

СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОЙ СИСТЕМЕ БАРУН-НАРЫНСКОГО ХРАНИЛИЩА ОТХОДОВ ОБОГАТИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЖИДИНСКОГО ВОЛЬФРАМО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА

Г.А. Юргенсон^{1,2}, О.К. Смирнова³, Е.Б. Меркулов⁴

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия, inrec.sbras@mail.ru

²Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет, Чита, Россия, yurgga@mail.ru

³Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, meta@gin.bscnet.ru

⁴Дальневосточный институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия, merkulov@ich.dvo.ru

MODERN MINERAL FORMATION IN THE NATURAL-TECNOGENESIS SYSTEM ON THE BARUN-NARYNSKOE DEPOSITORY OF REJECTIONS MINING INDUSTRY FROM THE DZHIDINSKI TUNGSTEN- MOLYBDENUM INTEGRATED INDUSTRIAL PLANT

G.A. Yurgenson^{1,2}, O.K.Smirnova³, E.B.Merkulov⁴

¹Institute of Natural Resources, Ecology and Criology SB RAS, Chita, Russia, inrec.sbras@mail.ru

²Zabaikalsky state humanitarian-pedagogical university, Chita, Russia, yurgga@mail.ru

³Geological institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia, meta@gin.bscnet.ru

⁴Far Eastern institute of Chemical FAB RAS, merkulov@ich.dvo.ru

This article deals with the problem of modern mineral formation. It is connected with man-caused processes. Plants of mineral resource industry produce waste products changing natural environment.

Проблема современного минералообразования, связанного с геотехногенными процессами, протекающими в техногенных массивах, сложенных продуктами функционирования горнодобывающих предприятий, является актуальной как с позиций познания закономерностей миграции химических элементов и минералообразования, так и геотехногенного рудообразования и форм нахождения полезных компонентов в геотехногенных рудах. Кроме того, современное минералообразование из водотоков, дренирующих хвостохранилища, может быть индикатором самоочищения их на геохимических барьерах [2, 3].

Одним из примеров таких хвостохранилищ является Барун-Нарынское, образованное Джидинским вольфрам-молибденовым комбинатом, производившим с 30-х годов прошлого века молибденитовый и гюбнеритовый концентраты, законсервированным в 1997 г из-за отсутствия спроса на вольфрам вследствие разрушения ВПК страны во время перестройки. В результате деятельности комбината накоплено более 40 млн.т отходов обогатительного передела молибденитовых и сульфидно-гюбнеритовых руд. Большая часть их сосредоточена в Барун-Нарынском хво-

стохранилище. Оно формировалось намывным способом. Техногенные пески этого хвостохранилища дренируются одноименным ручьем, впадающим в р. Модонкуль – правый приток р. Джиды, притока р. Селенга, питающей оз. Байкал (рис. 1).

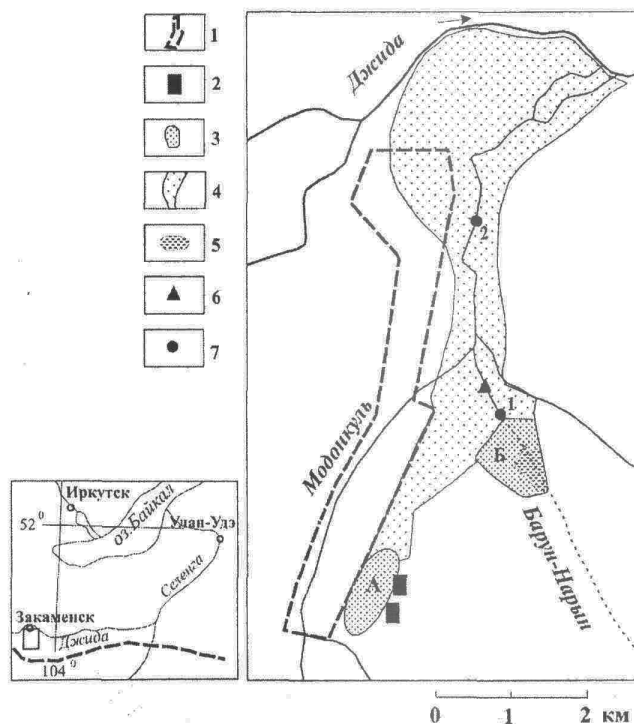


Рис. 1. Схема расположения отходов обогащения сульфидно-вольфрамовых руд Джидинских месторождений и точек отбора проб.

1 – селитебная зона г. Закаменск; 2 – промплощадки фабрик первичного дробления и флотогравитационного обогащения руд; 3 – хранилища отходов обогащения: насыпное (А) и намывное (Б); 4 – перемещенные отходы обогащения; 5 – остатки пруда намывного хвостохранилища; 6 – место отбора проб новообразованного минерала; 7 – точки отбора проб воды.

Из-под дамбы хвостохранилища вытекает несколько ручьев. Кроме того, толща отходов промывается атмосферными осадками. В аллювии одного из ручьев во время полевых работ 2005 г. были обнаружены гальки, покрытые корками минеральных новообразований.

Материал новообразований исследован с использованием световых микроскопов (бинокуляр МБС-2, поляризационный микроскоп ORTOLUX фирмы Leitz) в прозрачных шлифах и иммерсионных препаратах с контролем показателей преломления жидкостей на рефрактометре ИРФ-22. Исследование микроморфологии и химического состава отдельных фаз выполнено на растровом электронном микроскопе LEO 1430VP (ГИН СО РАН, аналитик Н.С. Карманов).

Химический состав осадка определен силикатным анализом в ГИН СО РАН (аналитики Г.И. Булдаева, И.В. Боржонова, А.А. Цыренова). Рентгеноструктурный анализ проведен в лаборатории оксидных систем БИП СО РАН на дифрактометре Д-8 advance (Bruker AXS, Германия) Конфигурация Брега-Брентано. Излучение $\text{Cu K}\alpha$ фильтр – Ni, монохроматор S – i вторичный, ток – 40 mA, напряжение – 40 kV, скорость съёмки/шаг 1.0/0.2 (1 квант/сек., 0.02 град по θ ./мин.). Диапазон съёмки: от 8.000 до 50.000 град. Θ . Дифрактограмма снята также с образца, нагретого до 600°C. Аналитик к.х.н. Г.Д. Цыренова. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе STA-449C. NETZSCH в платиновом тигле с крышкой, имеющей калиброванное отверстие, обеспечивающее давление паров разложения в 1 атмосферу, и аналогичным тиглем в качестве образца сравнения. Исследование проводилось при скорости нагрева 10°C в потоке сухого аргона. ИК-спектры сняты на приборе фирмы SHIMADZU в таблетках с KBr в диапазоне 4000-250 cm^{-1} .

Гидрохимические исследования проведены стандартными методами в химической лаборатории ГИН СО РАН.

Гальки, покрытые современными минеральными образованиями находятся лишь в местах за-
глубления дна ручья выше естественных перекаатов, на механических геохимических барьерах,
где скорость течения воды резко замедляется. Минеральные новообразования в виде корок белого
и кремового цвета (рис.2) покрывают преимущественно части галек, ориентированные в сторону
верховьев ручья. Корки имеют волнистое строение наподобие знаков ряби, встречающихся в сло-
ях дельтовых и прибрежно-морских отложений, как это видно на рис. 2. При изучении под бино-
куляром выявилось слоистое строение минеральной корки. Толщина её обычно варьирует в пре-
делах 0.5-2.0 мм. В ней перемежаются слои белого и розовато-кремового цвета. Слоистость видна
и под электронным микроскопом (рис. 3).

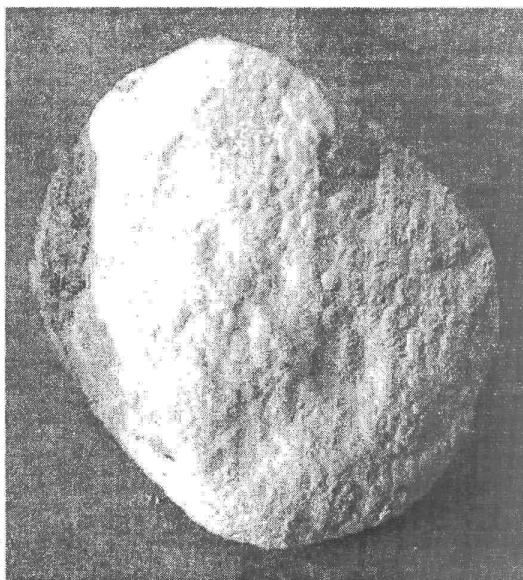


Рис. 2. Галька с коркой новообразованных минералов.

В иммерсионном препарате зерна минерала изотропны или обладают двупреломлением не
более 0.002. До 99.9% дробленого материала состоят их тонкозернистых (не более 5 микрон) от-
носительно однородных зерен, чешуй или изогнутых призм. Часть обломков имеет тонкослоистое
строение. Толщина отдельных слоев не более 0.01-0.02 мм. Вещество полос оптически изотропно.
Показатели преломления основной массы находятся в пределах 1.433-1.438. Однозначно иденти-
фицируются очень редкие прозрачные обломки флюорита величиной до 0.003 мм. Они характери-
зуются полным погасанием и показателем преломления 1.440 ± 0.003 .

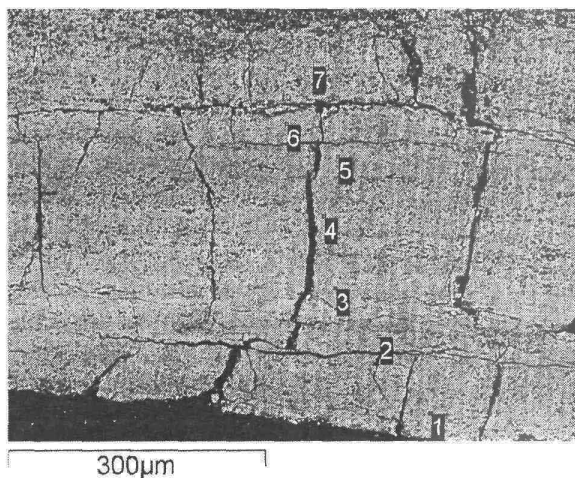


Рис. 3. Слоистое строение новообразованных корок.
Цифрами обозначены анализированные участки в точках, анализы по которым приведены в табл. 1.

По данным силикатного анализа общей пробы, очищенной от видимых под бинокляром примесяй, новообразования на гальках имеют следующий состав (масс.%): SiO_2 – 7.0, TiO_2 – 0.02, Al_2O_3 – 46.1, Fe_2O_3 – 1.22, FeO – 0.07, MnO – 0.01, MgO – 0.13, CaO – 3.13, Na_2O – 0.06, K_2O – 0.02, П.П.П. – 42.68. Сумма – 100.43. По данным химического анализа валовое содержание CO_2 – 2,42, $S_{\text{общ}}$ – 0.70, F – 4.27. Они входят, вероятно, в состав П.П.П. Относительное содержание железа, меди, цинка и свинца, если считать их общее количество за 100%, составляет: Fe – 35.9, Cu – 27.28, Zn – 8.95, Pb – 28.58.

Под электронным микроскопом (рис. 3) слоистость фиксируется как слабыми изменениями плотности окраски, так и трещинами отслаивания. Анализы во всех точках примерно одинаковы (табл. 1).

Таблица 1

Данные микрозондового анализа образца №1

№ анализа	Компоненты и их содержания, %								
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	SO_3	F	Сумма
1	8.34	-	45.69	0.6	-	3.47	1.98	9.08	69.16
2	7.44	-	45.48	0.75	-	3.31	2.29	9.52	68.79
3	6.88	-	42.89	2.13	-	3.44	2.27	8.68	66.28
4	7.48	-	44.24	1.04	-	3.35	2.00	8.36	66.48
5	7.43	-	45.18	0.53	-	3.36	2.13	8.77	67.40
6	6.53	-	46.01	1.66	-	3.40	1.95	9.99	69.56
7	9.08	-	44.02	1.30	-	3.27	1.56	8.39	67.62
Среднее	7.60		44.79	1.3		3.37	2.03	8.97	67.90
σ/x	0.11		0.025	0.45		0.07	0.25	0.067	0.02

При большем увеличении наблюдаются включения размером от 0.5 до 30 μm длиной и 0.3-2.5 μm толщиной. Они содержат до 46.74% Fe при полном отсутствии фтора и соответствуют гидроксиду железа.

Вещество рентгеноаморфно. Тем не менее, в области 2θ 18.5°-50° отчетливо проявляются пики, характеризующие водный ортосиликат-фторид кальция и алюминия ($\text{CaAlF}(\text{SiO}_4)$) моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a_0 = 6.9149\text{\AA}$, $b_0 = 8.5064\text{\AA}$, $c_0 = 6.4384\text{\AA}$. α 90.000°, β 114.684°, γ 90.000°. Базоцентрированная решетка Бравэ А 2/a. Однако пересчет анализов на кристаллохимическую формулу для подтверждения полученной на основе рентгенометрических данных состава элементарной ячейки невозможен из-за присутствия неопределенного количества и состава аморфной фазы: пересчет анализа на формульные коэффициенты не дает указанной выше формулы.

На ИК-спектре отчетливо проявлена неразрешенная полоса поглощения валентных колебаний молекулярной воды с максимумом 3458.37 cm^{-1} и пик при 1637.56 cm^{-1} . Кроме того, присутствуют слабо разрешенные полосы поглощения 1529.55 и 1433.11 cm^{-1} , связанные, вероятно, с присутствием небольшого количества CO_3^{2-} , а также слабые полосы поглощения 981.77, 572.86 cm^{-1} , обусловленные Si-O-Al и Si-O-Si связями. Неясно выраженные полосы поглощения 341.40, 318.25 и 295.11 cm^{-1} на данной стадии изученности материала приписать к каким либо определенным связям не представляется возможным.

На термограмме проявлены растянутый эндотермический пик с максимумом при 137.6°C и очень узкий экзотермический с максимумом при 635.1°C в интервале 628.8 – 640.7 °C (рис. 4). Первому соответствует потеря веса 37.25%, связанная, в основном, вероятно, с выходом воды. Выход её на протяжении широкого температурного интервала свидетельствует о слабой связи со структурой, характерной для цеолитной воды. Второму, экзотермическому максимуму соответствует потеря массы – 3.64%, связанная, вероятно, с выходом части фтора. Выделение его продолжается в процессе перестройки вещества до температуры 831.0°C. Общая потеря массы на интервале температур 628.8 – 831.0°C составляет 6.64%. Этот эффект связан с быстрой перекристаллизацией структуры существенно алюминиевого материала с образованием корунда, о чем свидетельствует рентгенограмма прогретого до 600°C образца (рис. 4). Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 4.7587$, $b_0 = 4.7587$, $c_0 = 12.9929$. Решетка Бравэ примитивная, пространственная группа R-3c. Z=6.

Несмотря на то, что П.П.П., полученные разными методами несколько различаются, общий порядок цифр сохраняется и можно принять содержание воды 37.25% – 8.97% (среднее содержание фтора) = 28.28%.

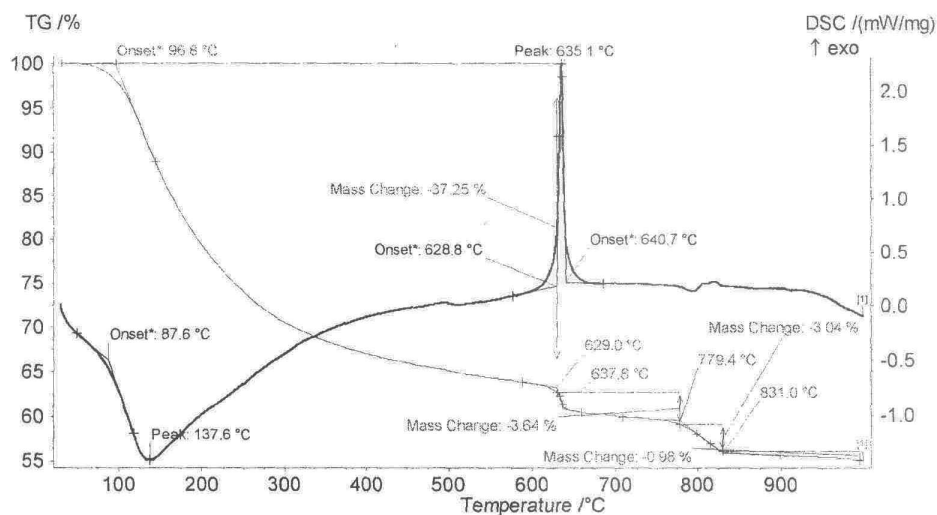


Рис. 4. Термограмма образца.

Минеральные новообразования в русле ручья Модонкуль, подобные описанным, встречаются и в других его частях, где резко изменяется гидродинамический режим. Особенностью этих участков является изменение состава воды ручья выше и ниже расположения скоплений галек, инкрустированных новообразованными минералами.

По данным А.М. Плюснина, состав воды выше и ниже места формирования минерала, существенно различается, главным образом, по содержанию сульфат-иона, фтора, трехвалентного железа (табл. 2).

Таблица 2
Химический состав воды выше и ниже места образования минеральных корок на гальках, мг/л. Уменьшение минерализации ниже геохимического барьера отмечено полужирным шрифтом

Компоненты, параметры	Характеристика точек отбора проб воды	
	1, р. Барун-Нарын, из-под дамбы хвостохранилища	2, р. Модонкуль, вблизи автомобильного моста
Места отбора проб воды		
pH	6,6	7,3
Eh	73	236
Электропроводность	1330	680
CO ₂	29	6
HCO ₃	101	104
NO ₃	0,5	3,7
SO ₄	481	178
F	21,7	8,2
Fe ²⁺	0,93	0,21
Fe ³⁺	7,59	0,31
Si	4,5	3,26
Ca	222,99	84,4
Mg	25,91	19,59
K	17,23	3,88
Na	20	22,75
Cu	0,074	0,13
Zn	0,09	0,13
Общая минерализация	900.724	434.56
Катионы	299.224	134.66
Анионы	611.5	299.9

Примечание: Анализы выполнены в Геологическом институте СО РАН.

В табл. 2 в столбце 1 приведены данные, характеризующие состав и свойства воды выше места скопления галек с корками минеральных новообразований, а в столбце 2 – ниже его. Анализ табл.2 показывает, что вода становится слабощелочной, но увеличивается восстановительно-окислительный потенциал, уменьшается электропроводность за счет уменьшения общей минерализации почти в 2 раза. Уменьшается концентрация в воде анионов, входящих в состав минеральных новообразований (углекислоты, сульфат-аниона и фтора.). Среди катионов резко уменьшается концентрация трехвалентного железа, калия и кальция. В меньшей мере высаживается кремний и магний.

Выводы

1. Особенностью рассмотренных минеральных новообразований является обогащенность их алюминием и фтором, не наблюдавшаяся в ранее изученных нами продуктах рудничных вод Антоновогорского месторождения вольфрама [1], которые были представлены, в основном, аморфной фазой тридимитоподобного кремнезема. Эти воды также обогащены фтором и алюминием, но силикат-алюмофториды в них не были обнаружены. Причиной этого является отсутствие геохимических механических барьеров, создающих условия для резкого снижения скорости течения воды и образования относительно застойных условий, благоприятствующих формированию алюмофторидных соединений. Другая причина кроется, вероятно, в различиях щелочно-кислотной обстановки. Вода р. Модонкуль имеет рН 6.6, в отличие от кислой (рН 3.55-4.08) рудничной воды Антоновой Горы.

2. Современные силикатные и алюмосиликатные минеральные образования отличаются от карбонатных и сульфатных неупорядоченной структурой, проявляющейся в развитии преимущественно рентгеноаморфных выделений, что затрудняет их диагностику и требует использования термогравиметрии и ИК-спектрофотометрии.

Литература

1. Замана Л.В., Юргенсон Г.А., Котова Е.Н. Кремнезём неупорядоченной структуры из дренажных вод месторождения вольфрама Антонова Гора (Вост. Забайкалье) Доклады РАН. – 2005. – Т. 404, №6. – С. 814-816.
2. Юргенсон Г.А. Современное минералообразование как критерий состояния водных экосистем //Водные ресурсы и водопользование. Вып.3. –Екатеринбург – Чита: Изд-во ЧитГУ, 2007. - С. 11 – 15.
3. Юргенсон Г.А., Смирнова О.К., Филенко Р.А. Современное минералообразование в геотехногенных ландшафтах как индикатор состояния природной среды// Проблемы геологии, минеральных ресурсов и геоэкологии Западного Забайкалья. – У.-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН.– 2007. – С. 207-212.