается упорядоченным распределением примесных элементов – Zn, Pb, Mo, Bi, Co, Ni, Ag, Mn и др. [6].



Рис. 3. Кластеризация микрокомпонентов. К=0.98.

Несомненно, в интерпретации связи между элементами важен фазовый (минеральный) состав использованных в экспериментах образцов рудных и породообразующих минералов. Для минералов, определённых в экспериментальных образцах руд (таблица 1) можно сделать следующие предположения о формировании кластеров химических элементов.

Таблица 1

Минералы в составе окисленных и сульфидных удоканских руд, использованных в экспериментах по выщелачиванию

Окислен	ная руда	Сульфидная руда		
Рудные минералы	Породообразующие минералы	Рудные минералы	Породообразующие минералы	
Малахит Брошантит Антлерит	Кварц Полевые шпаты Эпидот Биотит Кальцит Доломит Магнетит	Борнит Халькозин Ковеллин	Кварц Полевые шпаты Эпидот Кальцит Доломит Магнетит	

Из дендрограммы (рис. 3) можно выделить кластер от Sc до W как относящийся к обломочной части пород.

Медь и серебро (типичные халькофиллы) характеризуются самой отдалённой связью по отношению к рассматриваемому множеству элементов в кластерах (рис. 2, 3). Содержание серебра хорошо коррелирует с наличием халькозина и ковеллина в удоканских рудах [1].

Sc и Zr – типичные литофиллы и их содержание объясняется присутствием циркона. Хром в удоканских образцах ассоциирует с железом магнетита и, возможно, образует тесный кластер со скандием и цирконием как составляющие компоненты тяжёлых минералов магнетита и циркона.

La-Y кластер вероятно связан с минеральными разновидностями удоканских эпидотов, таких как иттриевый ортит [6].

Список литературы

1. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кренделев Ф.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Элементный анализ руд Удоканского месторождения с использованием синхротронного излучения // ДАН СССР. 1983. Т. 270. №4. С. 968-970.

2. Дьяконов В., Круглов В. Математические пакеты расширения MATLAB. Специальный справочник. СПб.: Питер, 2001. 480 с.

3. Ерёмин О.В. Применение методов описательной статистики в прогнозах термодинамических свойств гидратов// Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». М.: ОИФЗ РАН, 2004. № 1(22). URL:http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1_2004/mineral-2.pdf

4. Сошникова Л.А., Тамашевич В.Н., Уебе Г., Шефер М. Многомерный статистический анализ в экономике. М.: ЮНИТИ-ДАТА, 1999. 598 с.

5. Эпова Е.С. Криогеохимия зоны окисления сульфидного месторождения Удокан (Восточное Забайкалье) // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. URL: www.science-education.ru/111-10745

6. Юргенсон Г.А. Минералогия и петрография рудовмещающей толщи Удоканского месторождения (Северо-Восточное Забайкалье). Автореферат дисс. к.г.-м.н. Казань, 1968.

APPLICATION OF THE CLUSTER ANALYSIS METODS IN INTERPRETATION OF GEOCHEMICAL DATA Yeriomin O.V., Epova E.S.

¹Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia e-mail: yeroleg@yandex.ru

Abstract: The cluster analysis have been carried out for experimental Udokan ores leaching data. Some dendrogramm regularities are discussed.

Keywords: Udokan copper ores, sulphuric acid leaching, cluster analysis.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОВРЕМЕННОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ В ГЕОТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ИСТОРИЧЕСКИХ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ РАЙОНОВ

Юргенсон Г.А.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия e-mail: yurgga@mail.ru

Абстракт: Обобщены результаты изучения продуктов современного минералообразования в геотехногенных ландшафтах Забайкалья и других регионов. Главные новообразованные минералы представлены различными сульфатами, арсенатами, молибдатами. Сульфаты двухвалентных металлов образуют изоморфные ряды. Выявлены ряды сульфатов меди, цинка, железа, магния с различным числом молекул кристаллизационной воды. Геохимическая специализация минералов – солей кислородных кислот является индикатором химического состава первичных руд.

Ключевые слова: современное минералообразование, геотехногенные ландшафты, сульфиды, сульфаты, изоморфные ряды, геохимические барьеры, геохимическая специализация.

К историческим горнопромышленным территориям относятся Урал, Забайкалье и Рудный Алтай, где более 300 лет, с конца XVI – первой четверти XVIII веков производится интенсивная добыча различных полезных ископаемых и за этот период произошли существенные изменения природных ландшафтов. На их месте возникли техногенные, природно-техногенные и геотехногенные геоэкосистемы. Важнейшим фактором их образования стали следствия процесса разработки месторождений полезных ископаемых.

А.Е. Ферсман (1934), как известно, процесс перемещения масс горных пород с применением технических средств назвал *техногенезом*. В результате техногенеза формируются техногенные массивы перемещенных горных пород и некондиционных руд, которые можно в будущем использовать с применением новых технологий их переработки. Образовавшиеся техногенные массивы находятся под воздействием факторов гипергенеза. В них происходят физические и минералого-геохимические процессы, приводящие к существенным их изменениям, оказывающим заметное влияние на состояние окружающей среды. Для их обозначения нами предложено использовать понятие *геотехногенеза* [11, 13, 23].

В процессе геотехенгенеза важнейшую роль играют водные потоки, особенности форм и условий миграции химических элементов в которых изучены и изучаются в ИПРЭК СО РАН под руководством Л.В. Заманы для геотехногенных ландшафтов флюоритовых, золоторудных, вольфрамовых [2], полиметаллических, ГИН СО РАН [5], ДВГИ ДВО РАН [3, 8, 21] и других научных организациях [1]. Для решения этой задачи важны натурные наблюдения с определением состава и свойств минерализованных водных потоков, мигрирующих сквозь техногенные массивы, а также выходящих на дневную поверхность. Прогноз состава и свойств этих растворов осуществляется как проведением экспериментов по переходу в миграционное состояние химических элементов ИЗ руд, слагающих склады их разновидностей, некондиционных по концентрациям, в частности, вскрышных и околорудноизмененных пород, или упорности для обогащения, так и физико-химическим моделированием, позволяющим оценить вероятность образование тех или иных минеральных фаз. Установлено, что для современного минералообразования, происходящего в карьерах и на поверхности хвостохранилищ, решающую роль играют испарительные геохимические барьеры. В жаркую погоду или в засушливые периоды формируются обильные сульфатные минеральные ассоциации. При этом они возникают как на поверхности содержащих сульфиды трещиноватых стенках открытых горных выработок, так и глыбах, цементируют рыхлый материал. В периоды повышенной влажности и дождей водорастворимые сульфаты исчезают, сохраняясь лишь в укромных сухих местах. Минералообразование из открытых водных потоков осуществляется как на испарительных барьерах в краевых, прибрежных частях движущегося потока, так и на гидродинамических барьерах, возникающих в местах резкого уменьшения скорости его движения.

Одним из факторов, вызывающих минералообразование, является резкое изменение суточных температур в осенне-зимний и зимне-весенней периоды. В эти условиях в результате

вымерзания воды происходит относительно резкое возрастание концентраций, например, двухвалентных меди и железа и начало криоминералогенеза [11, 16, 22, 26] с образованием в ассоциации со льдом сидеротила и халькантита. Симптоматично, что формирующийся здесь сидеротил является высоко медистым (до 14, 4 % CuO), что сближает его с явно криогенным пятиводным сульфатом меди и железа, описанным нами в зоне криоминералогенеза Чинейского месторождения, имевшего формулу ($Fe_{0.51}Cu_{0.49}$)SO₄•5H₂O) [10]. По данным [4] формула шерловогоского сидеротила ($Fe_{0.56}Cu_{0.41}$)_{0.97} S_{1.01} O₄ •5H₂O.

Злесь образуются не только сульфаты, но и карбонаты, алюмофториды, неупорядоченные силикаты. В последние годы (2014-2016) в результате изучения стен карьеров и других выработок оловорудных месторождений в Приморье и Хабаровском крае [3] и Джидинского вольфрам-молибденового, Бом-Горхонского вольфрамового, Шерловогорского и Хапчерангинского олово-полиметаллических, Ключевского золоторудного и других в Забайкалье (наши данные) выявлен широкий спектр новообразованных минералов. Среди них преобладают сульфаты двухвалентных металлов, образующих изоморфные ряды, в которых крайними членами являются: кизерит (MgSO₄•H₂O) – ганнингит (ZnSO₄•H₂O) – пойтевинит (CuSO₄•H₂O) - ссомольнокит (FeSO₄• H₂O) - смикит (MnSO₄• H₂O), бойлеит (ZnSO₄•4H₂O) старкеит (MgSO₄•4H₂O) – роценит (FeSO₄•4H₂O), сидеротил (FeSO₄•5H₂O) – халькантит (CuSO₄•5H₂O) и другие. Сульфаты из группы квасцов представлены изоморфным рядом галотрихит (FeAl₂[SO₄]₄ •22H₂O) – пиккеренгит (MgAl₂[SO₄]₄ •22H₂O) и так далее[13,16].

Характерны широкие изоморфные замещения. Так, в детально изученном ганнингите [9] установлено до (мас.%) 0.783MgO, 6.711 FeO, 0.838 MnO, 0.640 CuO, 0.211 CaO, 0.114 CdO [15]. При этом выявлено уменьшение параметра в элементарной ячейки от возрастания содержания железа. Сульфаты магния весьма широко развиты в бездействующем карьере Ключевского месторождения золота, где наиболее часто встречаются крупные (до 10 см) аргегаты эпсомита, ассоциирующего с гексагидритом, содержащим примеси меди и железа. Совершенство смесимости этих сульфатов еще не определено.

Среди новообразованных сульфатов железа в зоне гипергенеза в присутствии кислорода активно развиваются не только его с двухвалентные формы но и минеральные виды с трех- и двухвалентным железом. К ним относятся копиапит (рис. 1), относительно широко представленный на участках, где окислению подвергаются трубы и различные элементы металлической арматуры пульпопроводов, опор и других сооружений, а также редкий фиброферрит. Продуктами их изменений становятся агрегаты гидроксидов железа.



Рис. 1. Дифрактограмма минеральной ассоциации с копиапитом. Хвостохранилище бывшего Балейского рудника. Образец № Б-14-02. Состав пробы: копиапит, примесь кварца (d/n, 3.33; 2.45; 2.28; 2.13; 1.818 Å), следы эпсомита (d/n, 5.98; 4.21 Å). Фон высокий вследствие высокого содержания железа.

Наиболее широко развит копиапит в хвосторанилище бывшего Букукинского вольфрамового рудника в Юго-Восточном Забайкалье. На Шерловой Горе известны ярозит (KFe₃ (SO₄)₂), плюмбоярозит (Pb_{0.5} Fe₃ (SO₄)₂ (OH)₆), в составе которых железо также имеет трехвалентную форму.

Дифрактометрическим анализом выявлен довольно редкий шестиводный сульфат кобальта – мурхаузит CoSO₄•6H₂O (рис. 2). Наличие его подтверждено в [4]. Известен никельгексагидрит Ni(SO₄) •6H₂O [4]. Довольно широко развиты сульфаты переменного состава, обусловленного широким изоморфизмом двухвалетных катионов, как это показано на примере железистого ганнингита [15].



Рис. 2. Дифрактограмма минеральной ассоциации с мурхаузитом. Обр.№ ШГ-14-СМО-6. Шерловая Гора. Карьер Олово-полиметаллического месторождения Сопка Большая. Присутствуют примеси гипса (d/n 7.56; 4.27Å), гидрослюды (d/n 10.5; 4.52 Å). Параметры элементарной ячейки мурхаузита (Å): a=10.05(1); b=7.22(1); c=24.33(2); β=98.49(8)°.

Наряду с изоморфными возникают ряды сульфатов одного и того же металла с различным числом молекул кристаллогидратной воды [19, 22, 26]. Сульфаты меди представлены халькантитом (CuSO₄•5H₂O), бонаттитом (CuSO₄•3H₂O), пойтевинитом (CuSO₄•H₂O), халькоцианитом (CuSO₄). Наиболее полно представлены сульфаты Mg и Zn. Среди первых выявлены: эпсомит (MgSO₄•7H₂O), гексагидрит (MgSO₄•6H₂O), пентагидрит (MgSO₄•5H₂O), старкеит (MgSO₄•4H₂O), еще не описанный в литературе MgSO₄•3H₂O, кизерит (MgSO₄•H₂O), среди вторых – госларит (SO₄)•7H₂O), бианкит (ZnSO₄)•6H₂O), бойлеит (ZnSO₄)•4H₂O), сидеротилом (FeSO₄•5H₂O), роценитом (FeSO₄•4H₂O), ссомольнокитом (FeSO₄•H₂O).

Из сульфатов марганца в составе корочек на топазе и кварце, а также новообразований из временных водных потоков в карьере установлены илезит (MnSO₄) и смикит (MnSO₄• H₂O) в ассоциации с бойлеитом (Zn,Mg) SO₄•4H2O, пиккерингитом и роценитом FeSO₄•4H₂O (Oбр. ШГ-10/187-CMO-2). Указанная последовательность образования сульфатов с различным числом молекул кристаллогидратной воды обусловлена энергетической выгодностью, соответствующей потенциалам Гиббса. Энергия Гиббса жидкой воды $\Delta_f G^0(H_2O)$ =-237.1 больше, чем коэффициенты *а* в интерполяционных прямых для рассмотренных классов сульфатных гидратов двухвалентных металлов. Расчеты энтальпии показали, что такие натуральные ряды энергетически обусловлены [24]. Это показывает энергетическую выгодность вхождения воды в кристаллические структуры. Эксперименты с выращиванием кристаллов сульфатов меди показали, что число встраивающихся в них молекул воды уменьшается от начала кристаллизации к концу: сначала выделяется халькантит с пятью молекулами воды, он сменяется бонаттитом с тремя молекулами и заканчивается процесс безводным халькокианитом. Наряду с обычными сульфатами в зоне современного минералообразования Бом-Горхонского рудника установлен фторсульфат магния и алюминия уилкоксит MgAl(SO₄)₂F•18H₂O [7].

Широко развиты различные арсенаты [17]. Существенна роль арсенатов среди минеральных ассоциаций современного минералообразования. Например, в наложенных на продуктивные на камнесамоцветное сырье минеральные комплексы, сформированные в результате функционирования остаточных водо-силикатных растворов-расплавов Шерловогорского массива мышьяк- и сурьму-содержащих растворов, проникавших в них во время образования Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения Сопка Большая, широко развиты продукты окисления арсенопирита, мышьяковых и сурьмяных сульфосолей, а также недавно установленного электронно-зондовым анализом рузвельтит (BiAsO₄). Эти продукты представляют собою арсенатные минеральные ассоциации. В них установлены скородит, Y- гоудейит [4], агардит-Y [4, 14, 25], сегнитит (PbFe₃) (AsO_{3.5}(OH)_{0.5})₂(OH)₆, рис. 3). Параметры элементарной ячейки сегнитита: a=7.345(4); с=17.09(2)Å; V=798.8(1.7)Å³. Параметры элементарной ячейки ассоциирующего с ним биндгеймита : a=10.412(4)Å; V=1129(1)Å³.



Рис. 3. Дифрактограмма минеральной ассоциации с сегнититом. Шерловая Гора., Карамышевский отрог. Обр. № ШГ-14/296 Состав пробы: кварц, сегнитит PbFe₃(AsO₄)(AsO_{3.5}(OH)_{0.5}(OH)₆ (d/n, Å 5.97; 3.68; 3.09; 2.85; 2.55; 2.38; 2.28; 1.984; 1.838), биндгеймит Pb₂Sb₂O₇ (d/n, Å 3.00; 2.60; 1.838; 1.571; 1.504), следы, возможно, калиевого полевого шпата (d/n, Å 3.70; 3.03), плагиоклаза (d/n, Å 3.19).

Мышьяк в зоне гипергенеза в виде арсената образует устойчивые соединения со многими катионами. Из них в зоне окисления Шерловогорской рудно-магматической системы установлены Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , H^+ , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Но трехвалентное железо, алюминий и марганец предпочтительнее образует гидроксиды, лишь в небольшом количестве сорбирующие мышьяк.

Среди гипергенных минералов мышьяка наиболее развиты скородит (FeAsO₄) •2H₂O и миметизит (Pb₅(AsO₄) Cl). В форме фармаколита (H₂Ca₄Mg (AsO₄)₄ ·11H₂O), фармакосидерита (H, K) Fe₄³⁺ (AsO₄)₃·(OH)₄·6 – 7H₂O, где часть калия замещена на протон, или бедантита (PbH₃O) Fe₃³⁺ (AsO₄) (OH)₆), где калий замещен гидроксонием, он фиксирован в геотехногенном ландшафте значительно реже. В зоне гипергенеза Шерловой Горы относительно распространены арсенаты свинца, меди железа. Арсенаты свинца и меди представлены байлдонитом, дуфтитом и плюмбоагардитом, свинца и железа – бёдантитом, габриэльсонитом, сегнититом [4, 14].

Опыт последних лет показал, что достаточно подвижными в условиях гипергенеза являются редкие земли: они легко вымываются водой из глин полостей рудоносных жил Шерловой Горы и образуют иттрий содержащие арсенаты (Y-гоудейит, агардит-Y) [4, 8, 20). Часть из них выполняет трещинки в глинах.

Среди молибдатов, присутствие которых установлено однозначно, и подтверждено Рентгенометрически и электронно-зондовым анализом [4] можно назвать два члена группы бетпакдалита: один кальций-кальциевый, а другой: кальций-магниевый.

Выявлено преобразование сульфидов, в частности пирита, на открытом воздухе ассоциацию: пирит, аммониоярозит $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$, чермигит $NH_4Al(SO_4)_2$ 12 H_2O , гётит (рис. 4).



a)

Рис. 4. Сферолит пирита (а) и корка аммониоярозит-чермигитового новообразования (б) на таких сферолитах. Карьер олово-полиметаллического месторождения Сопка Большая в Шерловогрском рудном поле.



Рис. 5. Дифрактограмма продукта изменения образца пирита № ШГ-пирит-2 за 3 года Состав пробы: аморфная фаза («горб»), чермигит, аммониоярозит, гидрослюда, гематит, гётит, примесь, возможно каолинита (d/n 7.11; 3.56; 2.57 Å).

Это свидетельствует о возможности захвата микроорганизмами азота воздуха, вероятно, с синтезом аммония. Поэтому одной из задач современного минералообразования является выявление и изучение микробных сообществ, участвующих в преобразовании сульфидов, проблема которого обозначена нами ранее [12].

Список литературы

1. Войтеховский Ю.Л., Красоткин И.С., Лесков А.Л. Сталактиты в заброшенных обогатительных фабриках ОАО «Апатит» // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды I Всероссийского симпозиума с международным и VII Всероссийских Чтений памяти акад А.Е. Ферсмана. Чита: Поиск, 2006. С. 147-150.

2. Замана Л.В., Чечель Л.П. Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового рудника Бом-Горхон (Забайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т.22. №3. С. 267-273.

3. Зверева В.П. Современное минералообразование в техногенных системах оловорудных месторождений Дальнего Востока // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды I Всероссийского симпзиума с международным и VII Всероссийских Чтений памяти акад А.Е. Ферсмана. Чита: Поиск, 2006. С. 150-54.

4. 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.

5. Плюснин А.М., Жамбалова Д.И., Дабаева В.В. Миграция токсичных элементов в толще намывного хвостохранилища Джидинского ГОКа // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопльзование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпзиума с международным и XII Всероссийских Чтений памяти акад А.Е. Ферсмана. Чита: Поиск, 2014. С. 54-59.

6. Сергутская О.С., Юргенсон Г.А. Современное гипергенное минералообразование как поисковый критерий и геоэкологический фактор. Минерагения Северо-Восточной Азии: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Улан-Удэ, 2011.

7. Филенко Р.А., Смирнова О.К., Юргенсон Г.А.. Новые данные об уилкоксите из Бом-Горхонского месторождения (Забайкальский край) // Минералогия техногеенеза 2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 160-166.

8. Чудаева А.В., Чудаев О.В. Особенности фракционирования и накопления редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. №5. С. 523-549.

9. Электронный источник база данных спектров комбинационного рассеяния, рентгеновской дифракции и данных о химическом составе минералов / http://rruff.info/Gunningite

10. Юргенсон Г.А.О пятиводном сульфате меди и железа Чинейского месторождения (С. Забайкалье) // Зап. Всесоюз. Минералог. 0-ва. 1971. Вып. 3. С. 359-362.

11. Юргенсон Г.А. Зона окисления в многолетнемерзлых горных породах // ЗВМО. 1997. Ч.СХХХ. С. 15-27.

12. Юргенсон Г.А. Проблемы минералогии геотехногенеза // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития.) Материалы к Годичному собранию ВМО 2002 г. Москва, 28-30 мая 2002 г. М., 2002. С. 202-204.

13. Юргенсон Г.А. Второй Всероссийский симпозиум «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и Восьмые Всероссийские чтения памяти А.Е. Ферсмана « Современное минералообразование» // ЗРМО. 2009.СХХХVIII. №4. С. 115-117.

14. Юргенсон Г.А. Современное минералообразование в геотехногенных ландшафтах исторических горнопромышленных районов с сульфидным оруденением: результаты и проблемы изучения // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов. XV международная научно-практическая конференция. Чита, 2015. Ч. І. С. 13-17.

15. 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.

16. Юргенсон Г.А., Русаль О.С. Железистый ганнингит как продукт современного минералообразования в карьере Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) // Литосфера. 2014. №5. С. 129-135.

17. Юргенсон Г.А., Сергутская О.С. Сульфаты магния и цинка в продуктах современного минералообразования из временных водотоков на техногенном делювии в прибрежной зоне водоёма Шерловогорского карьера // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды II Всероссийского симпозиума с международным участием и VIII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита, 2008. С. 135-140.

18. Юргенсон Г.А., Солодухина М.А. Мышьяк в зоне гипергенеза Шерловогорского горнопромышленного района // Вестник ЧитГУ. 2011. №10 (77). С. 117-123.

Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Смирнова О.К. Сурьма в почвообразующих горных породах и почвах Шерловогорского рудного района (Восточное Забайкалье) // Вестник ЗабГУ. 2013. №3 (94). С. 30-38.

19. Юргенсон Г.А., Филенко Р.А., Сергутская. О.С. Сульфаты магния и меди с различным числом молекул кристаллизационной воды. // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды III Всероссийского симпозиума с международным участием и IX Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Чита: Изд-во ЗабГГПУ, 2010. С. 103-105.

20. Юргенсон Г.А., Яковлева В.Н. Редкоземельные элементы иттриеваой подгруппыв глинах и водных растворах продуктивных жил Шерловогорского месторождения // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопльзование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпозиума и XII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита: Поиск, 2014. С. 67-71.

21. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Минералы зоны гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2007. 165 с.

22. Sergutskaya O.S., Yurgenson G.A. The modern magnesium and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin poly-metallic mine. Proceedings for the 8th International Symposium on Geological and Mineragenetic correlation in the Contiguous Regions of China, Russia and Mongolia. China, 2009. P. 4-6.

23. Yurgenson G.A. Geotechnogenesis problems // J. Geosci. Res. NE Asia [Changchun, China]. 2004. V. 7. № 1. P. 92-96.

24. Yurgenson G.A. and Yeriomin O.V. On the sequence and conditions of sulfates formation with different numbers of crystalline hydrate water in the landscape Sherlovogorsk mining district of the Southeast Transbaikalia, Russia // Golgschmidt 2014 Abstracts, 2014. P.2811.

25. Yurgenson Georgiy A., Kononov Oleg V. Sherlova Gora: a deposit for Gemstones and Rare Metals // Mineralogical Almanac. 2014. V.19. Issue 2. P. 12-93.

26. Yurgenson G.A, Serhutskaya O.S. The мodern мagnesium and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin-poly-metallic mine // Geology and Resources. 2010. V.19. N1. P. 4-6.

CONTEMPORARY MINERALFORMATHIOON IN GEOTHECNOGENIC LANDSCAPES OF HISTORIC MINING AREAS

Yurgenson G.A.

Institute of Natural Resources, Ecology and Criology SB RAS, Chita, Russia, Transbaikal state university, Chita, Russia, e-mail: yurgga@mail.ru

Abstract: The results of the study of modern mineral products in geotehnogennyh landscapes of the Transbaikal and other regions. The main secondary minerals are represented by various sulfates, arsenates, molybdates. Sulfates divalent metal form isomorphic series. Identified rows copper sulfates, zinc, iron, magnesium, with different numbers of molecules of water of crystallization. Geochemical specialization minerals - salts of oxygen acids is an indication of the chemical composition of primary ores.

Keywords: modern mineralization, geotehnogennye landscapes, sulfides, sulfates, isomorphic series, geochemical barriers, geochemical specialization.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГИПЕРГЕНЫХ МИНЕРАЛАХ БОМ-ГОРХОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Филенко Р.А.¹, Смирнова О.К.², Юргенсон Г.А.¹

¹ Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия ² Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия e-mail: filrom@yandex.ru

Абстракт: Выполнена первая сводка данных о гипергенных минералах в объектах инфраструктуры Бом-Горхонского вольфрамового рудника в Забайкалье. Приведены сведения о диагностических свойствах самородной серы, ферритунгстита и ярозита, магнезиокопиапита, ростита, ссомольнокита, кизерита,_ганнингита, бойлеита, госларита, бианкита, уилкоксита. <u>Кроме того, на электронном микроскопе с большой долей вероятности</u> установлен купрогосларит – ZnCuSO₄·7 H₂O и цинкмелантерит – ZnMgMnFe(SO₄)₂(OH)·7H₂O и другие.

Ключевые слова: месторождение вольфрама, Бом-Горхон, гипергенные минералы, ландшафты, Забайкалье.

Месторождение вольфрама Бом-Горхон находится в западной части Забайкальского края в 14 км от железнодорожной станции Новопавловка и в 35 км к востоку от районного центра г. Петровск-Забайкальский в верховьях руч. Бом-Горхон – правого притока р. Хилок.

Месторождение открыто в 1960 году А.Ф. Скалкиным и В.И. Сизыхом. Активная добыча и обогащение руд ведется с 1986 г. старательской артелью «Кварц». В результате переработки руды по флотационно-гравитационной технологической схеме получают товарные вольфрамитовый и сульфидный концентраты. Образующиеся на обогатительной фабрике рыхлые отходы размещаются в верховьях долин ручьев Бом-Горхон и Зун-Тигня. Накопившиеся хвосты обогащения неоднократно подвергаются вторичной переработке с целью доизвлечения полезных компонентов.

Бом-Горхонское месторождение вольфрама относится к гюбнерит-сульфидно-квацевому минеральному типу грейзеновой формации. Вольфрамоносные кварцевые жилы локализованы в гранитах гуджирского магматического комплекса позднеюрского возраста. Жилы имеют северо-восточное простирание, юго-восточное падение под углами 15-25 °. Мощность жил достигает первых метров в раздувах. Главные минералы жил – кварц, микроклин, мусковит, пирит, гюбнерит. Среди главных минералов зоны окисления установлены гетит, гидрогетит, тунгстит и ярозит. Второстепенные минералы представлены флюоритом, тонкочешуйчатым мусковитом, биотитом, альбитом, эпидотом, адуляром, хлоритом, молибденитом, сфалеритом, висмутином, козалитом, шеелитом и др. Группу второстепенных окисленных минералов составляют ярозит, мартит, гидрогематит, бисмутит, ферримолибдит, халькозин и ковеллин. Среди акцессорных минералов обнаружены берилл, апатит, триплит, касситерит, магнетит, гаммарит [1, 3].

Минералого-геохимическое изучение месторождения Бом-Горхон было начато авторами в 2010 году. Исследованы как первичные руды, так и образцы руды с видимыми следами гипергенного изменения. Кроме того, изучались продукты современного геотехногенного минерлообразования, связанные с гипергенными процессами окисления в техногенных массивах (отвалы, хвосты обогащения и т.п.), где на испарительных барьерах или местах с особым режимом увлажнения наблюдаются выцветы, налеты и корки новообразованных минералов.

Для диагностики и изучения состава были применены современные методы исследования. В ГИН СО РАН изучались полировки и порошковые препараты на сканирующем электронном микроскопеLEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350 (Oxford InstrumentsAnalytical Ltd.) методами электронной растровой микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Условия съемки - ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0,3-0,4 нА, размер зонда <0,1 мкм, время измерения 50 секунд (живое время). Ошибка анализа на сумму достигает 2-4 масс. % в зависимости от качества поверхности образца и особенностей его состава. Аналитик С.В. Канакин.

В ИПРЭК СО РАН минеральный состав изучался оптическими методами, синхронным термическим анализом (ТГ-ДСК) в сочетании с инфракрасной спектроскопией. Синхронный

термический анализ проводился на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в ИПРЭК СО РАН. Использовались платиновые тигли. Скорость нагрева во всех измерениях составляла 10 °С/минуту, при массе навесок 10 мг. Рентгеноструктурный анализ выполнен на аппарате ДРОН-3.0 (СиК α – излучение, Ni – фильтр, V= 25 кB, I = 20 мА, в диапазоне 3-65°(2 θ), шаг сканирования – 0,05°) в аналитическом центре ИЗК СО РАН (аналитики 3.Ф. Ущаповская, Т.С. Филева и Д.С. Суворова). Фазовый состав образцов расшифрован с помощью программы EVA (Diffrac^{plus}, PDF-2, 2007 г.).

В результате исследований, проведенных авторами ранее, установлено, что минералогия зоны окисления месторождения Бом-Горхон изучена не полно. Были выявлены особенности состава уже известных гипергенных минералов [2] и обнаружены не известные здесь ранее [4-7].

Так в пробе, отобранной в западной части главного карьера обнаружена самородная сера. Минерал находится в участках окисления в полостях выщелачивания сульфидов (пирит и сфалерит) в сером кварце. В некоторых полостях наблюдается ассоциация самородной серы с ярозитом. Она образует сростки дипирамидальных кристалликов, ограниченных сверху и снизу гранями пинакоидов или кажущиеся оплавленными агрегаты без видимых граней размером 0,3-0,5 мм. Цвет ее желто-зеленый, серый, светло-желтый. Термический анализ подтвердил диагностические признаки серы по характерным пикам плавления, фазовых переходов и возгонки (рис. 1а, 1б).



Рис. 1. Термограммы образца самородной серы снятые в атмосфере аргона (а) и воздуха (б).

В штольне №5 отобраны тонкие корки желтого и светло-желтого цвета с поверхности окисленной руды пирит-гюбнеритового состава. Термические исследования и рентгеноструктурный анализ показал наличие в образцах двух типичных для зоны окисления минералов – ферритунгстита и ярозита (рис. 2 а-г).

Микрозондовые исследования этих образцов окисленных вольфрамовых руд позволили диагностировать еще один редкий гипергенный минерал – цзисянит Pb(W, Fe³⁺)₂ (O,OH)₇. Как оказалось, минерал уже был известен минералогам на этом месторождении по сборам К.И. Клопотова и аналитике А.В. Касаткина [8, 9].

Еще более яркую картину, отображающую особенности миграции химических элементов в гипергенных условиях мы наблюдаем при изучении продуктов современного минералообразования. На испарительных, механических и физико-химических геохимических барьерах в пределах техногенных массивов месторождения Бом-Горхон методами рентгеновской дифрактометрии диагностирован целый ряд минеральных ассоциаций сульфатов цинка:_ганнингит $Zn[SO_4]$ ·H₂O, бойлеит (Zn, Mg)[SO₄]·H₂O, госларит $Zn[SO_4]$ ·7H₂O и бианкит $Zn[SO_4]$ ·6H₂O (рис. 3, 4). Кроме того, на электронном микроскопе с большой долей вероятности установлен купрогосларит – $ZnCuSO_4$ ·7 H₂O и цинкмелантерит – $ZnMgMnFe(SO_4)_2(OH)$ ·7H₂O. В препаратах видно, что сульфаты цинка образуются на поверхности практически не окисленного пирита. По микротрещинам в нем развиты кристаллы гипса.



Рис. 2. Рентгенограммы и термограммы ферритунгстита (а, в) и ярозита (б, г).

В составе корок и натеков белесо-коричневого материала между бревнами эстакады около разрушенной старой обогатительной фабрики диагностированы калиевые квасцы – KAl[SO₄]₁₂·12H₂O – сростки мелких октаэдрических кристалликов; галотрихит – FeAl₂[SO₄]₄ · 22H₂O – спутано-волокнистые тонкоигольчатые желтоватые кристаллы; уилкоксит (вторая находка в России) – MgAl[F(SO₄)₂]·18H₂O – агрегат табличатых кристаллов. Приведенные результаты исследования последнего минерала свидетельствуют о весьма схожих свойствах уилкоксита с разных по специализации рудных месторождений, несмотря на некоторые отличия климатических и геологических факторов минералообразования. Это в первую очередь проявляется в различном составе новообразованных минералов, ассоциирующих с уилкокситом. Устойчивость этого редкого водного сульфата во многом обусловлена специфическими условиями его локализации в зоне геотехногенеза [7].



Рис. 3. Дифрактограмма обр. БГ – 10 / СМО-1. Состав пробы: ганнингит, слабые следы пирита (d/n 2.71; 1.915) и, возможно, сфалерита или брункита ZnS (d/n 3.13; 1.905).



Рис. 4. Дифрактограмма обр. БГ-10/СМО-5. Состав пробы: бойлеит ZnSO₄·4H₂O или старкеит MgSO₄·4H₂O (рентгеновские спектры их очень близки), возможно, их смесь, примесь пирита (d/n 3.10; 2.23; 1.914; 1.632), следы сфалерита или брункита (d/n 3.12; 1.908; 1.632).

Сопоставления термограмм уилкоксита, отобранного в 2015 году с той же точки, что и ранее исследованные образцы, показали неплохую сходимость ТГ- и ДСК- кривых (рис. 5). Отличия заключаются в разной этапности дегидратации обусловленной вероятно разным соотношением катионов в минерале, а также примесями других сульфатов, главным образом гипса.



Рис. 5. Термограммы проб уилкоксита 2011 (1) и 2015 годов (2-3).

В 2015 году обнаружен новый участок, где ярко проявлено современное минералообразование. В районе развалин старой фабрики по пади Зун-Тигня отобран ряд проб желтых и белых кор с поверхности деревянных, бетонных и железных строительных конструкций. Желтые коры имеют наибольшее распространение. Рентгеноструктурный анализ этих проб показал, что они состоят из смеси следующих сульфатов (обр. БГ-15-СМО-36): магнезиокопиапит, ростит, ссомольнокит, ганнингит и кизерит. Термический анализ также показал в пробе наличие смеси сульфатов (рис. 6). Это подтверждается широкими экзотермическими пиками при дегидратации, а также серией экзопиков при десульфатизации в интервале температур 680-900 °C.



Рис. 6. Термограмма образца БГ-15-СМО-36.

В качестве примесей сульфаты содержат кадмий, молибден, свинец, мышьяк, селен, теллур и другие элементы в токсичных концентрациях. Все эти минералы легко растворяются в воде и их составные части – катионы, а также, сульфат-анион переносятся в отстойники, и снова образуют ряды эфемерных минералов с преобладанием гипса. Часть элементов выпадает в осадок, сорбируясь гидроокислами железа и глинистой фракцией минералов. Химический анализ таких донных осадков показал ураганные содержания большого спектра токсичных элементов [2, 4]. Выявленные минеральные ассоциации гипергенных минералов вдали от первичных рудных источников составляющих их химических элементов, свидетельствуют о высокой подвижности в этих условиях (кислая среда) свинца, алюминия и серы [4].

Таким образом, исследования современного минералообразования в зоне гипергенеза объектов инфраструктуры Бом-Горхонского рудника позволяют понять источники поступления химических элементов, спрогнозировать поведение и вероятность накапливания их токсичных концентраций в прилегающих к нему геотехногенных и природных ландшафтах.

Исследования поддержаны грантом РФФИ (проекты № 13-05-1155; 16-05-041).

Список литературы

1. Барабанов В.Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Забайкалья. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. Т. 2. 360 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), 22. С. 125-131.

3. Онтоев Д.О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М.: Наука, 1974. 244 с.

4. Смирнова О.К. К минералогии и геохимии хвостов обогащения сульфидно-вольфрамовых руд. // Минералогия техногенеза-2012. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2012. С. 244-251.

5. Смирнова О.К., Плюснин А.М., Хажеева З.И. Современное минералообразование в местах складирования отходов горнорудной промышленности // Отечественная геология, 2013. № 3. С. 104-111.

6. Смирнова О.К. К минералогии зоны окисления месторождения Бом-Горхон // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпозиума и XII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана 10-12 декабря 2014 г. Чита, Россия. Чита, 2014. С. 182-187.

7. Филенко Р.А., Смирнова О.К., Юргенсон Г.А. Новые данные об уилкоксите из Бом-Горхонского месторождения (Забайкальский край) // Минералогия техногенеза-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 160-166.

8. http://www.webmineral.ru/minerals/image.php?id=4023

9. http://www.mindat.org/min-2098.html

NEW DATA ABOUT SUPERGENE MINERALS OF BOM-GORHON DEPOSIT Filenko R. A.¹, Smirnova O. K.², Yurgenson G. A.¹

¹Institute of natural resources, ecology and cryology SB RAS, Chita, Russia ²Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia e-mail: filrom@yandex.ru

Abstract: It completed the first summary of data on the supergene minerals in infrastructure facilities Bom-Gorhon tungsten mine in the Trans-Baikal. The data on the diagnostic properties of brimstone ferritungstite and jarosite, Mg-copiapite, rostite, szomolnokite, kieserite, gunningite, boyleite, goslarite, biankite, wilcoxite. In addition, an electron microscope with high probability set cuprogoslarite - ZnCuSO4 7 H2O and Zn-melanterite - ZnMgMnFe (SO4) 2 (OH) 7H2O and others.

Keywords: Deposit tungsten, Bom-Gorhon, supergene minerals, landscapes, Transbaikal.