

УДК 553.252.2 (470.621)

МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ЩЕЛОЧНОГО КАРБОНАТНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА В ГОРНЫХ ВЫРАБОТКАХ БЕЛОРЕЧЕНСКОГО БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Попов Ю.В., Цицуашвили Р.А., Попова Н.М.

ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: popov@sfsedu.ru

Карбонаты зон гипергенного минералообразования в горных выработках Белореченского месторождения представлены агрегатами кальцита разной степени кристалличности. Карбонатообразование определяет щелочной геохимический барьер, выступающий в роли концентратора подвижных форм широкого спектра металлов с последующим выносом некоторых из них. При этом сочетаются несколько механизмов связывания металлов в минеральные фазы: изоморфное вхождение в ходе кристаллизации, соосаждение в разных минеральных фазах с последующим разрушением микроминеральных фаз, кристаллизовавшихся на поверхности кальцита, и перераспределением металлов, контролируемым сорбционными механизмами. Среди мигрирующих в водных растворах тяжелых металлов наиболее эффективно связываются в цинк (накапливающийся в виде микрофаз нестабильных водных сульфатов и карбонатов на поверхности кальцита и входящий при их разрушении в кальцит в виде изоморфной примеси) и серебро (микрофазы на поверхности кальцита).

Ключевые слова: геохимический барьер, микроминералы, кальцит, сорбция, Белореченское месторождение

MICROMINERAL ASSOCIATIONS OF ALKALINE CARBONATE GEOCHEMICAL BARRIER IN MINE WORKS OF THE BELORECHENSKOE BARITE-POLYMETALLIC DEPOSIT

Popov Y.V., Tsitsuashvili R.A., Popova N.M.

Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: popov@sfsedu.ru

Carbonates of zones of supergene mineralization in mine works of Belorechenskoe mineral deposit (in the territory of Greater Caucasus) are presented with calcite aggregates with varying degrees of crystallinity. Carbonate formation determines the alkaline geochemical barrier poured in the role of a hub of mobile forms of the wide range of metals, followed by the removal of some of them. When this combines, several mechanisms of metal binding in mineral phases are presented: an isomorphic occurrence during crystallization, co-precipitation in different mineral phases with subsequent destruction of micromineral phases, crystallized on the surface of calcite, and the redistribution of metals, controlled by sorption mechanisms. Among heavy metals, migrating in aqueous solutions, zinc (accumulated in the form of microphases of unstable aqueous sulfates and carbonates on the calcite surface and as an isomorphous impurity in calcite if destructed) and silver (microphases on the calcite surface) are most effectively bound.

Keywords: geochemical barrier, trace minerals, calcite, sorption, Belorechenskoe mineral deposit

Процессы современного гипергенного минералообразования в природно-техногенных системах горных выработок интересны в плане их значения как барьера осаждения извлекаемых из рудных ассоциаций металлов, выступающих в роли загрязнителей природных ландшафтов. Важным геохимическим барьером на пути миграции тяжелых металлов выступают зоны карбонатного минералообразования, обладающие эффективным рН-буферизирующим потенциалом ($\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$). Широта спектра мигрирующих элементов и нестабильность физико-химических параметров среды минералообразования определяет избирательность и сложность процессов связывания металлов. В силу этого в дополнение к экспериментальным и расчетным моделям интерес представляет изучение микроминеральных ассоциаций, фиксируемых на природных геохимических барьерах.

Одним из перспективных объектов для получения такого рода эмпирических дан-

ных выступают ассоциации минералов, формирующихся в горных выработках неэксплуатируемого Белореченского баритового (с непромышленной сульфидной минерализацией) месторождения, расположенного на Северном Кавказе в горной части Республики Адыгея (в 8 км к югу от станицы Даховская). Месторождение образует верхний уровень сложного горно-рудного объекта, нижние горизонты которого соответствуют Даховскому урановому месторождению (с уран-сульфидной и уран-арсенидной минерализацией в доломитовых жилах). Вмещающими породами служат слагающие тектонический блок кристаллические породы – герцинские гранитоиды, метасоматически измененные гнейсы и амфиболиты, приуроченные к тектоническому нарушению протрузии серпентинитов. Положение гидротермальных жил и штокверковых зон контролировались эволюцией систем тектонических трещин, сопряженных с крупным Центральным разломом [1]. Рудные тела Белореченского месторождения

представлены жилами барита, в массе которого присутствуют несколько генераций флюорита, галенит (с примесями Ag до 0,8%), сфалерит, халькопирит, пирит. Поздняя генерация баритовых жил несет непромышленную сульфидную полиметаллическую минерализацию, приобретая галенит-баритовый с флюоритом состав. Завершили формирование месторождения пирит-кальцитовые и марказит-кальцитовые жилы, локализованные в его верхней части вблизи контакта кристаллических пород с юрскими аргиллитами. Развитие систем трещин обеспечило проницаемость массива как для полихронных флюидных и гидротермальных потоков, так и для фильтрации гипергенных растворов, что привело к формированию зон окисления, выступающих в роли источников растворов, насыщенных широким спектром подвижных форм металлов. Осаждение последних в составе минеральных фаз контролируется несколькими геохимическими барьерами (кратко охарактеризованными в работе [2]), одним из наиболее эффективных среди которых выступает щелочной карбонатный.

Материалы и методы их исследования

Исследование минеральных ассоциаций проводилось с применением растрового электронного микроскопа VEGA II LMU (производства фирмы «Tescan») с системами энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT и волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 (фирмы «OXFORD Instruments Analytical»). Синхронный термический анализ карбонатов выполнялся на приборе STA 449 C Jupiter (фирмы «Netzsch») в динамическом режиме в окислительной (воздушной) и инертной (гелиевой) среде в корундовых тиглях с крышками; скорость нагрева 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ порошковых препаратов выполнен на дифрактометре общего назначения «ДРОН-7» (НПО «Буревестник») при медном излучении. Все исследования выполнены в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Южного федерального университета.

Результаты исследования и их обсуждение

Карбонатные натечные агрегаты формируются на сводах и стенках горных выработок в зонах трещиноватости, образуя небольшие сталактиты и местами покрывая стенки выработок сплошными натёками мощностью до 1 см (рис. 1, А) в зонах фильтрации гипергенных вод со слабощелочным значением рН. Спецификой выделяются зоны современного карбонатообразования вблизи тектонического контакта кристаллических пород с перекрывающими их черными юрскими аргиллитами: здесь

среди карбонатов отмечаются потоки черного битуминозного вещества и участки пиритизации, а кристаллы насыщены включениями и сильно корродированы (рис. 1, Б, В). рН вод этой зоны ~6,8, что определяет неустойчивость кальцита. В отвалах, залегающих близ устьев штолен, часто встречаются зоны карбонатной цементации с развитами массивных, натечных и трубчатых агрегатов (рис. 1, В).

По данным рентгенофазового анализа карбонат представлен кальцитом. Термический анализ выявляет два основных эндотермических эффекта (связанных с диссоциацией тонко- и микрокристаллического кальцита), смещенных относительно «стандартных» для кальцита значений в низкотемпературную область (рис. 2, А) и, в части образцов, экзотермический эффект, связанных с кристаллизацией аморфного карбоната (рис. 2, Б).

Натечные агрегаты состоят из микрокристаллической массы кальцита, пронизанной капиллярами, выполненными ещё более тонкокристаллическим, вплоть до аморфного, агрегатом (рис. 1, Г). Строение агрегатов зональное (рис. 1, Д), обусловленное нарастанием зон различной плотности, местами содержащих глинистые компоненты. Химический состав зон существенно не меняется, типичными примесями являются магний (~0,5 мас.%), стронций (~0,2%), цинк (~0,1%). Средний состав (в %, вес., без учета углерода и поправок на плотность): О – 45,49%, Са – 37,08%, Mg – 0,54%, Sr – 0,21%, Zn – 0,11, S – 0,05%, ∑ 83,48%. Кальцитовые агрегаты, образующие цемент обломочного материала в отвалах штолен, представлены «сливным» кальцитом, лишь поверхностный слой которого обладает микрокристаллической структурой.

С карбонатными агрегатами парагенетически связан ряд минералов тяжелых металлов, образующих обильные микрофазы размером преимущественно до 5 мкм (рис. 1). На поверхности натечных образований, формирующихся на стенках и сводах горных выработок, отмечаются оксидраты железа, кальцийсодержащий барит, церуссит, смитсонит, соединения Ag–S с переменным содержанием серы, а также не диагностируемые уверенно методами рентгенофлуоресцентного микроанализа водные сульфаты состава к и карбонаты цинка (близкие к гослариту: Zn~24 вес.%, S~10%) и свинца (энергетические рентгенофлуоресцентные спектры типичных фаз приведены на рис. 3); в виде единичных кристалликов зерен присутствует высокожелезистый сфалерит ($Zn_{0,76}Fe_{0,24}S$).

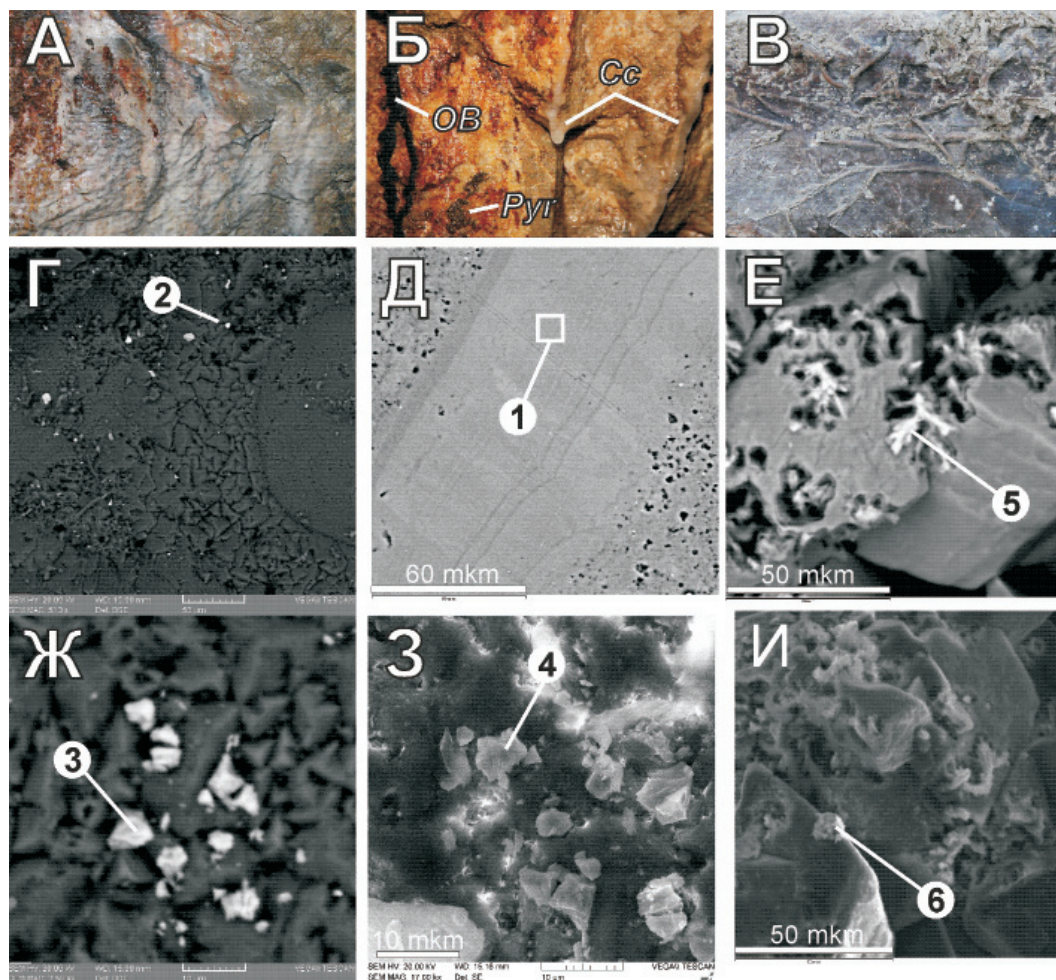


Рис. 1. Структура карбонатных агрегатов и ассоциирующие с ними микроминералы: А – натечные образования на стенках штольни; Б – участки образования кальцита (Сс), заключающие прожилки битуминозного вещества (ОВ) и зоны пиритизации (Pyr); В – зоны карбонатной цементации в породах отвалов; Г – структура натечных агрегатов; Д – зональность в кальцитовом агрегате; Е – кристаллы кальцита с органоминеральными(?) соединениями; Ж – кристаллики сфалерита; 3 – кристаллы водных сульфатов цинка; И – сернистое серебро на грани кальцита. Номера на рисунках соответствуют участкам микроанализов, спектры которых приведены на рис. 3

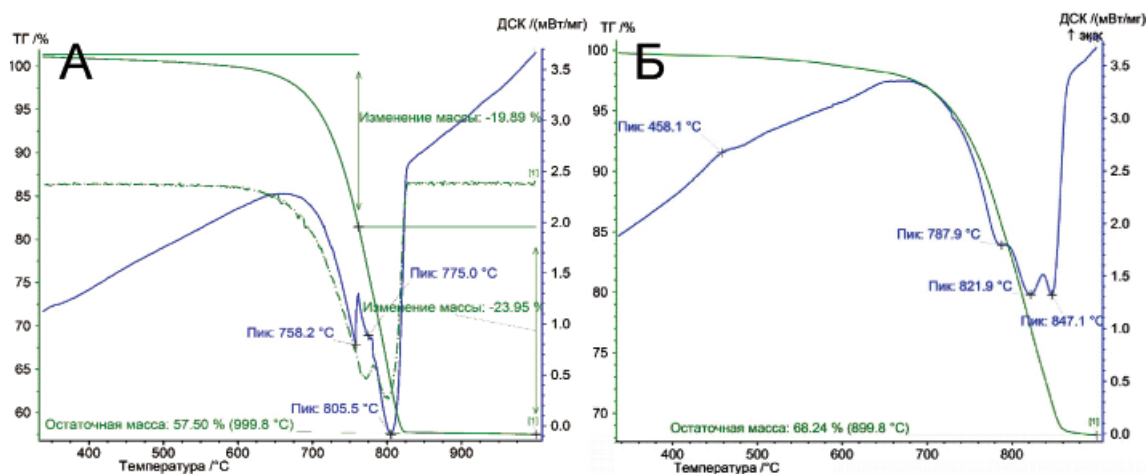


Рис. 2. Результаты дифференциального термического анализа карбонатов: А – в воздушной среде, Б – в гелиевой среде

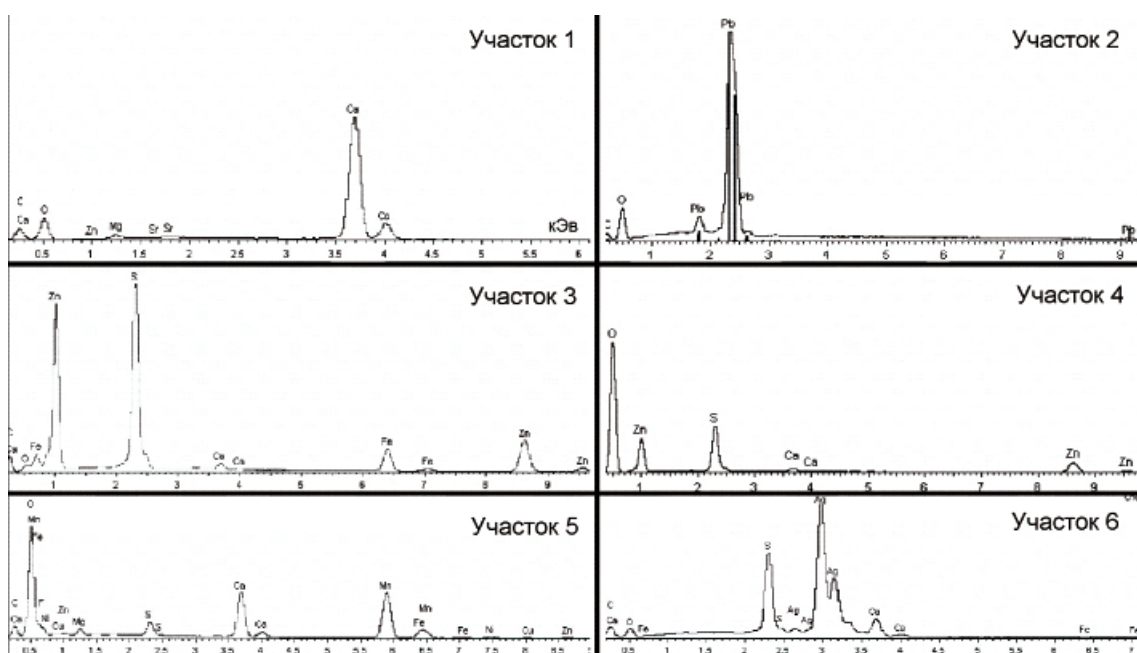


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентные спектры минеральных фаз.
Номера спектров соответствуют участкам, обозначенным на рис. 1

На участках карбонатообразования с поступлением органического вещества микрофазы соединений металлов представлены чаще всего оксигидратами железа, пиритом и серебром преимущественно в виде серосодержащих соединений (рис. 3, участок 6). На основании энергетических спектров сканирования поверхности (рис. 3, участок 5) можно предполагать развитие нестабильных соединений переменного состава с участием ряда металлов.

Примечательным является весьма незначительное присутствие минералов-примесей вне поверхности – внутренние зоны кальцитовых агрегатов содержат лишь минералы, по составу соответствующие барийсодержащему кальциту (Ba ~ 8–11%), железистому кальциту (Fe ~ 15–20%), бариокальциту и единичные микронной размерности зерна карбоната свинца (по составу близкого к церусситу).

Судя по составу микроминеральных фаз, образование кальцита, определяющее изменение pH среды, обуславливает, в первую очередь, сосаждение соединений железа, цинка и свинца (в меньшей степени меди и других металлов), локализующихся на поверхности карбонатных агрегатов. Преобладающей формой ассоциирующих на поверхности карбоната минералов являются водные сульфаты и карбонаты. При этом присутствие на весьма небольших участках (~1–2 см²) одновременно сульфидных, сульфатных и карбонатных соединений дает основание предполагать неустойчивость и активные реакционные преобразования

микрофаз. Неустойчивость соединений, в первую очередь сульфидных и сульфатных, приводит к подвижности катионов металлов, переходящих в раствор и частично сорбируемых карбонатом кальция ($>CO_3H^0 + Me^{2+} + (aq) = >CO_3Me + H^+(aq)$) в соответствии с хорошо изученными механизмами [3, 4 и др.]. Катионы двухвалентных металлов с ионным радиусом меньше, чем у кальция, как известно, интенсивно сорбируются кальцитом (в том числе, согласно экспериментальным данным, полученным при параметрах среды, близких карбонатообразованию в белореченских штольнях – pH 7–8, T, 25°C [5]), образуя твердые растворы в кальците. Это объясняет избирательное связывание цинка, отмечающегося в виде изоморфной примеси в кальците. Крупные катионы (такие, как стронций, барий, свинец) способны встраиваться в решетку ромбического арагонита (но не кальцита) [4], что объясняет присутствие во внутренних зонах карбонатных агрегатов в виде самостоятельных микрофаз церуссита, бариевого кальцита, бариокальцита. Вместе с тем стронций отмечается в составе изоморфной примеси кальцита, будучи при этом приуроченным к отдельным зонам, не содержащим (или содержащим в низких количествах) цинк (рис. 4). Этот факт требует дополнительно изучения, включающего получение информации об изменениях параметров кристаллической решетки карбонатов в пределах микрозон.

На участках поступления органических соединений в зонах растворения кальцита и межзерновых пространствах отмечаются

частицы самородного серебра и его сернистых соединений и ветвящиеся (аморфные?) агрегаты Fe–Mn–Ca состава, содержащие серу, магний, никель, медь, цинк и другие металлы. Состав таких агрегатов существенно изменяется. Не обсуждая

в рамках данной статьи специфику процессов их образования, заметим лишь, что, несомненно, определяющую роль в данном случае имеют сорбционные процессы с участием органического вещества и формирование металлоганических соединений.

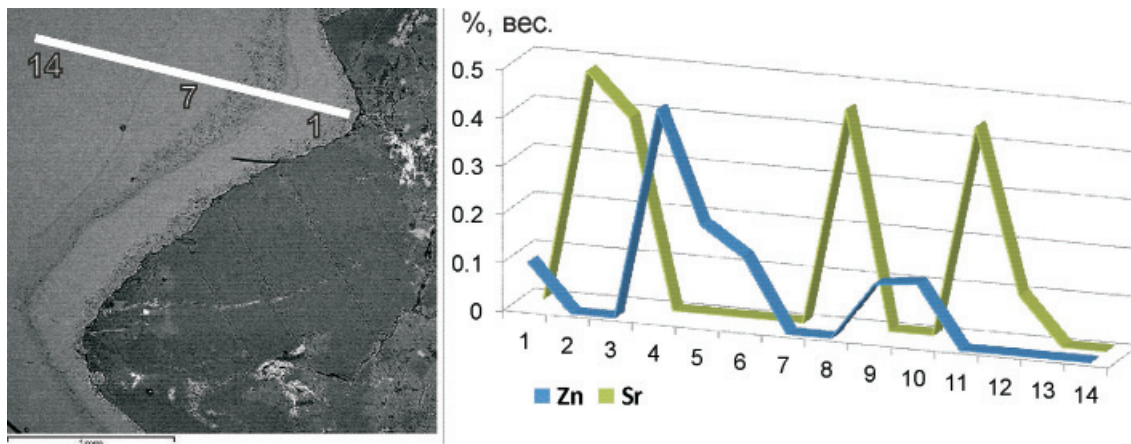


Рис. 4. Распределение цинка и стронция в натечном агрегате кальцита

Часть осажденных на поверхности карбонатов соединений разлагается, определяя дальнейшую миграцию металлов, слабо сорбируемых карбонатами, но эффективно осаждаемых на других геохимических барьерах [2].

Закключение

Состав карбонатов и микроминеральные ассоциации зоны современного щелочного карбонатного геохимического барьера указывают на сочетание нескольких механизмов связывания металлов в минеральные фазы: изоморфное вхождение в ходе кристаллизации, соосаждение в разных минеральных фазах с последующим разрушением микроминеральных фаз, кристаллизовавшихся на поверхности кальцита и перераспределением металлов, контролируемым сорбционными механизмами. Среди мигрирующих в водных растровых тяжелых металлов наиболее эффективно связываются в минеральные фазы цинк (входя в кальцит в виде изоморфной примеси) и серебро (на поверхности кальцита). В целом участки современного карбонатообразования можно рассматривать в качестве зоны промежуточного концентрирования широкого спектра металлов с последующим выносом некоторых из них.

Список литературы

1. Попов Ю.В. Роль ультрабазитов Даховского горста Северо-Кавказского краевого массива как рудолокализирующего и рудогенерирующего фактора / под ред. И.И. Чайковского // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: сб. науч. ст. – 2012. – Вып. 15. – С. 282–285.
2. Попов Ю.В., Бураева Е.А., Ермолаева О.Ю., Гончарова Л.Ю., Цицуашвили Р.А. Закономерности распределения естественных радионуклидов и тяжелых металлов в природно-техногенной системе Белореченского месторождения

(Большой Кавказ) // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/1116-12292> (дата обращения: 06.03.2014).

3. Zachara J.M., Kittrick J.A., Harsh J.B. The mechanism of zinc adsorption on calcite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1988. – № 52. – P. 2281–2291.
4. Mielczarski J.A., Scott J., Pokrovsky O.S. Surface Speciation of Dolomite and Calcite in Aqueous Solutions. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* // Ed. A. Hubbard. – 2006. – P. 5965–5978.
5. Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. Sorption of divalent metals on calcite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1991. – № 60 (4). – P. 727–731.

References

1. Popov, Ju.V. Rol' ul'trabazitov Dahovskogo gorsta Severo-Kavkazskogo kraevogo massiva kak rudolokalizirujushhego i rudogenerirujushhego faktora. *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Nauchnye chtenija pamjati P.N. Chirvinskogo: sb. nauch. st.* Ed. Chajkovskij, I.I., 2012, Vyp.15, pp. 282–285.
2. Popov, J.V., Buraeva, E.A., Ermolaeva, O.J., Goncharova, L.J., Tsitsuashvili, R.A. Zakonomernosti raspredelenija estestvennyh radionuklidov i tjazhelyh metallov v prirodno-tehno-gennoj sisteme Belorechenskogo mestorozhdenija (Bol'shoj Kavkaz). *Sovremennye problemy nauki i obrazovanija.* 2014. no. 2, available at: <http://www.science-education.ru/1116-12292> (accessed 6 March 2014).
3. Zachara J.M., Kittrick J.A., Harsh J.B. The mechanism of zinc adsorption on calcite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988, 52, pp. 2281–2291.
4. Mielczarski J.A., Scott J., Pokrovsky O.S. Surface Speciation of Dolomite and Calcite in Aqueous Solutions. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* Ed. A. Hubbard, 2006, pp. 5965–5978.
5. Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991, 60 (4), pp. 727–731.

Рецензенты:

Бойко Н.И., д.г.-м.н., профессор кафедры минералогии и петрографии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Гамов М.И., д.г.-м.н., профессор, заведующий кафедрой месторождений полезных ископаемых Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 01.04.2014.