

СВЯЗЬ КОРРЕЛЯЦИЙ МЕДИ, ЦИНКА, СЕЛЕНА, БАРИЯ, РТУТИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ВЕЩЕСТВЕ ПОТОКА РАССЕЯНИЯ УРСКОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА С ЕГО МИНЕРАЛЬНЫМ СОСТАВОМ (РОССИЯ, КЕМЕРОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

И. Н. Мягкая^{1,2}, Б. Ю. Сарыг-оол¹, Е. В. Лазарева¹

¹*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*

Поступила в редакцию 25 марта 2016 г.

Аннотация: Урское хвостохранилище (Кемеровская область, Россия), сформированное порядка 80 лет назад, сложено отходами цианирования высокосульфидных первичных руд и отходами руд зоны окисления. Отходы сносятся с отвалов на заболоченный торфяной лог, расположенный ниже по направлению сноса. Также на него воздействуют кислые минерализованные дренажные воды, формирующиеся за счет окисления сульфидных отходов. Содержания элементов в потоке рассеяния сильно варьируют Cu (от 13 до 15820 г/т), Zn (50 – 41300 г/т), Se (20 – 6060 г/т), Ag (0,1 – 560 г/т), Ba (0,1 – 20 %), Hg (2,3 – 11730 г/т), Au (0,1 – 155 г/т) с доминированием в торфе. В потоке рассеяния происходит концентрирование Cu, Zn, Se, Ba, Hg и благородных металлов торфяным веществом.

В снесенных отходах наблюдается корреляционная зависимость между двумя группами элементов Zn – Cu – Fe – Pb – Hg – Sb – Ag – Te – Se и Ba – Sr. В первой группе она объясняется исходным минеральным составом отходов – ассоциацией пирита (FeS_2) с алтаитом (PbTe), жеффруаитом $(Ag,Cu,Fe)_9(Se,S)_8$, борнитом (Cu_5FeS_4), теннантитом (Cu_3AsS_3), галенитом (PbS), халькопиритом ($CuFeS_2$), теллуридами Hg и Ag, ярозитом $(KFe_3(OH)_6(SO_4)_2)$ и др., а во второй – примесью стронция в барите ($BaSO_4$). В торфе, контактирующем со снесенными отходами, группы элементов, связанных корреляционной зависимостью, повторяются, но состав минералов, характеризующихся элементами из первой группы, сильно отличается. В торфе установлены новообразованные фазы пирита, смеси гидроксидов Fe и сульфатов Cu и Zn, селенидов Hg (тиманнит HgSe), сульфидов Hg с примесью Se, Ag, Zn и Cu. В торфяном веществе также образуется барит с примесью Sr.

Установлена положительная корреляция золота с Se и Hg в отходах; с Ag – в торфе. Самородное золото присутствует как в отходах в виде включений в пирите, так в торфах в виде «нового».

Ключевые слова: отходы обогатительного производства, хвостохранилище, корреляционные взаимоотношения, селен, медь, цинк, барий, ртуть, благородные металлы.

RELATIONSHIP OF COPPER, ZINC, SELENIUM, BARIUM, MERCURY, SILVER AND GOLD CORRELATIONS WITH MINERAL COMPOSITION OF A MATERIAL IN URSK TAILINGS PIT DESPERATION TRAIN (RUSSIA, KEMEROVO REGION)

Abstract: Ursk tailings pit (Kemerovo region, Russia), mined for more than 80 years ago, was formed from cyaniding high-sulfide wastes and their gold-bearing weathering profile. The wastes are transported from dumps in wetland peat ravine located below in the direction wastes drifting. Also an acid mine drainage solutions formed by sulfide wastes oxidation affect to peat wetland ravine. The contents of elements in material of desperation train are highly variable and dominate in the peat: Cu (from 13 up to 15820 g/t), Zn (50 – 41300 g/t), Se (20 – 6060 g/t), Ag (0,1 – 560 g/t), Ba (0,1 – 20 %), Hg (2,3 – 11730 g/t), Au (0,1 – 155 g/t). Accumulation of Cu, Zn, Se, Ba, Hg and precious metals takes place in peat matter of the desperation train.

It was observed the correlation between the two sets of elements Zn-Cu-Fe-Pb-Hg-Sb-Ag-Te-Se and Ba-Sr in the material of the transported wastes. It is due to the original mineral composition of the wastes in the first group – the association of pyrite (FeS_2) with altaite (PbTe), geffroyite $(Ag,Cu,Fe)_9(Se,S)_8$, bornite (Cu_5FeS_4), tennantite (Cu_3AsS_3), galena (PbS), chalcopyrite ($CuFeS_2$), telluride of Hg and Ag, jarosite $(KFe_3(OH)_6(SO_4)_2)$ etc., in the second – impurity Sr in barite ($BaSO_4$).

In the peat contacting with shed wastes groups of the elements related to correlation dependence are the same as in wastes, but the composition of minerals characterized by the elements of the first group is very different. New formed minerals are found in peat – pyrite, hydroxide of Fe and sulfates of Zn and Cu mixtures, Hg selenide (HgSe tiemmanite), Hg sulfides with Se, Ag, Zn u Cu impurities. Barite with Sr impurity is also formed in peat.

The positive correlation of Au with Se and Hg is in the wastes; with Ag – in the peat. Native gold is present both in the wastes as inclusions in pyrite and in the peat as "new".

Key words: wastes of the ore process, tailings pit, correlation relationship, selenium, copper, zinc, barium, mercury, precious metals.

Введение

Хвостохранилища представляют собой гидротехнические сооружения для хранения отходов обогащенного производства, которые обычно организуют на пустырях на открытом воздухе. Большую опасность для окружающей среды представляют отходы обогащения с высоким содержанием сульфидов (пирита, халькопирита, арсенопирита и т.д.) [1]. В поверхностных условиях сульфиды окисляются под воздействием кислорода и воды, в результате образуются кислые дренажные растворы (acid main drainage (AMD)) [2]. Такие растворы содержат, как правило, высокие концентрации потенциально токсичных элементов [3–5 и др.], превышающих предельно допустимые [6], и уничтожают растительность в окрестностях горных выработок и хвостохранилищ, загрязняя территории Pb, Cu, Zn, Hg, As и т.д. За счет переноса вещества отходов обогащения в растворенном и твердом состоянии формируются масштабные ореолы рассеяния.

Первые крупные исследования хвостохранилищ проводились канадскими исследователями [7, 8 и др.]. В России в 30–50 гг. XX века горнорудные производства были градообразующими, поселок вырос вокруг них, а отходы складировались непосредственно среди жилых кварталов [9–11 и др.]. Нередко хвосты сливались прямо в реки. Например, рядом с печально известным Карабашским медеплавильным заводом отходами заполнена долина реки Сак-Елга [12]. Именно экологические последствия вызвали первоначальный интерес к этим объектам и столь разностороннее их изучение.

В последнее время стали появляться работы, в которых отходы обогащения рассматриваются как потенциальный источник полезных компонентов, в том числе Au и Ag. В 2007 году в России была поставлена проблема переработки и утилизации отходов обогащения руд. Например, отходы обогащения медноколчеданных руд Учалинского горно-обогатительного комбината содержат значительные содержания цветных и благородных металлов, сопоставимые по запасам с крупным месторождениями [13]. На примере отходов горнопромышленной переработки было показано, что золото в гипергенных условиях перераспределяется с формированием «нового» самородного золота [14, 15]. Авторами ранее показана миграция Au и Ag в водном потоке. В последующем элементы накапливаются в торфе потока рассеяния Урского хвостохранилища [16, 17], где содержания Au достигают

155 г/т, Ag – 560 г/т. Торф за счет своих уникальных свойств является геохимическим барьером для различных элементов [18, 19], и эти свойства предлагается использовать в качестве сорбента при очистке дренажных вод [20]. Цель данной работы – показать закономерности распределения элементов, характерных для отходов обогащения, складированных в Урском хвостохранилище (Cu, Zn, Se, Ba, Hg), и установить корреляционные взаимосвязи между ними, Au и Ag с учетом состава вещества.

Объект исследования

Отходы обогащения первичных полиметаллических Cu-Zn серноколчеданных руд (отвал 1) и руд зоны окисления (отвал 2) складированы в два самостоятельных отвала (рис. 1) и никаким образом не закреплены. Для отходов обоих типов характерны высокие содержания элементов (табл. 1) [16].

Природный ручей, дренируя отвалы, превращается в кислый дренажный ручей и через 0.7 км впадает в р. Ур (приток реки Иня). Воды дренажного ручья сильнокислые (pH 1,9, Eh 655 мВ), соленые (минерализация ~ 4,8 г/л), сульфатные (SO₄²⁻ до 3600 мг/л), с высоким содержанием Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ba, Sr, Se, Hg, Au и Ag (табл. 1). По мере удаления от отвалов концентрации упомянутых элементов снижаются с ростом pH [16]. Геофизические данные показали, что существует 2 основных направления миграции техногенных растворов [21]. Незакрепленные отвалы в течение всего времени существования хвостохранилища (более 80 лет) размываются сезонными осадками, а вещество отходов сносится в заболоченный природный торфяной лог, расположенный ниже по направлению сноса (рис. 1). В этот заболоченный торфяник также стекают дренажные воды.

Методы исследования

На территории потока рассеяния опробованы снежные отходы и торф в закопашках. Глубина отбора – 20 см. Интервал отбора 15–20 м между пробами (рис. 1). Количество проб с торфом составляет 124, с веществом снесенных отходов – 80. В лаборатории пробы высушены до воздушно-сухого состояния и гомогенизированы.

Методом РФА-СИ определены содержания обсуждаемых элементов, за исключением Au. Измерения проводились на станции коллективного пользования СЦСТИ (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения в Институте ядерной физики

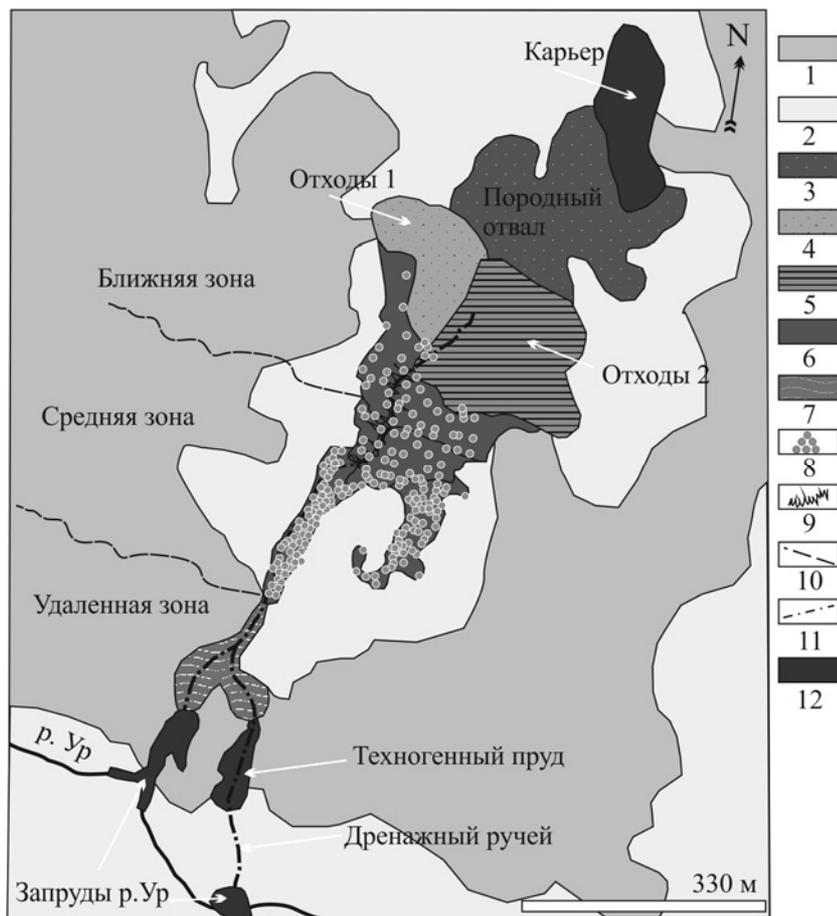


Рис. 1 Схема Урского хвостохранилища и отбора проб: 1 – лесная зона; 2 – жилые кварталы; 3 – породный отвал; 4 – отходы первичных руд; 5 – отходы руд зоны окисления; 6 – заболоченный поток рассеяния; 7 – наиболее удаленная зона потока рассеяния; 8 – точки отбора проб; 9 – переслаивание отходов первичных руд и отходов руд области окисления; 10 – условная граница, делящая поток рассеяния на зоны; 11 – главный поток дренажного ручья; 12 – водоемы.

Таблица 1

Содержания элементов в отходах (г/т) первичных руд (ОПР), отходах руд зоны окисления (ОРЗО) и дренажном растворе (КДР, мг/л)

	Fe ₂ O ₃	Ba	Sr	Cu	Zn	Se	Hg	Pb	Ag	Au
ОПР	270000	237000	900	290	286	159	75	2867	18	0,5
ОРЗО	94000	130000	700	100	160	107	36	2000	13	0,26
КДР	780	0,01	0,59	2,5	11	0,44	0,0114	0,11	0,0003	0,0002

СО РАН имени Г. И. Будкера), с помощью электрон-позитронного накопителя ВЭПП-3. Флуоресцентные кванты регистрируются полупроводниковым детектором PentaFET компании Oxford Instruments с энергетическим разрешением 135 эВ (по линии 5,9 кэВ). Быстродействие детектора 10в 4 Гц (аналитик Колмогоров Ю.П., ИЯФ СО РАН). Приготовление проб – прессованные таблетки диаметром 5–6 мм, навеска 30 мг. Пределы обнаружения элементов, согласно методике МВИ-3-2006, приведены в таблице 2 [22]. Относительная погрешность – не более 30 %.

Содержания Au определены ААС методом на базе аналитического центра ИГМ СО РАН на основе аттестованной методики определения золота МВИ НСАМ 237-С [23]. Методика основана на предварительном концентрировании элемента в органическую фазу экстракцией с последующим атомно-абсорбционным определением в экстракте на фотометре Thermo Electron Corporation Solar М6 (аналитик Ильина В.Н.,

ИГМ СО РАН). Навеска твердого вещества – 1 г. Погрешность анализа в зависимости от содержаний золота варьирует от 16 до 59 %. Предел обнаружения 0,1 г/т Au.

Таблица 2

Диапазон определяемых содержаний элементов методом РФА-СИ (масс. %)

Элемент	Значения
Fe	от 0,1 до 10
Cu, Zn, Sr, Ba	от 0,0005 до 0,1
Ag, Sb, Se, Te	от 0,0001 до 0,001
Hg, Pb	от 0,0005 до 0,01

Минералогические особенности вещества изучены сканирующей электронной микроскопией (MIRA 3 LMU, «Tescan»). Время набора спектра – 20–60 сек. Состав наноразмерных минералов оценивался на ос-

нове соотношения основных элементов, с вычетом примеси матрицы, вмещающей минерал.

Статистические расчеты выполнены с помощью программы Statistica и Excel.

Обсуждение результатов

Валовые содержания обсуждаемых элементов в веществе потока рассеяния, включая как торф, так и снесенные отходы, сильно варьируют (г/т): Cu (от 13 до 15820), Zn (50–41300), Se (20–6060), Ag (0,1–560), Ba (0,1–20 %), Hg (2,3–11730), Au (0,1–155). Также были отмечены сильные колебания содержаний для Fe (0,4–63 %), Pb (0,005–0,45 %), Te (1,8–57 г/т), Sb (0,7–431 г/т), Sr (34–1800 г/т). Наиболее высокие содержания характерны торфяному веществу, контактирующему с отходами, что демонстрирует накопление элементов на биогеохимическом барьере [19; 24].

Статистическая обработка данных (табл. 3) геохимической съемки по площади потока рассеяния позволила адекватно оценить корреляционные зависимости элементов. Были выявлены законы распределения массива данных на основе сравнения χ^2 -критерия эмпирических и теоретических законов распределения (рис. 2). При анализе гистограмм распределения Cu, Zn, Se, Ba, Hg было выявлено, что в общем массиве данных имеются выбивающиеся значения, как низкие, так и ураганные, поэтому для расчета средних содержаний (табл. 3) и коэффициентов корреляций (КК) в отходах и торфах хвостохранилища из основного массива данных были исключены выбивающиеся ураганные и низкие значения и заменены на максимальные/минимальные значения выборки. Такой приём был применен нами ранее для

оценки латерального распределения золота и серебра в потоке рассеяния Урского хвостохранилища [17].

Распределения Cu и Zn в отходах характеризуются логнормальным законом (рис. 2). Коэффициент корреляции между элементами составляет КК = 0,6, давая основание говорить о положительной корреляции (рис. 3). Скорректированный коэффициент детерминации (0,33) показывает удовлетворительную аппроксимацию этих данных. Также в отходах определяются коэффициенты корреляции между Cu-Hg (КК = 0,3), Cu-Pb (КК = 0,4), Zn-Sr-Ba (КК = -0,5) и Zn-Pb (КК = 0,3).

Логнормальным законом описывается и распределение Se в отходах (20–1180 г/т). Элемент распространен относительно равномерно (табл. 3), имеет слабую положительную корреляцию с Te (КК = 0,6) и Hg (КК = 0,62). Для обоих соотношений Se-Fe и Se-Pb коэффициент корреляции составляет 0,4. Не установлено взаимоотношений между содержанием Se и Au (КК = 0,1).

Серебро в отходах распределено равномерно (табл. 3), согласно логнормальному закону, что было также установлено при оценке латерального распределения элемента, содержания которого были определены атомно-абсорбционным методом [17]. Выделяются несколько проб, обедненных Ag, которые были исключены из массива данных (табл. 3, минимум²). Наблюдается значимая положительная корреляция между Ag и Sb (КК = 0,8) со скорректированным коэффициентом детерминации (0,6). Также наблюдается корреляция Ag с Hg (КК = 0,66), Pb (КК = 0,53) и Te (КК = 0,43). Последний положительно коррелирует с Sb (КК = 0,52). Для отношений Ag-Se и Ag-Au коэффициент корреляции составляет 0,25.

Таблица 3

Статистические данные распределения элементов в потоке рассеяния

	Cu	Zn	Se	Ag	Ba	Sr	Hg	Au
<i>Отходы (n=80)</i>								
Среднее	135	204	178	14	8	950	46	0,6
Медиана	100	150	135	14	8,5	985	36	0,4
Минимум ¹	44	50	20	1,8	0,1	118	5,5	0,1
Минимум ²	-	-	-	3 от 0,1	-	-	-	-
Максимум ¹	443	665	860	36	20	1805	156	3,5
Максимум ²	1 до 927	1 до 1478	2 до 1180	-	-	-	-	-
<i>Торф (n=124)</i>								
Среднее	236	656	701	12,4	1,4	277	131,4	5
Медиана	192	400	450	9,3	0,9	231	55	2
Минимум ¹	13	55	50	0,2	0,1	34	2,3	0,18
Минимум ²	-	-	-	4 от 0,2	-	-	-	-
Максимум ¹	688	2467	3623	50	11	805	742	32
Максимум ²	6 до 15820	9 до 41300	3 до 6060	2 до 534	-	3 до 1441	5 до 11730	3 до 155

Примечания: n – количество проб; Минимум¹/Максимум¹ – содержания, при которых рассчитывались статистические данные; Минимум²/Максимум² – количество и значения аномальных содержаний, исключенных из выборки при расчетах статистических данных. Средние содержания элементов в г/т, Ba – в %.

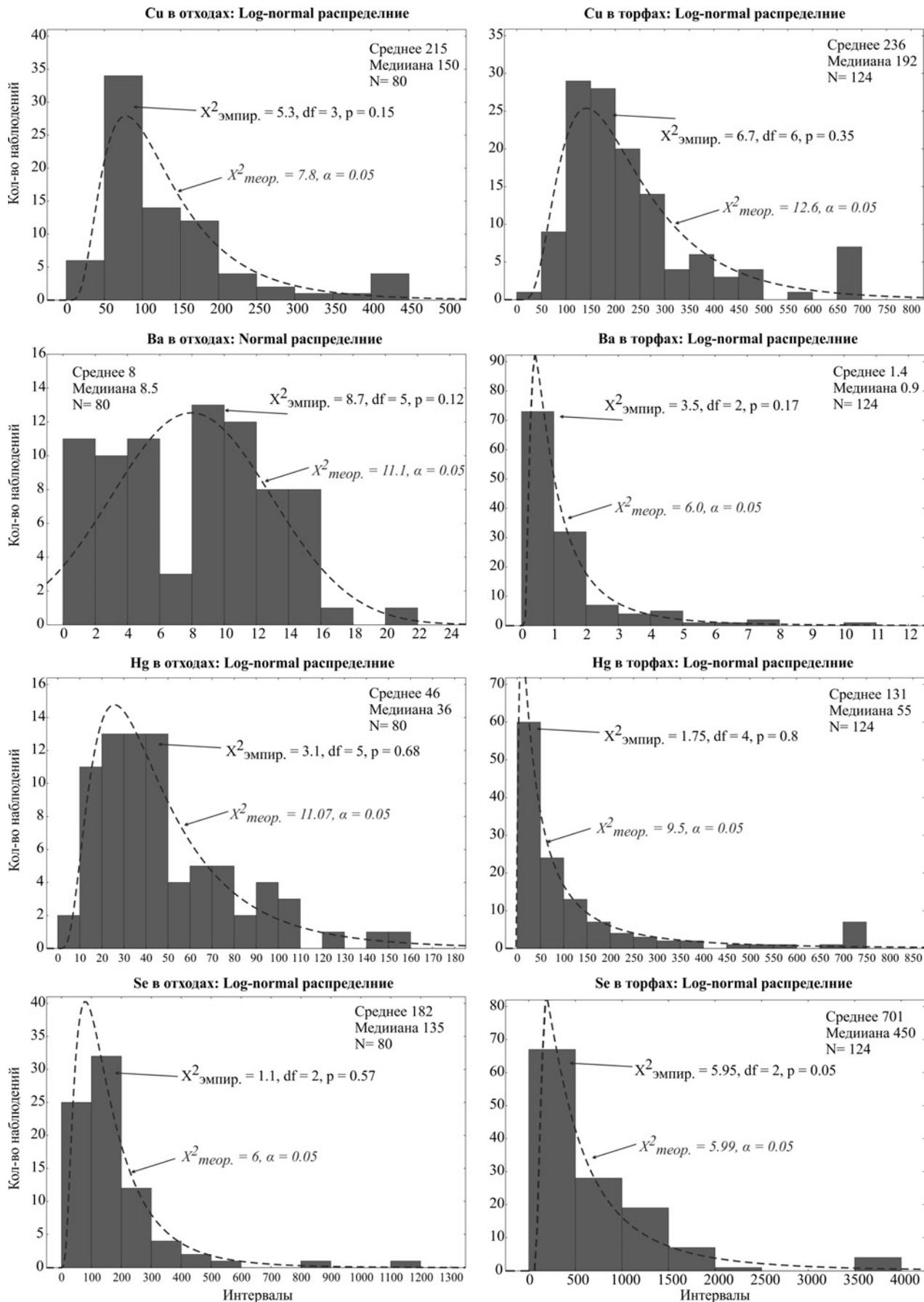


Рис. 2 Гистограммы распределение массива данных в снесенных отходах и торфах потока рассеяния.

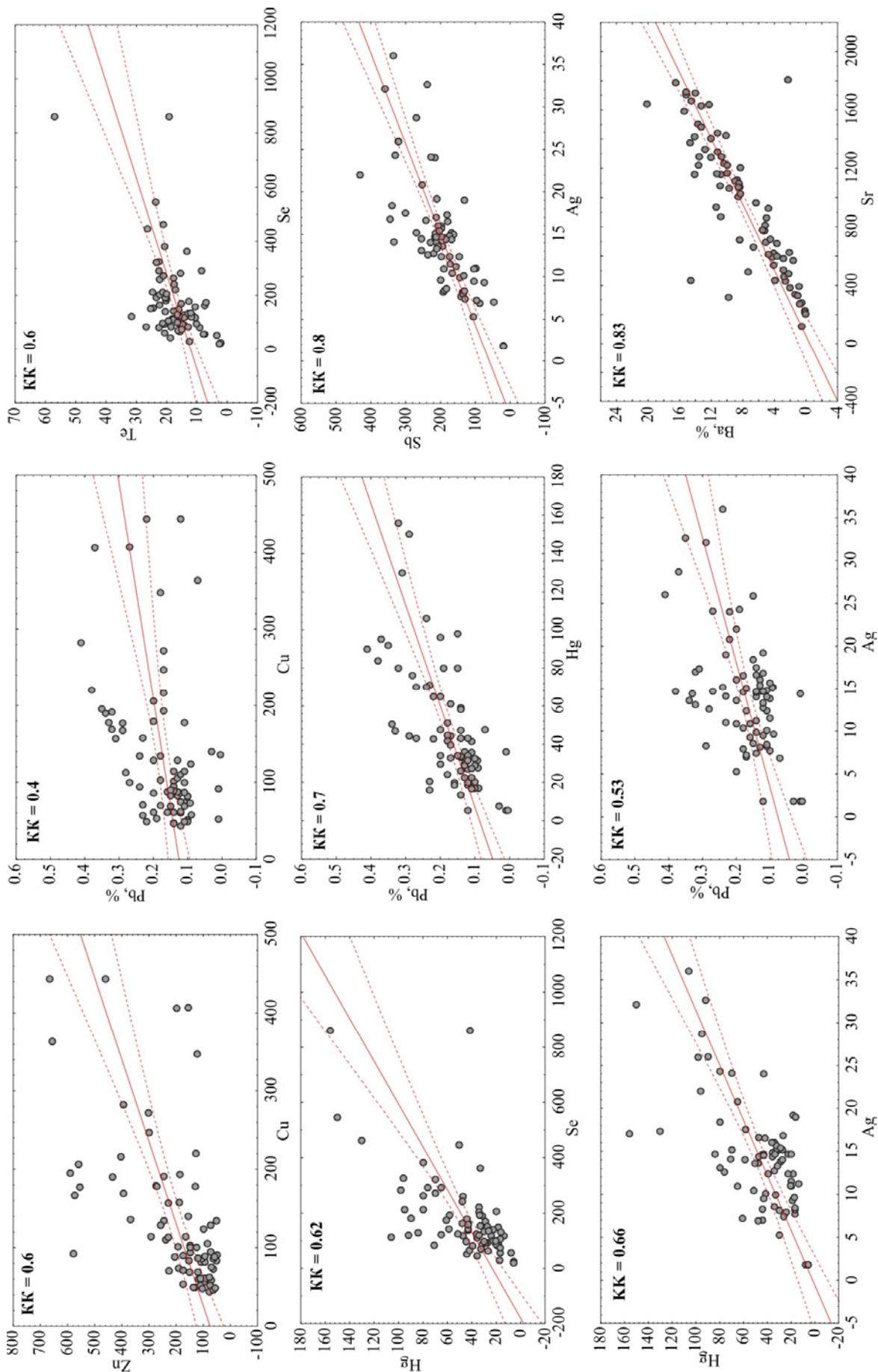


Рис.3 Корреляционные зависимости содержания элементов в веществе снеженных отходов

Распределение Hg в отходах подчиняется логнормальному закону (рис. 2) и элемент в отходах распределён относительно равномерно (табл. 3). Для Hg характерна слабая положительная корреляция с Pb (КК = 0,7), с Se, Ag и Sb (КК = 0,6), с Au (КК = 0,52), а также с Cu и Te (КК = 0,3).

В отходах Ba распределен согласно нормальному закону, хотя на графике можно выделить две моды. Отмечается положительная корреляция Ba и Sr (КК = 0,83, рис. 3); барий имеет еще слабую отрицательную корреляцию с железом и цинком (КК = -0,5)

В целом корреляционные зависимости в отходах, наблюдаемые между элементами, обусловлены исходным минеральным составом вещества. В отходах первичных руд установлены (рис. 4 А, Б): пирит (FeS₂), галенит (PbS), халькопирит (CuFeS₂), борнит (Cu₅FeS₄), арсенопирит (FeAsS), сфалерит (ZnS), блеклых руд (теннантит Cu₅FeS₄), алтаит (PbTe), жеффруаит ((Ag,Cu,Fe)₉(Se,S)₈), теллурид ртути и

селенид Hg со значительной примесью Ag и S (Hg_{0.8}Ag_{0.2}Se_{0.7}S_{0.3}) и самородное золото; в отходах руд зоны окисления – пирит, барит (BaSO₄), кварц (SiO₂), ярозит, гипс (CaSO₄·2H₂O), гетит (α-FeOOH), алюмосиликаты (мусковит, альбит, хлорит, микроклин) [15 – 16]. Минералы группы алунит – ярозит с общей формулой АВ₃(XO₄)₂(OH)₆, где А – К⁺, Na⁺, Ag⁺, Н₃O⁺, NH₄⁺ и 1/2Pb²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Sr²⁺, REE³⁺ др.; В – Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺; X – (SO₄)²⁻, (PO₄)³⁻, (AsO₄)³⁻, (SbO₄)³⁻, (CrO₄)²⁻ и прочие [25 и др.] могут содержать все перечисленные элементы в качестве изоморфной примеси. Следовательно, в случае образования минералов группы ярозита, между перечисленными элементами будет существовать положительная корреляционная зависимость. Распространенность барита, как основного исходного минерала отходов (рис. 4 В), обеспечивает высокие содержания Ba в потоке рассеяния и корреляцию со Sr.

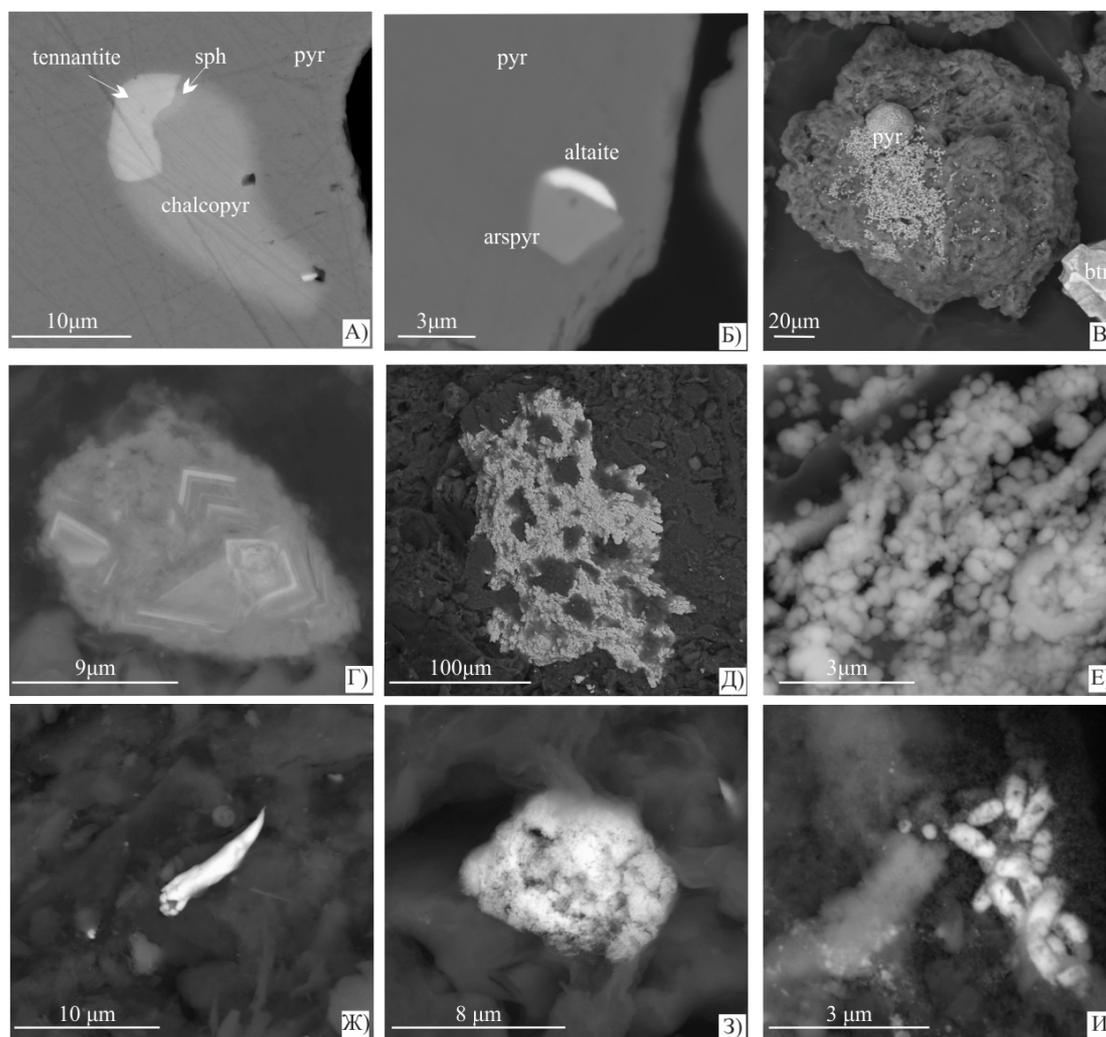


Рис. 4 СЕМ-фото (режим BSE) минералов в отходах первичных руд (А – Б) и в торфе (В – И): А – сростание пирита (pyr) с теннантитом, сфалеритом (sph) и халькопиритом (chalcopyr) в полированном аншлифе; Б – включения в пирите (pyr), представленные алтаитом (altaite) и арсенопиритом (arsenopyr) в полированном аншлифе; В – фрамбоидальный пирит (pyr) на кусочке торфяного вещества в присутствии барита (btr); Г – ярозит; Д – барит в органическом остатке; Е – обособления сульфатов Zn в виде глобул (полированный аншлиф); Ж – трубочка тиманнита; З – пушистое обособление, сложенное сульфидом ртути; И – чехлы микроорганизмов, покрытые смесью сульфидов Zn и Hg.

В торфе корреляционная зависимость Cu и Zn слабopоложительная со значением КК (0,63), близким к значению в отходах (рис. 3 и 5). Скорректированный коэффициент детерминации соответствует 0,4. По сравнению с отходами, Cu и Zn в торфе распределены достаточно неравномерно (табл. 3). Наблюдаются аномальные содержания Cu до 15820 г/т, Zn до 41300 г/т. Закон распределения обоих элементов близок к логнормальному (рис. 2), при условии, если из выборки исключить аномальные содержания (табл. 3, максимум²).

Селен распределен очень неравномерно (табл. 3); основной массив данных (50–3623 г/т) описывается логнормальным законом, но присутствуют аномальные содержания (до 6060 г/т). Элемент положительно коррелирует со Hg – КК = 0,69 со скорректированным коэффициентом детерминации 0,48, следовательно, аппроксимация слабо удовлетворительная. Между Se и Au, а также Se и Ag корреляция слабая – КК 0,43 и 0,4 соответственно.

Серебро распределено менее равномерно (логнормальный закон, рис. 2) в торфе, чем в отходах. Отмечаются обогащенные Ag участки, связанные с переотложением Ag на органическом веществе, как и в случае Se. Наблюдаются слабые корреляционные зависимости селена с ртутью (КК = 0,53), с селеном (КК = 0,4) и со свинцом (КК = 0,4).

Ртуть распределена крайне неравномерно. Установлены участки, обогащенные Hg до 11730 г/т, как и в случае с серебром и селеном, с которыми и наблюдаются корреляционные зависимости. Коэффициенты корреляций составляют 0,53 и 0,7 соответственно.

Для золота, распределение которого в торфе не равномерно, отмечается слабая положительная корреляция с селеном (КК = 0,4). Ранее нами было проведено исследование корреляционных зависимостей между Au и Ag при условии более дробного деления вещества потока рассеяния.

Выделялись 5 групп веществ: 1) отходы; 2) смесь отходов (преобладают) с небольшим количеством торфа и новообразованными охрами; 3) торф; 4) торф (преобладает) с отходами; 5) смесь торфа и отходов, заросшая мхом (расположена в нижней части восточной области средней зоны потока рассеяния). Коэффициенты корреляции Ag–Au в отходах (0,52) и в отходах, смешанных с органическими остатками и охрами (0,43), свидетельствуют о слабой положительной зависимости между содержаниями элементов. Прямая корреляционная зависимость Ag от Au в торфах установлена только в одном случае, где вещество торфа и отходов частично поросло свежим мхом (КК = 0,67); однако содержания благородных металлов здесь не самые высокие [26]. Это можно объяснить тем, что определенная часть Au и Ag переносится в виде микро- и наночастиц первичных минералов благородных металлов и осаждаются на «моховом фильтре», существование которого установлено ранее [27].

Распределение бария в торфах описывается также логнормальным законом и наблюдается положительная

корреляция со стронцием (КК = 0,92), а также Sb (0,6) и Te (0,5). Сурьма положительно коррелирует со свинцом (КК = 0,65).

Также как и в случае с отходами, корреляционные зависимости элементов в торфах сопоставлены с минералогическими особенностями. Корреляция меди и цинка обусловлена переотложением этих элементов на торфяном веществе в виде новообразованных коллоидных выделений, которые представлены сульфатами Zn с примесью Cu (0,22 масс.%, рис. 4 Е). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в торфах также наблюдаются выделения К–Na-ярозита (рис. 4 Г), которые содержат примеси Pb 14 масс.%, As 0,6 масс.%, Se 0,4 масс.%, Ba 0,28 масс.%, Sr 0,24 масс.% и Zn 0,24 масс.%. Это также может приводить к наличию корреляционных зависимостей между элементами.

Корреляционные зависимости разной степени для Hg, Se, Ag и Au обусловлены процессами вторичного минералообразования в торфяном веществе, приводящие к тесному нахождению новообразованных фаз друг с другом – сульфидов Zn и Hg, селенидов Hg (рис. 4 Ж–З), йодидов Ag и самородного золота. Основная часть минералов Zn и Hg представлена сульфидами, образующими фактически непрерывный ряд составов между HgS и ZnS. Минералы идентифицированы как принадлежащие к группе сфалерита и метациннабарита, поскольку известны ряды смесиности между ними [28]. Сульфиды Zn ($Zn_{0,96}Fe_{0,03}Pb_{0,006}Cd_{0,004}$) ($S_{0,99}As_{0,01}$) встречаются главным образом в виде мелкозернистых пушистых скоплений, заполняющих полости в растительных остатках. Подобные выделения ZnS, в формировании которых признается роль микроорганизмов, установлены в торфянике, образованном в карьере, оставшемся после добычи песка [29].

Сульфиды Hg образуют сложные выделения и/или смеси с разным количеством Zn, Cu, Se, Ag, I и встречаются в виде очень тонких мелкозернистых выделений и чехлов по клеткам микроорганизмов. Примесь Se присутствует как в сульфиде Zn, так и Hg, но в сульфиде Hg она наиболее высока, что, скорее всего, отражает ряд смесиности метациннабарит – тиманнит [28]. Вероятнее всего в торфе Урского хвостохранилища сульфиды Hg и Zn в большинстве случаев образуют тонкие сростания. Аналогичная ситуация с примесью Ag и других элементов. Не исключено включение Ag в состав метациннабарита, но вероятнее – в большинстве случаев наблюдается полиминеральная смесь наноразмерных индивидов. В одном из образцов торфа удалось зафиксировать наличие самостоятельных выделений *йодаргирита* AgI.

Селениды Hg, идентифицированные как тиманнит $Hg(Se_{0,95}S_{0,05})$, наиболее часто встречаются в виде вытянутых полых трубочек одинакового размера и формы, что позволяет предположить их биогенную природу. Впервые образование вторичного тиманнита описано в зоне окисления Гайского месторождения [30], позднее – других колчеданных месторождений [31] и в бурых железняках Урала [32].

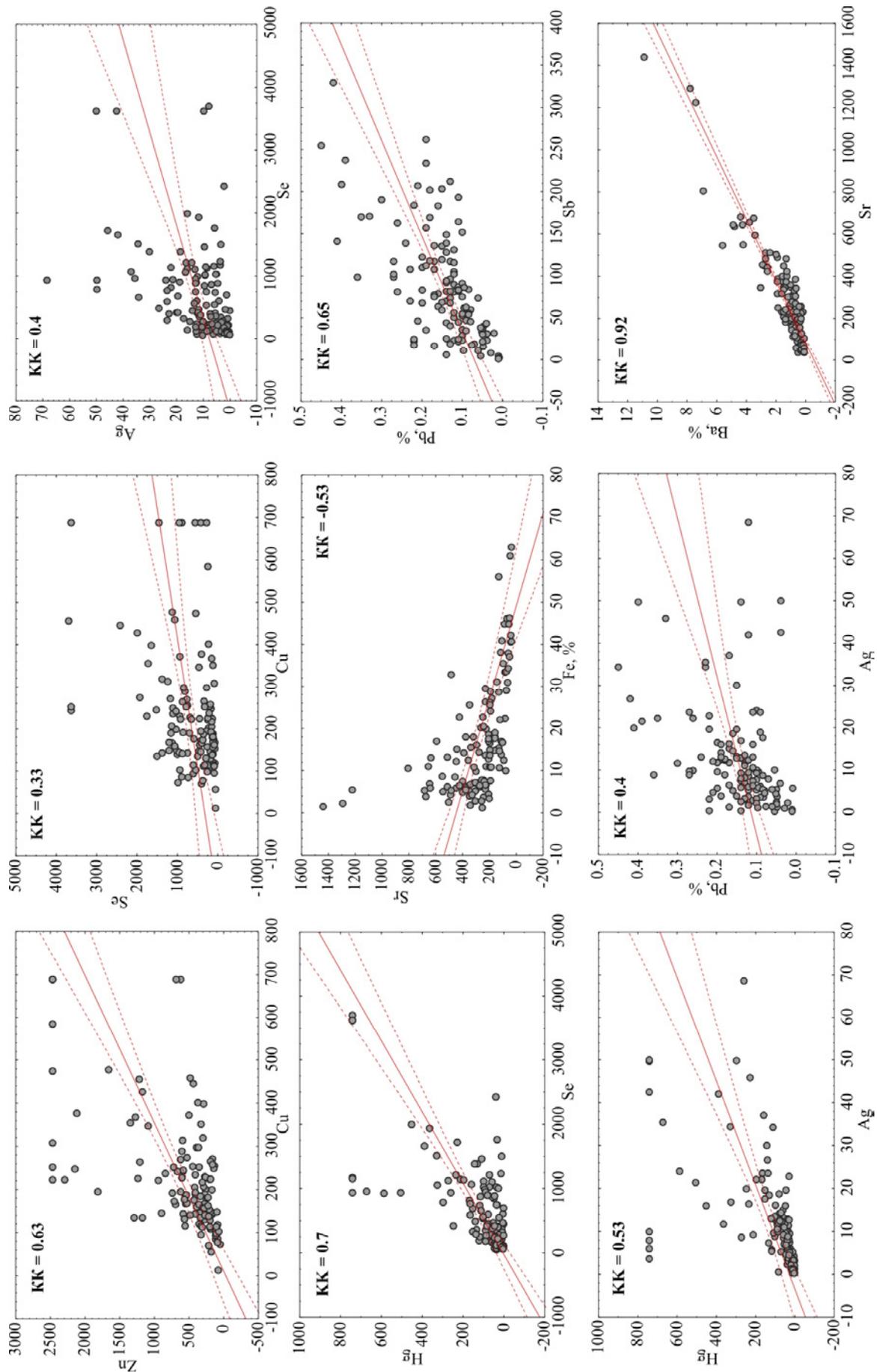


Рис. 5 Корреляционные зависимости содержания элементов в веществе горфов.

В торфах установлены частички самородного золота, содержащие примеси Cu (до 9 масс.%), Ag (до 2,9 масс.%), Hg (до 5 масс.%) и Pb (до 3 масс.%). Слишком малые размеры частиц Au также затрудняют определение взаимоотношения Au и перечисленных элементов. Также присутствуют агрегаты, в которых наноразмерные частицы самородного Au располагаются на коллоидных выделениях, состоящих из сульфидов Hg и Zn, и AgI.

Заклучение

На территории потока рассеяния Урского хвостохранилища установлено активное концентрирование элементов (Cu, Zn, Se, Ba, Hg, Ag, Au) торфяным веществом. В снесенных отходах наблюдается корреляция элементов (Zn–Cu–Fe–Pb–Hg–Sb–Ag–Te–Se; Ba–Sr), которая наследуется исходным минеральным составом отходов – наличием пирита, алтаита, борнита, теннантита, халькопирита, теллурида Hg и Ag и др. В торфе корреляцию элементов также можно разбить на 2 группы (Zn–Cu–Fe–Pb–Hg –Sb–Ag–Te–Se; Ba–Sr), но она уже связана с переотложением элементов в виде вторичных минералов – пирит, барит, смесь гидроксидов железа, и сульфатов Cu и Zn, селенидов Hg, сульфидов Hg а также Zn с широким примесным рядом; самородного золота и йораргирита.

В поверхностных техногенных условиях рудообразующие элементы, накапливающиеся в потоке рассеяния, подчиняются логнормальному закону распределения, который считается одним из основных типов в геологии. Выявление закона распределения помогло реализовать адекватную оценку средних содержаний и корреляционных зависимостей, а одноmodalность свидетельствует о достаточно однородной степени накопления элементов в потоке рассеяния.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность к.г.-м.н. Б. Л. Щербову и к.г.-м.н. М. А. Густайтис за помощь в проведении экспедиционных работ.

Экспедиционные и геохимические работы выполнены в рамках государственного задания (проект № VIII.72.2.3(0330-2014-0016)) в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН». Также выполнение работы поддержано РФФИ № 15-05-05362, 15-35-21024 и 14-05-00668. Минералогические исследования поддержаны РНФ № 15-17-10011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sato, M. Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies / M. Sato // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – Vol. 56. – Iss. 8. – 1992. – P. 3133–3156.
2. Blowes, D. W. The Geochemistry of Acid Mine Drainage / D. W. Blowes, C. J. Ptacek, J. L. Jambor, C. G. Weisener // *Treatise on Geochemistry*, 2003. – Vol. 9. – P. 149–204.
3. Щербакова, И. Н. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) / И. Н. Щербакова, М. А. Густайтис, Е. В. Лазарева, А. А. Богущ // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2010. – Т. 18. – № 5. – С. 621–633
4. Abrosimova, N. Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu-Mo deposit / N. Abrosimova, O. Gaskova, A. Loshkareva, A. Edelev, S. Bortnikova // *Journal of Geochemical Exploration*, 2015. – Vol. 157. – P. 1–14.
5. Liao, J. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China / J. Liao, Z. Wen, X. Ru, J. Chen, H. Wu, Ch. We // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016. – Vol. 124. – P. 460–469.
6. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Минздрав России, Москва, 2003.
7. Blowes, D. W. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada / D. W. Blowes, J. L. Jambor // *Applied Geochemistry*, 1990. – Vol. 5. – P. 327–346.
8. Jambor, J. L. Mineralogy of sulfide rich tailings and their oxidation products / J. L. Jambor // *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waters* In J. L. Jambor and D. W. Blowes eds. Waterloo Ontario : Mineralogical Association of Canada, 1994. – Vol. 22. – P. 59–102.
9. Бортникова, С. Б. Геохимия и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа / С. Б. Бортникова, А. А. Айриянци, Г. П. Колонин, Е. В. Лазарева // *Геохимия*, 1996. – № 2. – С. 171–185.
10. Sidenko, N. V. Geochemical and mineralogical zoning of high-sulfide mine-waste at the Berikul mine-site, Kemerovo region, Russia / N. V. Sidenko, E. V. Lazareva, S. B. Bortnikova, A. D. Kireev, B. L. Sherriff // *Canadian Mineralogist*. – 2005. – Vol. 43. – Iss. 4. – P. 1141–1156.
11. Lazareva, E. V. Arsenic speciation in the tailings impoundment of a gold recovery plant in Siberia / E. V. Lazareva, V. G. Tsimbalist, O. V. Shuvaeva // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2002. – Vol. 2. – Iss. 3. – P. 263–268.
12. Дженис, Ю. А. Современное экологическое состояние водохранилища Карабашского горнопромышленного узла / Ю. А. Дженис, Д. В. Ульрих, С. Е. Денисов, Г. О. Жбанков // *Вода: химия и экология*, 2013. – № 6(60). – С. 104–106.
13. Беневольский, Б. И. Техногенные отходы цветных и благородных металлов в хвостохранилище Учалинского ГОКа – ценный сырьевой источник обеспечения предприятия / Б. И. Беневольский, А. И. Кривцов, А. В. Чадченко // *Руды и металлы*, 2007. – № 6. – С. 58–62.
14. Naumova, O. B. Nanoforms of secondary gold in the tailing wastes: placers of Is River, Russia / O. B. Naumova, V. A. Naumov, B. M. Osovetskiy, B. S. Lunyov, N. O. Kovin // *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2013. – Vol. 18. – Iss. 3. – P. 316–320.
15. Myagkaya, I. N. Gold in the sulfide waste-peat bog system as a behavior model in geological processes / I. N. Myagkaya, E. V. Lazareva, M. A. Gustaitis, S. B. Zayakina, E. V. Polyakova, S. M. Zhmodik // *Doklady Earth Sciences*, 2013. – Vol. 453. – Iss. 1. – P. 1132–1136.
16. Myagkaya, I. N. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow / I. N. Myagkaya, E. V. Lazareva, M. A. Gustaitis, S. M. Zhmodik // *Journal of Geochemical Exploration*, 2016. – Vol. 160. – P. 16–30.
17. Myagkaya, I. N. Gold and Silver in a System of Sulfide Tailings. Part 2: Re-precipitation on natural peat / I. N. Myagkaya, E. V. Lazareva, M. A. Gustaitis, S. M. Zhmo-

- dik // Journal of Geochemical Exploration, 2016. – Vol. 165. – P. 8–22.
18. Koivula, M. P. Sorption of Pb (II), Cr (III), Cu (II), As (III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers / M. P. Koivula, K. Kujala, H. Rönkkömäki, M. Mäkelä // Journal of Hazardous Materials, 2009. – Vol. 164. – Iss. 1. – P. 345–352.
19. Радомская, В. И. Взаимодействие торфа и его составляющих с ионами золота и палладия в водных растворах / В. И. Радомская, Л. М. Павлова, Л. П. Носкова, В. В. Иванов, А. В. Поселужная // Химия твердого топлива, 2015. – № 3. – С. 28–38.
20. Brown, P. A. Metal removal from wastewater using peat / P. A. Brown, S. A. Gill, S. J. Allen // Water Research, 2000. – Vol. 34. – Iss. 16. – P. 3907–3916.
21. Olenchenko, V. V. Vertical and lateral spreading of highly mineralized acid drainage solutions (Ur dump, Salair): Electrical resistivity tomography and hydrogeochemical data / V. V. Olenchenko, D. O. Kucher, S. B. Bortnikova, O. L. Gas'kova, A. V. Edelev, M. P. Gora // Russian Geology and Geophysics. – Vol. 57. – Iss. 4. – P. 617–628.
22. Дарьин, А. В. Методика выполнения измерений при определении элементного состава горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхронного излучения. МВИ 3-2006 / А. В. Дарьин. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2006.
23. Методика измерений МВИ НСАМ № 237-С. Определение золота в горных породах, рудах, продуктах их переработки, отходов минерального происхождения экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами. – Москва, 2011.
24. Бобров, В. А. Аномальные проявления цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья / В. А. Бобров, А. А. Богущ, Г. А. Леонова, В. А. Краснобаев, Г. Н. Аношин // ДАН. – 2011. – Т. 439. – № 6. – С. 784–788.
25. Dutrizac, J. E. Jarosites and their application in hydrometallurgy / J. E. Dutrizac, J. L. Jambor // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000. – Vol. 40. – Iss. 1. – P. 405–452.
26. Мягкая, И. Н. Перераспределение Au и Ag между отходами обогащения руд Ново-Урского месторождения и торфом в системе хвостохранилища / И. Н. Мягкая, Е. В. Лазарева, М. А. Густайтис, Б. Л. Щербов, С. М. Жмодик // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014. – № 3. – Ч. 2. – С. 123–127.
27. Тайсаев, Т. Т. Биогенная концентрация золота в ландшафтах золоторудных полей Гольцово-Уральской зоны / Т. Т. Тайсаев // ДАН СССР. – 1988. – Т. 301 – № 4. – С. 871–976.
28. Васильев, В. И. Новые данные о составе метациннабарита и ртутистого сфалерита с изоморфной примесью кадмия / В. И. Васильев // Геология и геофизика, 2011. – Т. 52. – № 7. – С. 896–905.
29. Smieja-Król, B. The role of authigenic sulfides in immobilization of potentially toxic metals in the Bagno Bory wetland, southern Poland / B. Smieja-Król, J. Janeczek, A. Bauerek, I. H. Thorseth // Environmental Science and Pollution Research, 2015. – Vol. 22. – Iss. 20. – P. 15495–15505.
30. Сергеев, Н. Б. Золото и серебро в зоне гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) / Н. Б. Сергеев, В. В. Зайков, И. П. Лапутина, О. В. Трофимов // Геология рудных месторождений, 1994. – Т. 36. – № 2. – С. 169–183.
31. Belogub, E. V. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals / E. V. Belogub, K. A. Novoselov, V. A. Yakovleva, B. Spiro // Ore Geology Reviews, 2008. – Vol. 33. – Iss.3. – P. 239–254.
32. Блинов, И. А. Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал) / И. А. Блинов // Литосфера, 2015. – Т. 1. – С. 65–74.

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева
СО РАН

Ирина Николаевна Мягкая: научный сотрудник института
геологии и минералогии, научный сотрудник национального
исследовательского Томского политехнического университета

E-mail: i_myagkaya@igm.nsc.ru, i_myagkaya@tpu.ru
Тел.: +7(383) 333-23-07

Багай-оол Юрьевич Сарыг-оол: младший научный сотрудник

E-mail: sarygbu@igm.nsc.ru; Тел.: +7(383) 333-23-07

Елена Владимировна Лазарева, старший научный сотрудник

E-mail: lazareva@igm.nsc.ru; Тел.: +7(383) 333-23-07

V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian
Branch of Russian Academy of Sciences

Myagkaya I. N., researcher Institute of Geology and Mineralogy,
researcher of National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: i_myagkaya@igm.nsc.ru, i_myagkaya@tpu.ru
Тел.: +7(383) 333-23-07

Saryg-ool B. Y., junior researcher

E-mail: sarygbu@igm.nsc.ru
Тел.: +7(383) 333-23-07

Lazareva E. V., senior researcher

E-mail: lazareva@igm.nsc.ru
Тел.: +7(383) 333-23-07