

УДК 550.4.02

DOI: 10.15372/KhUR2024566

EDN: EFWHAT

Экспериментальное моделирование гипергенных процессов на примере Балейского рудного поля

Е. С. ЭПОВА, Г. А. ЮРГЕНСОН, О. В. ЕРЕМИН

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Чита, Россия**E-mail: apikur1@ya.ru*

(Поступила 17.07.2023; после доработки 28.11.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

С целью выявления закономерностей между миграцией элементов в процессе гипергенного преобразования руд и пород и их минеральным составом исследованы пробы первичной малосульфидной золотокварцевой руды и окисленной вмещающей горной породы, содержащей до 10 мас. % сульфидов и 5 мас. % продуктов их окисления. В минералогических исследованиях использован метод оптической и электронной микроскопии с выявлением форм и размеров индивидов и агрегатов минералов, определением их химического состава. Установлено, что в окисленных вмещающих горных породах из главных химических элементов значительно больше железа, серы, алюминия, калия и фосфора по сравнению с их содержанием в первичной малосульфидной золотокварцевой руде, а содержание кремния и кальция ниже. Это обусловлено выносом серы и железа в околосильные горные породы с образованием, прежде всего, пирита и арсенопирита и наличием в них алюмосиликатов (полевых шпатов и слоистых силикатов). Это же относится к мышьяку и сурьме, содержание которых выше во вмещающих горных породах в сравнении с рудами. Доля извлечения литофильных элементов из первичных золотокварцевых руд значительно выше, чем из окисленных вмещающих пород. Халькофильные элементы, наоборот, интенсивнее переходят в раствор из вмещающих пород. Таким образом, комплекс элементов, извлеченных из рудных навесок, напрямую определяется их минеральным составом. Основным носителем золота является золото самородное и его теллуриды. Серебро связано с низкопробным золотом, сульфосолями меди и серебра, а также теллуридами.

Ключевые слова: первичные руды золота, окисленные вмещающие горные породы, минеральный состав руд, сернокислотное выщелачивание, миграция элементов, Балейское рудное поле, Забайкалье

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов преобразования отходов обогащения руд в хвостохранилищах и прогноз влияния их на экологическое состояние природной окружающей среды имеет решающее значение для принятия управленческих решений с целью улучшения экологического состояния горнопромышленных территорий [1]. Многолетний опыт изучения геосистем горнопромышленных территорий показал, что отходы обогащения руд месторождений золота от-

носятся к мышьяковому типу и характеризуются высокими концентрациями в них мышьяка для золотокварцевых формаций и мышьяка и сурьмы для малоглубинных золотосеребряных формаций [2]. Балейское рудное поле относится ко второй группе рудных формаций. Оно находится в одноименном административном районе Забайкальского края, в долине р. Унда в непосредственной близости от г. Балей, является частью Балейского рудного района Агинской зоны Монголо-Охотского рудного пояса и включает два крупных золотосеребряных месторожде-

ния – Балеysкое и Тасеевское, а также находящееся между ними Южное поле.

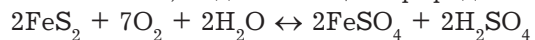
Геологическое строение рудного поля и месторождений хорошо изучены и описаны в известной монографии [3] и более поздних работах [4–6].

Оба месторождения отработаны не полностью. Оставшиеся запасы золота Тасеевского месторождения составляют 105 т, ресурсы золота Балеysкого оцениваются в 35 т.

Руды относятся к убогосульфидным [3]. Они сложены кварцем (до 95–98 %, реже 50–90 %), слоистыми силикатами (до 10 %), адуляром (0.01–10 %), сульфидами (пиритом, арсенопиритом, реже сфалеритом и галенитом, антимонитом) и сульфосолями (0.5–1.5 %, редко 3–5 %) [5]. Содержание самородного низкопробного золота составляет в среднем 14–20 г/т. В богатых частях жил его содержание достигает 346 кг/т.

Сульфосоли представлены тетраэдритом, миаргиритом, фрейбергитом, теннантитом, пираргиритом, бурнонитом, стефанитом, бертьеритом [3]. Кроме того, присутствуют теллуриды, среди которых преобладает гессит (Ag_2Te) [7], в незначительных количествах встречается петцит [8], установлены также ютенбогаардит, алтаит [7], колорадоит [9] и другие в количествах менее 0.01 %.

Протекание гипергенных процессов на сульфидных месторождениях является следствием окисления сульфидов при воздействии воды и свободного кислорода воздуха с образованием серной кислоты, подкисляющей природные воды:



Такие рудничные воды могут иметь $\text{pH} \leq 2$ и представляют собой агрессивные реагенты, еще более изменяющие геохимическую обстановку на месторождении [10–13]. Дальнейшее преобразование сульфидов под действием кислых рудничных вод приводит к извлечению некоторых элементов и их переводу в подвижную форму. Это способствует формированию ореола рассеяния и их включению во все компоненты ландшафта несмотря на то, что часть из них осаждается в минеральных комплексах зоны гипергенеза [14–20]. Определение комплекса элементов – потенциальных мигрантов – и возможного их включения в геохимические циклы придает актуальность и значимость данному исследованию. Впервые для рассмотренного объекта выполнены термодинамическое и экспериментальное моделирование гипергенных процессов и их сравнительный анализ.

Проведенные нами ранее эксперименты по сернокислотному выщелачиванию показали, что геохимическое преобразование руд и пород при-

водит к переходу большинства элементов в подвижное состояние [21–23]. Цель данного исследования – выявление закономерностей между минеральным составом руд и пород и миграцией элементов в процессе гипергенного преобразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Из рудных тел и вмещающих их пород Балеysкого рудного поля были отобраны две пробы: первичной малосульфидной золотокварцевой руды и окисленной вмещающей горной породы. Последняя представлена аргиллизитами и пропилитами по песчаникам, гравелитам и конгломератам, а также содержит до 10 % сульфидов и 5 % продуктов их окисления, самородное золото в теллуридах, а также серебро, связанное с теллуридами, сульфосолями и галенитом. Эти минералы являются источниками элементов, переходящих в раствор в процессе эксперимента. После дробления образцов была отобрана фракция 0.5–1 мм.

Методы исследования

Навески промывали дистиллированной водой от рудной пыли, высушивали в сушильном шкафу при температуре 45 °С. Затем по 40 г руды помещали в шприцы 20 мл. На выходе для фильтрации мелких частиц добавлен фильтр “красная лента”. Выщелачивание производилось раствором серной кислоты (pH 2). Для его подачи использовали перистальтический насос типа РР1-05 (Польша), скорость протекания раствора через навеску 3 мл/мин. Кислотность исходного (pH 2) и профильтрованного сернокислотного раствора определяли потенциометрическим методом с использованием pH-метра “Анион-7000” (Россия) с комбинированным pH-электродом марки ЭСР10601/4. Фильтрат отбирался по 40 мл.

Золото в твердых пробах определяли пробирным анализом, концентрации остальных элементов в пробах руд, пород и профильтрованных растворов устанавливали методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ИСП-МС) в аккредитованной лаборатории АО “СЖС Восток Лимитед” (Чита). Все оксиды силикатной группы определены по схеме ICP95A, а в форме элементов – ICP40B.

Исследования минерального состава проб выполнены в шлифах и аншлифах с помощью оптического поляризационного микроскопа АХЮ

ScopeAI (Carl Zeiss, Германия) и электронно-зондовым методом на растровом электронном микроскопе LEO 1430 VP (Carl Zeiss, Германия). Использовано более 100 точек измерения состава минералов и их ассоциаций.

На основе данных химического состава рудоносных пород Балейского месторождения проведено физико-химическое моделирование процессов их окисления при температуре 25 °С и атмосферном давлении в программном комплексе “Селектор”, основанном на минимизации энергий Гиббса многокомпонентных многофазных систем [24]. Расчет термодинамических равновесий в системах “твердые фазы – водный раствор – газовая фаза” выполнялся исходя из начального состояния 100 г породы и 1 л воды ($T/J = 1 : 10$) при переменном содержании кислорода в системе. Термодинамические характеристики веществ и минералов, растворимых водных форм взяты из справочников [25, 26] и оценены расчетными методами [27–31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате сравнительного изучения первичных руд и окисленных вмещающих горных пород определен их химический состав (табл. 1–3).

Анализ данных (см. табл. 1) показывает, что в окисленных вмещающих горных породах из главных химических элементов значительно больше железа, серы, алюминия, калия и фосфора по сравнению с их содержанием в первичной мало-сульфидной золотокварцевой руде, а содержание кремния и кальция ниже. Это обусловлено выносом серы и железа в околосильные горные породы с образованием прежде всего пирита и арсенопирита и наличием в них алюмосиликатов (полевых шпатов и слоистых силикатов).

Особенностью окисленных вмещающих околорудных горных пород является многократное превышение средних содержаний в земной коре (использованы средние содержания в земной коре по [32]) мышьяка (в 65 раз в первичной руде и в 918 раз в окисленных вмещающих горных породах) и сурьмы (в 4460 раз в руде и 24600 раз в окисленных вмещающих горных породах) (табл. 2). При этом подвижность этих элементов в гидротермальном процессе весьма значительна, что приводит к образованию широких ореолов рассеяния [5].

Содержание висмута превышает среднее содержание в земной коре (0.52 м. д. в золотоносных жилах и 0.32 м. д. в окисленных вмещающих горных породах) не столь значительно. Для малоглубинных месторождений характерно не-

ТАБЛИЦА 1

Содержание основных химических элементов в пробах, использованных для исследования

Материал	Элемент и его содержание, мас. %									
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Mn	K	Na	P	S
Первичная руда	45.11	0.95	0.48	0.48	0.10	0.0088	0.24	0.06	<0.005	0.47
Окисленная вмещающая порода	33.26	1.52	12.4	0.11	0.07	0.0079	0.46	0.02	0.045	9.33

ТАБЛИЦА 2

Содержание халькофильных элементов в пробах, использованных для исследования

Материал	Элемент и его содержание, м. д.									
	Ag	Cu	Co	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Sb	Bi
Первичная руда	53.3	39.6	12.4	6.0	16.5	34	0.20	110	2230	0.52
Окисленная вмещающая порода	1.5	15.6	33.3	17.6	27.3	271	0.77	1560	12300	0.32

ТАБЛИЦА 3

Содержание золота и прочих примесных элементов в пробах, использованных для исследования

Материал	Элемент и его содержание, м. д.								
	Au	Te	Se	Tl	U	Th	Li	Cs	Rb
Первичная руда	28	1.61	<0.2	0.22	0.6	0.7	176	6.54	13.8
Окисленная вмещающая порода	2.48	0.13	11.8	2.97	2.9	3.5	183	18.0	80.4

ТАБЛИЦА 4

Статистические данные о примесях Zn, Cd, Tl, U в сравнении с содержаниями Au и Ag

Материал	Статистическая характеристика	Элемент и его содержание, м. д.					
		Au	Ag	Zn/кк	Cd/кк	Tl/кк	U/кк
Первичная руда	n	12	16	16	16	16	16
	x_1	21.07	12.17	32/0.46	0.07/0.35	1.19/2.6	0.9/0.3
	σ	41.72	21.64	29	0.06	1.9	0.7
	σ/x	1.98	1.78	0.91	0.86	1.6	0.78
Окисленная вмещающая горная порода	n	20	23	22	22	22	22
	x_2	2.59	0.46	82/1.2	0.21/1.05	3.05/6.8	2.1/0.8
	σ	2.66	0.76	78	0.32	3.8	1.4
	σ/x	1.03	1.65	0.95	1.52	1.24	0.67
Соотношение средних	x_1/x_2	8.13	26.46	2.56	3	2.56	2.33

Примечание. n – число проб; x_1 – среднее арифметическое в первичной руде; x_2 – среднее арифметическое в окисленной вмещающей горной породе; σ – среднеквадратичное отклонение; σ/x – отличие от среднего; кк – коэффициент концентрации.

высокое содержание висмута. Эта особенность проявляется в редкости обнаружения висмут-содержащих минералов, в то время как минералы мышьяка и сурьмы весьма распространены. Из минералов висмута установлены яскульскийит ($\text{Cu}_x\text{Pb}_{2-x}(\text{Sb,Bi})_{2-x}\text{S}_5$) и арамайит ($\text{Ag}(\text{Sb,Bi})\text{S}_2$).

В первичной руде методом электронной микроскопии обнаружены теллуриды: серебра – гессит (Ag_2Te), эмпрессит (AgTe), штютцит ($\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$); серебра и золота – сильванит ($(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$), петцит (Ag_3AuTe_2), калаверит (AuTe_2); свинца – алтаит (PbTe) и висмута – пильзенит (Bi_4Te_3). В блеклых рудах этих месторождений выявлено до 0.015 мас. % Te [3].

Установлено, что в золотоносных жилах содержание теллура составляет более 1.5 г/т, что более чем в 200 раз превышает среднее содержание в земной коре. В окисленных вмещающих горных породах среднее содержание этого элемента в 12 раз меньше, чем в руде. Содержание селена в руде незначительно, в то время как во вмещающих породах – в 90 раз больше по сравнению с теллуrom и превышает кларк земной коры более чем в 200 раз (см. табл. 3). В табл. 1 приведены данные по содержанию серы, которую нередко эти элементы замещают, обладая близкими с ней кристаллохимическими свойствами. В отличие от теллура и селена, ее среднее содержание во вмещающих горных породах почти в 20 раз превышает таковое в руде [3]. Это свидетельствует о том, что сера значительно более подвижна в процессе формирования рудных тел и с ней связаны относительно широкие зоны окolorудной пиритизации. Это же относится и к мышьяку и сурьме,

содержание которых выше во вмещающих горных породах в сравнении с рудами (см. табл. 2). Одним из геохимически важных редких химических элементов является таллий. Первые данные о его содержании для первичных руд и вмещающих горных пород даны в табл. 4.

Из всех представленных в табл. 4 химических элементов лишь золото, серебро и таллий образуют сверхкларковые концентрации. При этом наибольшее содержание таллия характерно для окисленных вмещающих горных пород, что может быть обусловлено его включением в сфалерит в виде примеси (табл. 5). Самостоятельный минерал таллия, несмотря на большое число (69) изученных электронно-зондовым методом аншлифов, не обнаружен.

Таким образом, первичные руды характеризуются превышением содержания (над средним содержанием в земной коре [32]) помимо Au следующих элементов: литофильных – Li, W, Cs, Cr; халькофильных – S, Cd, Ag, Te, As, Bi, Sb. В окисленных вмещающих горных породах кроме Ag, Li, Cs, Cr, Te, As, Sb, Bi, также наблюдается превышение концентраций Co, Mo, Hg, Pb, Cd, Zn, Sn, Fe, Tl, Se, U, Lu над кларком. Особое внимание уделено пириту и арсенопириту как основным носителям серы и мышьяка. Оказалось, что наряду с арсенопиритом часть мышьяка связана с пиритом, содержащим 0.72–4.78 мас. % As. На рис. 1 представлен зональный сферический сросток пирита.

Зональность в этом агрегате определяется распределением мышьяка. Самый периферический слой, сложенный фрагментами пентагондодекаэдрических кристаллов пирита (3), содержит

ТАБЛИЦА 5

Минералы и элементы-примеси Балейского рудного поля (составлено с использованием [33, 34])

Класс	Название	Формула	Примеси
Карбонаты	Кальцит	CaCO_3	Mn, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, Mg, Cu, Al, Ni, V, Cr, Mo
	Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Fe, Mn, Co, Pb, Zn
	Сидерит	FeCO_3	Mn, Mg, Ca, Zn, Co
	Анкерит	$\text{CaFe}^{2+}(\text{CO}_3)_2$	Ce, La, Y и лантаноиды
Сульфиды	Пирит	FeS_2	Co, Ni, As, Cu, Au, Se
	Арсенопирит	FeAsS	Co, Ni
	Сфалерит	ZnS	Fe, Mn, Cd, Hg, In, Tl, Ga, Ge, Sb, Sn, Pb, Ag
	Галенит	PbS	Ag, Cd, Se, Cu, Fe, Bi
Сульфосоли	Антимонит	Sb_2S_3	Bi, Se
	Тетраэдрит	$(\text{Cu,Fe,Zn})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$	Ag, Hg, Co, Ni, Pb, As, Bi, Te, Se
	Миаргирит	AgSbS_2	Fe, As
	Фрейбергит	$(\text{Ag,Cu,Fe})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$	Zn, Hg, Bi
	Теннантит	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Ag, Fe, Zn, Pb, Sb, Bi
	Пираргирит	Ag_3SbS_3	As
	Бурнонит	PbCuSbS_3	As, Ag, Fe, Zn, Mn, Ni
	Стефанит	Ag_5SbS_4	Cu, Fe, As
	Бергтерит	FeSb_2S_4	Mn, Cu, Pb, Ag
	Андорит	$\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$	Cu, Zn, Fe
	Арамайоит	$\text{Ag}(\text{Sb,Bi})\text{S}_2$	Cu, Fe
Теллуриды	Гессит	Ag_2Te	Au, Pb
	Петцит	Ag_3AuTe_2	Hg, Cu
	Ютенбогаардтит	Ag_3AuS_2	Cu, Se, Te
	Эмпрессит	AgTe	Pb, Cu, Fe, S
	Сильванит	$(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$	Sb, Pb, Cu, Ni
	Алтаит	PbTe	Ag, Au, Cu, Fe, Se, S
	Пильзенит	Bi_4Te_3	Ag, Pb, Fe, S

2.16 мас. % мышьяка, внутренняя часть пиритового сростка (2) – менее 0.01 мас. % мышьяка. Здесь мышьяк находится в арсенопирите (4) в виде светлых точек в массе пирита (см. рис. 1).

Кроме того, носителями части мышьяка являются сульфосоли меди, свинца и серебра. Основная масса теллура связана с наиболее распространенным среди всех теллуридов Балейского рудного поля гесситом. Основным носителем золота является золото самородное и его теллуриды. Серебро связано с низкопробным золотом, сульфосолями меди и серебра, теллуридами. Уран связан с уранинитом, монацитом, рабдофаном. Марганец связан с карбонатами и гидроксидами марганца и железа. Магний и стронций находится в составе карбонатов (см. табл. 5).

В слоях, обогащенных золотом, гессит находится с последним в тесных сростаниях, ассоциируя с миаргиритом, тетраэдритом и пиритом в кварце (рис. 2 и 3), также в них отмечается андорит.

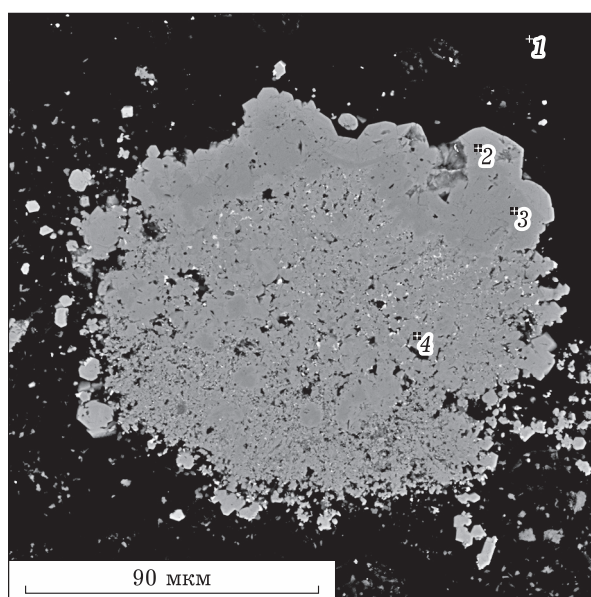


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок. Зональный сферолит пирит- (2, 3) арсенопиритового (4) состава в халцедоновидном кварце (1).

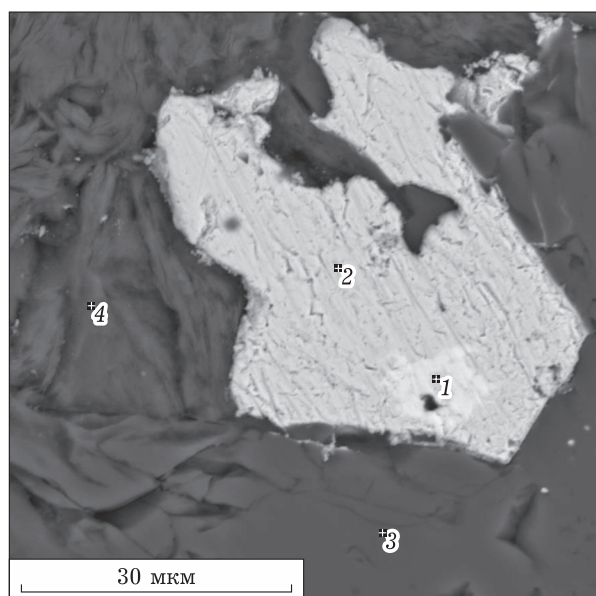


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок. Гессит (2) в ассоциации с сиванитом (1) и адуляром (4) в кварце (3). Образец 37/14а. Северный карьер, Балейское месторождение.

Физико-химическое моделирование процессов окисления руд Балейского рудного поля проведено на основе данных химического состава руд (см. табл. 1–3). Результаты расчетов представлены в табл. 6.

Количество кислорода в системе определяет величины электродных потенциалов (Eh) рав-

новесных водных растворов. Сопряженные с растворами твердые фазы показывают поведение элементов на окислительно-восстановительных геохимических барьерах.

По равновесным фазовым составам модельной системы можно выделить четыре стадии:

1. Недостаток кислорода в системе приводит к отрицательным величинам Eh растворов, от -0.6 до 0 В, что характеризуется восстановительной обстановкой. Золото и серебро присутствуют в фазах антимонидов, селенидов и теллуридов. Уран(IV) при этом входит в состав уранинита и коффинита.

2. Переходный этап от восстановительной к окислительной обстановке, $Eh \pm 0$ В. Золото присутствует в самородной форме, серебро трансформируется в фазу наумонита (Ag_2Se), сурьма – в кислородсодержащие фазы, уран – в соединения уранила.

3. Окислительная обстановка, Eh от 0 до 0.4 В. Золото и серебро присутствуют в самородном виде. Теллур переходит в фазы теллуратов. Селен представлен селенитом уранила.

4. Жесткая окислительная обстановка, избыток кислорода в системе, $Eh > 0.4$ В. Золото и серебро находятся в растворах в формах $Au(OH)_5^{2-}$, $Ag(OH)^{2+}$. Кремний также полностью растворяется и присутствует в форме SiO_4^{4-} .

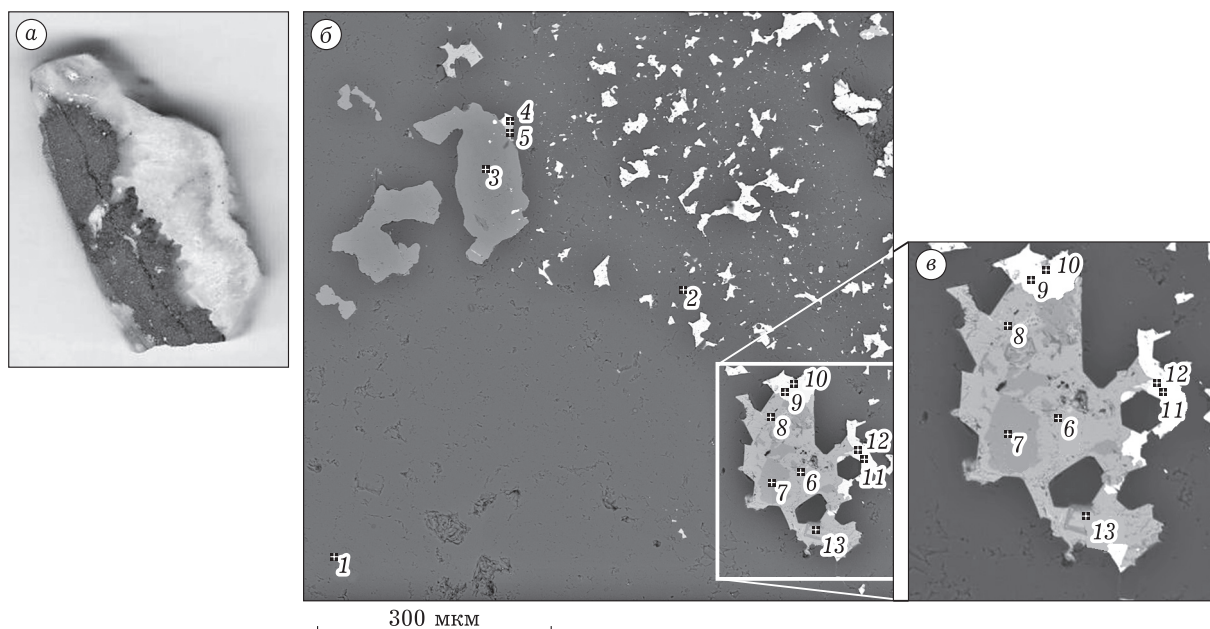


Рис. 3. Фрагмент жилы размером 1.2×2.5 см, содержащий до 15 мас. % золота (а) и его части (б и в) под электронным микроскопом, где петцит (12) находится в тесной ассоциации с золотом (4, 9, 11), составляющим основную массу рудного вещества (белые неправильной формы выделения), миаргиритом (5, 6, 10, 13), робинсонитом (8) и тетраэдритом (7), крупными выделениями пирита (3) в кварце (1, 2). Образец В_121_v. Тасеевское месторождение.

ТАБЛИЦА 6

Равновесные твердые фазы и электродные потенциалы (Eh) сопряженных водных растворов при 25 °С

Стадия	Eh, В	Минералы и соединения, равновесные с водным раствором
1	от -0.6 до 0	Кварц (SiO_2), ксонотлит ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$), селадонит ($\text{CaMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), амфибол ($\text{K}_2\text{CaMg}_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), сфен (CaTiSiO_5). Алюминит ($\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), прайзингерит ($\text{Bi}_3\text{O}(\text{OH})(\text{AsO}_4)_2$). Ауростибит (AuSb_2), дискразит (Ag_3Sb), клаусталит (PbSe), лафамит (As_2Se_3), сурьма самородная (Sb), гессит (Ag_2Te). Уранинит (UO_2), коффинит (USiO_4).
2	± 0	Кварц, селадонит, иллиты (K,Fe,Al), рутил (TiO_2). Алюминит, прайзингерит, карбонаты ($\text{Ca}(\text{Pb,Fe,Mn})\text{CO}_3$). Золото самородное (Au), лафамит, науманнит (Ag_2Se), гессит. Трипугит (FeSbO_4), брандхольцит ($\text{MgSb}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$). Гримзелит ($\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), тристрамит ($\text{Ca}_{0.54}\text{U}_{0.29}\text{Fe}_{0.17}(\text{PO}_4)_{0.79}(\text{SO}_4)_{0.12}(\text{CO}_3)_{0.07}(\text{H}_2\text{O})_{1.77}$), ураномолибдат лития ($\text{Li}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$), хейвеит ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2\text{Si}_3\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
3	от 0 до 0.4	Кварц, селадонит, иллиты, рутил. Алюминит, прайзингерит, кальцит. Золото самородное (Au), серебро самородное (Ag). Брумадоит ($\text{Cu}_3(\text{Te}^{6+}\text{O}_4)(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), дженсенит ($\text{Cu}_3\text{Te}^{6+}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), франкхоторнит ($\text{Cu}_2\text{Te}^{6+}\text{O}_4(\text{OH})_2$), куцтикит ($\text{Fe}^{3+}_2\text{Te}^{6+}\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Трипугит, брандхольцит, ромеит ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Гримзелит, тристрамит, $\text{Li}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$, хейвеит, ларисаит ($\text{NaH}_3\text{O}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2$).
4	>0.4	Гетит (FeOOH), пиролюзит (MnO_2). Алюмокалиевые квасцы ($\text{KAl}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_3$). Прайзингерит, трипугит, ромеит, чеховичит ($\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$). Гримзелит, тристрамит, $\text{Li}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$, вапникит (Ca_2CaUO_6), ларисаит, студтит ($\text{UO}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$).

Последняя стадия была описана в ранее рассчитанной модели для золоторудных пород Новоширокинского месторождения [35].

Результаты моделирования показывают, что многие первичные минералы серебра и золота, диагностированные в рудах Балейского рудного поля (см. табл. 5), не появляются при равновесных расчетах. Это связано с отсутствием термодинамических данных для многих из них, и, как следствие, они не учитывались в моделях. Вторичные минералы селена, теллура, сурьмы, висмута и урана, вероятнее всего, не обнаружены в зоне окисления месторождения ввиду их незначительных количеств. Тем не менее, результаты проведенных экспериментов по выщелачиванию показали возможность их потенциальной миграции и образования окисленных фаз в зонах аэрации.

Элементы, превышающие кларк земной коры, в пробах образуют либо самостоятельные минералы, либо присутствуют в них в виде примесей (см. табл. 5). Повышенные концентрации лития и цезия могут быть обусловлены изоморфным замещением натрия или калия в алюмосиликатах, например в адуляре, поскольку обладают сходными геохимическими свойствами.

В результате взаимодействия навески руды с сернокислотным раствором из руд и вмещающих пород извлекаются: основные породообразующие элементы – Al, Ca, K, Mg, Mn, P (при этом в кратно больших концентрациях – из малосульфидных руд); элементы сульфидов и сульфатов – Fe, Pb, Cd, Cu, As, Sb, а также Sr, Y, U. Из малосульфидных руд помимо прочего извлекаются Ni и Te. Извлечение Te обусловлено минеральным составом руд, в частности разнообразием теллуридов (см. табл. 5). Судя по динамике извлечения, концентрация элементов закономерно возрастает в первых порциях фильтрата, затем постепенно снижаясь с выходом на “плато” (рис. 4, 5). При этом величина pH профильтрованных растворов изменяется схожим образом: в первых порциях много серной кислоты уходит на реакцию с поверхностью минеральных зерен, увеличивая значение pH до 4 и затем возвращаясь близко к своим исходным значениям (pH 2.1–2.3).

Расчет динамики извлечения элементов также показал, что большинство литофильных элементов в существенной доле переходят в подвижное состояние из малосульфидных руд (см. рис. 4). К примеру, Li из окисленных руд извле-

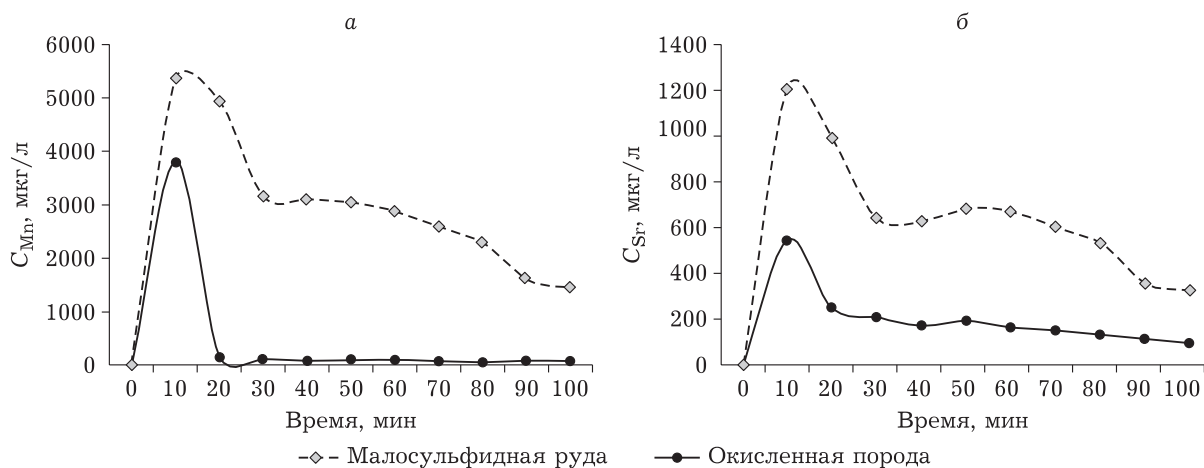


Рис. 4. Динамика извлечения Mn (a) и Sr (b) из руд и пород Балейского рудного поля. С – концентрация элемента.

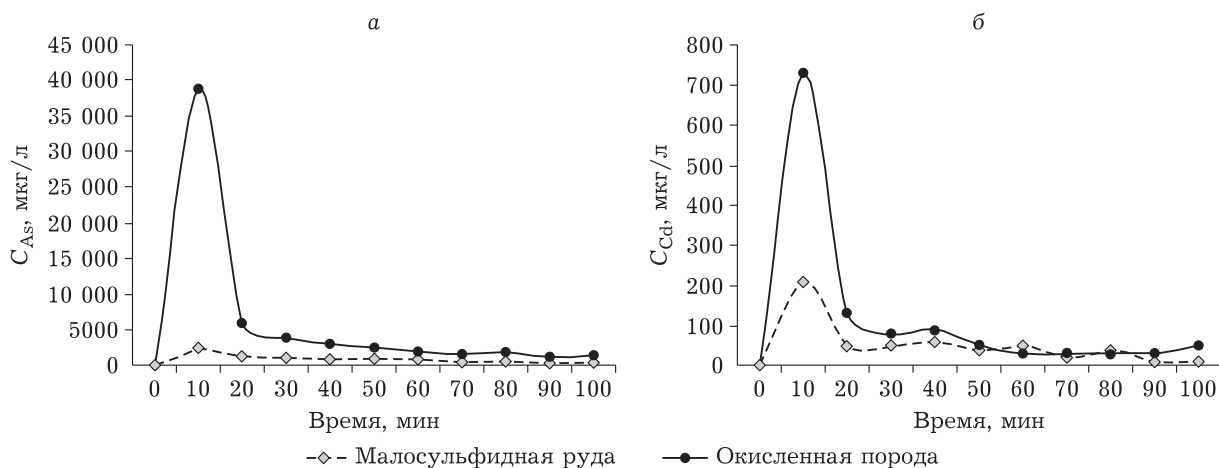


Рис. 5. Динамика извлечения As (a) и Cd (b) из руд и пород Балейского рудного поля. С – концентрация элемента.

кается только на 3.2 %, в то время как из первичных малотекhnидных – на 7.4 %; W – на 10.1 и 49.5 %; U – на 6.9 и 16.7 %; Sr – на 10.4 и 26 % соответственно. Причем это не определяется высокими исходными концентрациями, так как содержание этих элементов в окисленных породах кратно выше, за исключением Sr (62.5 мг/кг – в малотекhnидных и 30.8 мг/кг – в окисленных породах).

Халькофильные элементы в большем процентном соотношении извлекаются из окисленных вмещающих пород (см. рис. 5), что определяется наличием легкорастворимой сульфатной формы, а также их более высокими исходными концентрациями. Так, например, извлечение As из малотекhnидных первичных руд составляет всего 19 %, в то время как из окисленной породы – 74 %; Cd – 25.7 и 59.6 %; Sn – 74 и 79.9 % соответственно. Из литофильных элементов только Y из окисленных пород извлекается на 70 %, а из малотекhnидных – на 41 %, что может быть вызвано незначительными концентрациями Y в золотосодержащих кварцевых рудах в целом – 1.7 мг/кг против 10.6 мг/кг – в окисленных породах.

а из малотекhnидных – на 41 %, что может быть вызвано незначительными концентрациями Y в золотосодержащих кварцевых рудах в целом – 1.7 мг/кг против 10.6 мг/кг – в окисленных породах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы пробы первичной золото-кварцевой руды и окисленной вмещающей горной породы Балейского рудного поля. Установлено, что доля извлечения литофильных элементов из золото-кварцевых первичных руд значительно выше, чем из окисленных вмещающих пород. В то время как халькофильные элементы, наоборот, интенсивнее переходят в раствор из вмещающих пород. Такое различие, скорее всего, определяется не столько содержанием этих элементов в исходных рудных навесках, сколько их минеральным составом.

Химический анализ исходных золотокварцевых руд и окисленных околорудных пород показал, что сера значительно более подвижна в процессе формирования рудных тел и с ней связаны относительно широкие зоны околорудной пиритизации, что также определяет более высокие содержания халькофильных элементов (Zn, Pb, Cd и т. п.) во вмещающих породах и значительные доли их извлечения в фильтрат. Это же относится к мышьяку и сурьме, содержания которых выше во вмещающих горных породах по сравнению с рудами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (проект № FUFР-2021-0005).

Авторы выражают благодарность Е. А. Хромовой и С. В. Канакину, сотрудникам Геологического института СО РАН (Улан-Удэ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Tabelin C. B., Park I., Phengsaart T., Jeon S., Villacorte-Tabelin M., Alonzo D., Yoo K., Ito M., Hiroyoshi N. Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: a review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues // *Resour. Conserv. Recycl.* 2021. Vol. 170. Art. 105610.
- 2 Юргенсон Г. А. Ландшафтно-геохимические и геоэтические проблемы исторических горнопромышленных территорий на примере Забайкалья // *Горный журн.* 2020. № 5. С. 81–86.
- 3 Бале́йское рудное поле (геология, минералогия, вопросы генезиса). М., 1984. 270 с.
- 4 Спиридонов А. М., Зорина Л. Д., Китаев Н. А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. Новосибирск: Гео, 2006. 291 с.
- 5 Юргенсон Г. А., Грабеклис Р. В. Бале́йское рудное поле // *Месторождения Забайкалья* / под ред. Н. А. Лаверова. Т. 1, кн. 2. М.: Геоинформмарк, 1995. С. 19–32.
- 6 Юргенсон Г. А. Типоморфизм и прогноз золотосеребряного оруденения: монография. Чита: Забайкальский гос. ун-т, 2014. 170 с.
- 7 Юргенсон Г. А. Новые данные о гессите Бале́йского рудного поля в Восточном Забайкалье (Россия) // *Вестн. Забайкальского гос. ун-та.* 2022. Т. 28, № 10. С. 38–52.
- 8 Юргенсон Г. А. Новые данные о петците Бале́йского рудного поля в Восточном Забайкалье // *Вестн. Забайкальского гос. ун-та.* 2023. Т. 29, № 2. С. 24–35.
- 9 Юргенсон Г. А. Теллуриды в золото-серебряных рудах Бале́йского рудного поля (Восточное Забайкалье) // *Современные направления развития геохимии: материалы Всерос. конф. (с участием зарубежных ученых), посвящ. 65-летию Ин-та геохимии им. А. П. Виноградова и 105-летию со дня рождения акад. Л. В. Таусона, Иркутск, 21–25 нояб. 2022 г.* Т. 2. Иркутск, 2022. С. 243–245.
- 10 Nordstrom D. K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // *Acid Sulfate Weathering* / A. Kittrick, D. S. Fanning, L. R. Hossner (Eds). Madison: Soil Science Society of America, 1982. P. 37–56.
- 11 González-Toril E., Aguilera A., Rodriguez N., Fernández-Remolar D., Gómez F., Diaz E., García-Moyano A., Sanz J. L., Amils R. Microbial ecology of Río Tinto, a natural extreme acidic environment of biohydrometallurgical interest // *Hydrometallurgy*. Vol. 104, No. 3–4. 2010. P. 329–333.
- 12 Barbero L., Gázquez M. J., Bolívar J. P., Casas-Ruiz M., Hierro A., Baskaran M., Ketterer M. E. Mobility of Po and U-isotopes under acid mine drainage conditions: an experimental approach with samples from Río Tinto area (SW Spain) // *J. Environ. Radioact.* 2014. Vol. 138. P. 384–389.
- 13 Zwahlen C., Rehn A., Aiglsperger T., Dold B. Geochemical and mineralogical aspects of acid mine drainage associated with 100 years of coal mining in the arctic, Svalbard (78° N) // *J. Geochem. Explor.* 2023. Vol. 252. Art. 107266.
- 14 Guerrero J. L., Suárez-Vaz N., Paz-Gómez D. C., Pérez-Moreno S. M., Bolívar J. P. Spatiotemporal evolution of U and Th isotopes in a mine effluent highly polluted by Acid Mine Drainage (AMD) // *J. Hazard. Mater.* 2023. Vol. 447. Art. 130782.
- 15 Hajhashemi S., Rajabpoor S., Schat H. Acid mine drainage (AMD) endangers pomegranate trees nearby a copper mine // *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 889. Art. 164269.
- 16 Thomas G., Sheridan C., Holm P. E. Arsenic contamination and rare earth element composition of acid mine drainage impacted soils from South Africa // *Miner. Eng.* 2023. Vol. 203. Art. 108288.
- 17 Zhou Z., Wen H., Zhu C., Bao B., Luo C., Zhang Y. Effects of lithology and acid mine drainage on Cd concentration and isotope distribution in a large riverine system, Guangxi Province, South China // *Chem. Geol.* 2023. Vol. 634. Art. 121571.
- 18 Huang Q., Liu Z., Guo Y., Li B., Yang Z., Liu X., Ni J., Li X., Zhang X., Zhou N., Yin H., Jiang C., Hao L. Coal-source acid mine drainage reduced the soil multidrug-dominated antibiotic resistome but increased the heavy metal(loid) resistome and energy production-related metabolism // *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 873. Art. 162330.
- 19 Kuang X., Peng L., Chen S., Peng C., Song H. Immobilization of metal(loid)s from acid mine drainage by biological soil crusts through biomineralization // *J. Hazard. Mater.* 2023. Vol. 443, Pt. B. Art. 130314.
- 20 Pan Y., Ye H., Yang Y., Yang C., Li X., Ma T., Dang Z., Lu G. Transport and fate of Cu and Cd in contaminated paddy soil under acid mine drainage // *J. Environ. Manage.* 2023. Vol. 334. Art. 117517.
- 21 Птицын А. Б., Маркович Т. И., Павлюкова В. А., Эпова Е. С. Роль атмосферных выпадений в процессах криогенеза в зонах окисления сульфидных месторождений // *Вестн. Северо-Восточного науч. центра ДВО РАН.* 2005. № 1. С. 33–35.
- 22 Эпова Е. С. Криогеохимия зоны окисления сульфидного месторождения Удокан (Восточное Забайкалье) // *Соврем. проблемы науки и образования.* 2013. № 5. Ст. 553.
- 23 Эпова Е. С., Юргенсон Г. А., Еремин О. В. Экспериментальное моделирование процессов выщелачивания руд месторождения Любовь (Забайкалье) // *Докл. Акад. наук.* 2019. Т. 486, № 4. С. 469–474.
- 24 Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
- 25 Grenthe I., Gaona X., Plyasunov A. V., Rao L., Runde W. H., Grambow B., Konings R. J. M., Smith A. L., Moore E. E. Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Paris: OECD, 2020. 1505 p. (Chemical Thermodynamics; Vol. 14).

- 26 Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *Journal of the National Chemical Laboratory for Industry*. 1988. Vol. 83. P. 27–121.
- 27 Mostafa A. T. M. G., Eakman J. M., Yarbo S. L. Prediction of standart heats and Gibbs free energies of formation of solid inorganic salts from group contributions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. Vol. 34. P. 4577–4582.
- 28 Chen F., Ewing R. C., Clark S. B. The Gibbs free energies and enthalpies of formation of U^{6+} phases: an empirical method of prediction // *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 650–664.
- 29 Ерёмин О. В., Юргенсон Г. А., Солодухина М. А., Эпова Е. С. Гипергенные минералы сурьмы и висмута: метод оценки их стандартных потенциалов Гиббса // *Минералогия техногенеза*. 2018. № 19. С. 103–131.
- 30 Ерёмин О. В., Русаль О. С., Солодухина М. А., Эпова Е. С. Метод расчета стандартных потенциалов Гиббса минералов класса ураноарсенатов // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94, № 4. С. 500–509.
- 31 Ерёмин О. В., Эпова Е. С. Моделирование поведения урана в силикатных растворах зоны гипергенеза // *Современные направления развития геохимии: материалы Всерос. конф. (с участием зарубежных ученых), посвящ. 65-летию Ин-та геохимии им. А. П. Виноградова и 105-летию со дня рождения акад. Л. В. Тausона*. Т. 1. Иркутск, 2022. С. 180–182.
- 32 Ярошевский А. А. Распространенность химических элементов в земной коре // *Геохимия*. 2006. № 1. С. 54–62.
- 33 WWW-МИНКРИСТ [сайт] : кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. URL: <http://mincryst.iem.ac.ru/rus/index.php> (дата обращения: 07.07.2023).
- 34 Проект EUROMIN [сайт]. URL: <https://euromin.w3sites.net> (дата обращения: 07.07.2023).
- 35 Ерёмин О. В., Юргенсон Г. А., Эпова Е. С. Термодинамическая модель окисления сульфидных руд месторождения Новоширокинское (Восточное Забайкалье) // *Геосфер. исслед.* 2018. № 3. С. 43–50.