

УДК 549.01

## ЗОНАЛЬНОСТЬ ТЕХНОГЕННЫХ СУЛЬФАТНЫХ ВЫЦВЕТОВ БЛЯВИНСКОГО И ЯМАН-КАСИНСКОГО КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: ПРИРОДНЫЕ ДАННЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2013 г. И. А. Блинов, Е. В. Белогуб, М. Н. Маляренко

*Институт минералогии УрО РАН  
456317, г. Миасс, Челябинская область  
E-mail: ivan\_a\_blinov@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.10.2012 г.

При окислении сульфидов в условиях отвалов и стенок карьеров формируются техногенные кислотные растворы, при испарении которых образуются сульфаты. Нами изучены сульфаты на Блявинском и Яман-Касинском колчеданных месторождениях. Химический состав техногенных сульфатов в целом характеризует состав вод. Из кислых вод образуются полиминеральные агрегаты, состоящие из минералов групп мелантерита, эпсомита, халькантита, пиккерингита, из кислых высокоминерализованных вод с высокой окислительной способностью – группа копияпита и другие сульфаты  $\text{Fe}^{3+}$ . Со слаббокислыми водами связано формирование эпсомита и гипса. Сульфатные агрегаты зональны. Зональность сульфатных агрегатов проявляется в изменении их химического и минерального состава как в масштабе месторождений, так и в масштабе образцов. Результаты природных наблюдений и эксперимента показывают, что зональность зависит от состава сульфатных растворов, обусловленного составом руд и вмещающих пород, гидродинамическим режимом и сроком экспозиции сульфидосодержащих пород на поверхности. На локальную зональность влияют капиллярные свойства пород и динамика испарения. Показано, что на Блявинском месторождении преобладают сульфаты железа и меди, на Яман-Касинском – цинка.

*Ключевые слова: колчеданы, Блявинское месторождение, Яман-Касинское месторождение, техногенез, гипергенез, водорастворимые сульфаты.*

### ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые сульфаты – важный индикатор стадии техногенного окисления сульфидных руд [5]. Они кристаллизуются из кислых и ультракислых высокоминерализованных сульфатных растворов в природных зонах окисления, а также на стенках карьеров, рудных останцах, берегах подотвальных водоемов и т.п. [5, 12]. Изучение техногенных сульфатов важно для прогноза поведения металлов в окружающей среде и разработки технологий их извлечения из рудничных вод.

При развитии сульфатной минерализации во времени происходит смена от сульфатов  $\text{Me}^{2+}$  (мелантерит, халькантит, ссомольнокит) к сложным сульфатам с  $\text{Fe}^{3+}$  (копияпит, кокимбит, ремерит и др.). В химическом плане, по мере развития техногенных процессов, происходит уменьшение доли цинка и увеличение доли петрогенных элементов и  $\text{Fe}^{3+}$  [5]. Благодаря многократности процессов растворения-сульфатообразования в пределах сульфидных месторождений и отвалов под действием главным образом инфильтрационных гравитационных вод формируется вертикальная макрозональность, описанная в общем виде (сверху вниз): ге-

тит, ярозит, сульфаты  $\text{Fe}^{3+}$ , сульфаты  $\text{Me}^{2+}$  с примесью галотрихита [5, 12]. При достаточном увлажнении на поверхности образуются выцветы водорастворимых сульфатов. Все сульфатные выцветы зональные. Зональность визуальна проявлена различиями в цвете и морфологии агрегатов, которые отражают различия химического и минерального состава. Однако, зональность не всегда можно объяснить только разной растворимостью и составом питающих растворов. Значительное влияние могут оказывать такие факторы, как свойства субстрата, различная подвижность растворенных веществ и исходные концентрации растворов.

Основанием для написания статьи послужил анализ сульфатных выцветов, развитых в карьерах и на отвалах Блявинского и Яман-Касинского колчеданных месторождений. Целью работы было выявление минералогической зональности сульфатных корок и выяснение причин ее возникновения. Для выявления факторов, влияющих на зональность сульфатных корок, проведены опыты по кристаллизации сульфатов из растворов, полученных при лабораторном окислении руд этих месторождений, а также из искусственных растворов сульфатов металлов с использованием пористой подложки.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полевые исследования и отбор образцов на Блявинском карьере проводились с 2004 по 2009 г., на Яман-Касинском – в 2004 и 2005 гг. pH и Eh минералообразующих сред измерялись *in situ* с помощью pH-Eh-метра HANNA 69025.

Минеральный состав сульфатов определен рентгеноструктурным методом (автоматизированный дифрактометр ДРОН-2.0, Fe K $\alpha$ -излучение, аналитики Т.М. Рябухина, П.В. Хворов), химический состав – атомно-абсорбционным (а.а.а.) (“Perkin-Elmer-3100”, пламя ацетилен-воздух, навеска 0.1 г растворена в дистиллированной воде; аналитики Л.Г. Удачина, М.Н. Маляренко) и рентгенофлуоресцентным (РФА) (INNOV-X  $\alpha$ ) методами.

Экспериментально была изучена зональность сульфатных корок, образующихся при испарении растворов, полученных при окислении руд Яман-Касинского месторождения и искусственных смесей сульфатов.

Халькопирит-сфалерит-пиритовые тонко- и мелкозернистые руды месторождения Яман-Касы подвергались окислительному растворению в лабораторных стаканах при комнатной температуре и различных начальных pH среды (2, 4, 6, 8) в течение 720 суток [6]. В результате полного высыхания полученных растворов на стенках стаканов сформировались зональные сульфатные выцветы.

Для демонстрации влияния капиллярных эффектов и поведения сульфатных растворов в пористых средах был использован субстрат из кварцевого песка с размером зерен 0.25–0.5 мм. Пластиковый стакан с кварцем объемом 0.5 л, высотой 12 см и отверстиями в дне помещался в чашку Петри. Раствор сульфатов был приготовлен с использованием стандартных реактивов, представленных сульфатами-кристаллогидратами Cu, Zn, Mg и Al, концентрация металлов анализировалась методом а.а.а. Сульфат железа в опыты не вводился ввиду склонности железа к окислению и последующему гидролизу сульфата Fe<sup>3+</sup> [3]. В части опытов раствор подкисляли серной кислотой до pH = 2. Раствор наливали в чашку Петри, откуда сквозь отверстия в дне стакана раствор по капиллярам поднимался вверх, что исключало передвижение растворов гравитационным способом. Объем раствора, необходимого для максимального пропитывания песка составлял 240 мл. Полное испарение воды происходило при температуре 10–18°C в течении нескольких месяцев. Затем стакан разрезался вдоль и из разных частей полученной колонки отбирались пробы для а.а.а. водорастворимых сульфатов.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований послужили водорастворимые сульфаты, отобранные на Блявинском и

Яман-Касинском медноколчеданных месторождений, а также продукты экспериментов.

**Блявинское медно-цинково-колчеданное месторождение** уральского типа, расположено в 6 км от г. Медногорска (Оренбургская область). Рудное тело залегает среди подстилающих сульфидизированных и серицитизированных дацитов (подрудных метасоматитов) и перекрывающих слабоизмененных базальтов [8]. На месторождении проведены детальные работы по изучению зоны окисления, результаты которой изложены в монографии Л.Д. Герман-Русаковой [4]. В плане изучения гипергенеза Блявинское месторождение стало эталонным. Здесь описана мощная зона окисления, в которой были широко развиты разнообразные сульфаты: ярозит, алунит, гипс, а также водорастворимые сульфаты групп мелантерита, эпсомита, халькантита, ссомольнокита, кизерита, копиапита, алуногена, ремерита и др. Более поздние исследователи техногенных процессов подтвердили минеральное разнообразие водорастворимых сульфатов [1, 5]. Добыча руды на месторождении прекращена еще в конце 70-х гг., но вплоть до конца 80-х осуществлялось гидрометаллургическое извлечение меди. В настоящее время на месте месторождения находится затопленный карьер.

По наблюдениям 2007–2009 гг. наибольшее разнообразие сульфатов характерно для конусов выноса из сульфидизированных дацитов и стенок карьера, сложенных этими породами. Установлено, что здесь распространены сульфатные корки белого, голубого, зеленоватого цветов, а также желтый копиапит. Белые агрегаты состоят из минералов групп эпсомита, алуногена, гипса, рентгеноаморфных сульфатов алюминия, реже – галотрихита и мелантерита и представлены, главным образом, сульфатами петрогенных элементов и цинка. Голубые агрегаты состоят из халькантита, мелантерита и пуатвенита (ссомольнокита) с примесью галотрихита и эпсомита, они обогащены медью и другими халькофильными элементами. Зеленоватые агрегаты представляют собой тесные сращения белых и слегка окисленных голубоватых сульфатов. Ярко-желтый почковидный копиапит был встречен в промоине, рассекающей густо вкрапленные пирит-содержащие метасоматиты и на реликтах пиритных руд рудного склада шахты. Иногда сульфатные агрегаты приобретают бурый цвет за счет гидроксидов железа. Корочки, образующиеся на базальтах, представлены, главным образом, бесцветными сульфатами магния, алюминия и кальция – эпсомитом, гипсом, алуногеном и продуктами его дегидратации.

По геологическому строению **Яман-Касинское месторождение** сходно с Блявинским и располагается в том же рудном районе. Природная зона окисления здесь была развита слабее и изучена недостаточно. По сравнению с Блявинским месторождением, сульфаты в зоне окисления были распространены

ны меньше. Среди гипергенных минералов установлены халькозин, “землистый” кварц, гипс, ярозит, каламин (?), неидентифицированные водорастворимые сульфаты меди и железа [10]. Исследования техногенной сульфатной минерализации не проводились. Эксплуатация Яман-Касинского месторождения закончена в 1999 г. В настоящее время на месторождении находится затопленный карьер, отвалы вскрышных пород и рудный склад забалансовых руд.

Полевые наблюдения показали, что техногенные сульфаты на Яман-Касинском месторождении широко распространены на стенках и бермах карьера, вблизи подотвальных водоемов и временных водотоков, вокруг глыб сульфидизированных метасоматитов на рудном складе. Среди них нами диагностированы гипс, алуноген, минералы групп эпсомита, мелантерита, гексагидрита, розенита, халькантита, галотрихита, копияпита, редко – кизерита.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Водорастворимые сульфаты в пределах отработанных месторождений

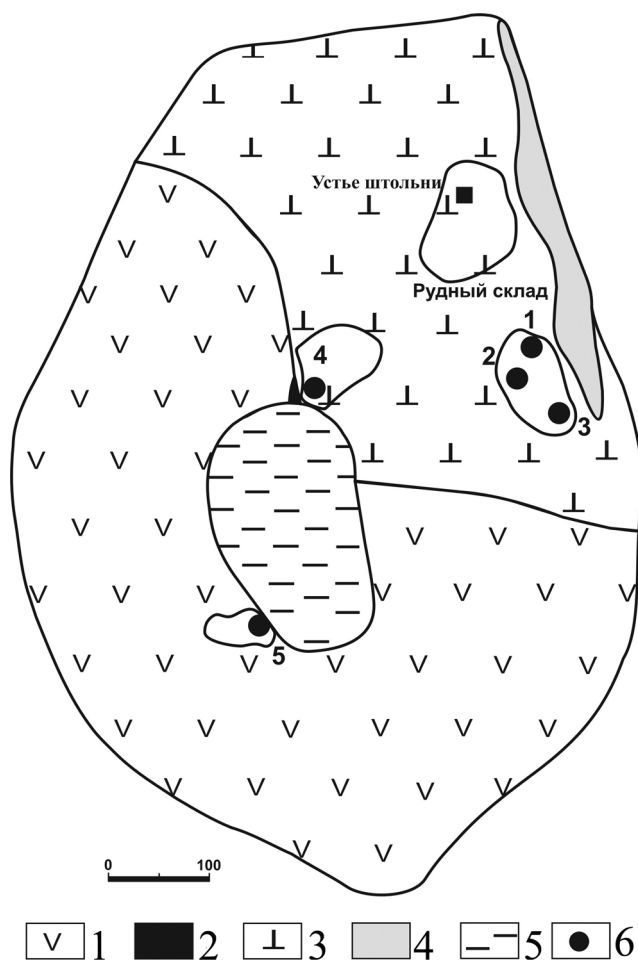
На Блявинском месторождении нами детально исследовано 5 участков стенок карьера, а также сульфаты на рудном складе (рис. 1). Два из них (участок 1 и 2) располагаются среди коренных выходов вмещающих пород – подрудных метасоматитов, два других (участки 3 и 4) на конусах выноса, сложенных дезинтегрированными метасоматитами. Участок 5 находится на коренных выходах базальтовой толщи в южной части карьера.

Участок 1 характеризует выход кислых вод ( $pH = 2.8$ ) среди коренных серицитизированных и сульфидизированных дацитов (рис. 2). В составе воды преобладают кальций и магний, из халькофильных элементов – медь (табл. 1).

Сульфатные выцветы вокруг водотока зональны: в непосредственной близости от него кристаллизуются белые корочки, состоящие из субизометричных кристаллов мелантерита размером до 0.3 мм, продуктов его дегидратации и гипса (пробы 90132-1д, 1/3), в химическом составе среди металлов преобладает железо (табл. 2). На минимальном удалении от водотока диагностирована корочка, состоящая из мелантерита, халькантита и эпсомита с преобладанием меди среди металлов. Наиболее обогащены медью относительно однородные агрегаты ярко-голубого мелантерита/бутита с примесью эпсомита и алуногена (90132-1, 1а), кристаллизующиеся из поровых вод на метасоматитах, удаленных от временного водотока. На дацитах наблюдаются белые выцветы сульфатов группы эпсомита с относительно высокой долей цинка среди металлов (90132-1е). Сухие травинки в ложе водотока покрываются кристаллами гипса до 1 мм с незначительной примесью

эпсомита, мелантерита и рентгеноаморфных сульфатов алюминия (проба 90132-1д).

Сульфатные агрегаты, растущие в непосредственной близости от ручья, по соотношению металлов обогащены железом и обеднены медью в сравнении с водами ручья. Присутствие алуногена и эпсомита, результаты а.а.а. указывают на обогащенность сульфатных корок также магнием и алюминием (табл. 2). Учитывая близкую растворимость сульфатов меди и окисного железа, можно констатировать, что сульфаты кристаллизуются из поровых, а не проточных вод, при этом состав сульфатов отражает локальный химический состав подложки: в русле ручья менее устойчивые сульфиды меди и цинка в большей степени разложены, чем на участках без постоянного стока. На участке 2 макроскопическая и минералогическая зональность сульфатных выцветов сходная, но воды более минерализованы (табл. 1, 2).



**Рис. 1.** Расположение участков наблюдения в карьере Блявинского месторождения.

1 – надрудные базальты, 2 – выклинки рудного тела, 3 – подрудные сульфидизированные дациты, 4 – бурые железняки, 5 – карьерное озеро, 6 – область распространения сульфатов и наблюдаемые участки с сульфатами.

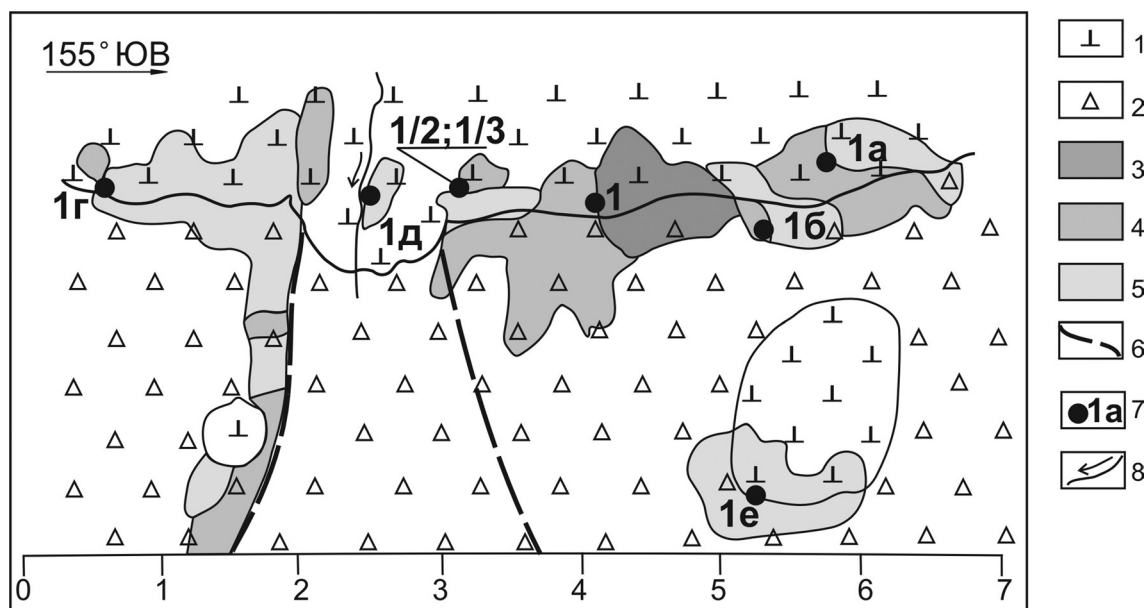


Рис. 2. Зарисовка т.н. 1 в стенке Блявинского месторождения по состоянию на осень 2007 г.

1 – сульфидизированные дациты; 2 – песчано-глинистые отложения; 3–5 – сульфаты: 3 – ярко-голубые, 4 – голубые, 5 – белые; 6 – границы временного ложа ручья; 7 – места отбора проб и их номера; 8 – наблюдаемое русло ручья. На рисунке приведены номера проб после 90132-.

Таблица 1. Химический состав вод Блявинского и Яман-Касинского месторождений (мг/л)

| Место отбора     | год  | № образца  | pH   | Eh  | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Fe <sub>общ.</sub> | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> |
|------------------|------|------------|------|-----|-----------------|-------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|
| карьер*          | 2009 | 6006-17    | 3.0  | 574 | 56.7            | 2255                          | 19                 | 33               | 49               | 246              | 279              | 73               | 214             | 8              |
| уч. 1*           | 2007 | 90132      | 2.8  | 470 | 567.0           | 3130                          | 15                 | 92               | 6                | 287              | 578              | —                | 309             | 3              |
| уч. 2*           | 2007 | 90132-2    | 2.6  | 610 | 496.0           | 6840                          | 66                 | 124              | 48               | 488              | 267              | —                | 166             | 1              |
| уч. 4*           | 2007 | 90132-4    | <2.0 |     | 7090.0          | 194500                        | 15600              | 3870             | 1690             | 6280             | 8                | —                | 44              | 2              |
| уч. 3*           | 2009 | 6006-15    | 2.1  | 400 | 17.0            | 121000                        | 5150               | 9800             | 750              | 160              | 1                | 702              | 10              | 2              |
| уч. 4*           | 2009 | 6006-37    | 1.7  | 468 | 5317.0          | 250000                        | 28900              | 7000             | 2600             | 15960            | 11               | 23830            | 18              | 4              |
| уч. 4*           | 2009 | 6006-38    | 1.5  | 405 | 4963.0          | 149000                        | 61200              | 7900             | 2000             | 12120            | 6                | 19030            | 1               | 2              |
| уч. 5*           | 2009 | 6006-23    | 6.3  | 275 | 131.7           | 2400                          | <1                 | <1               | <1               | 167              | 366              | 11               | 297             | 8              |
| лу́жа на берме** | 2005 | 90118-2В   | 2.7  | 446 | —               | 27900                         | 2140               | 2                | 2350             | —                | —                | —                | —               | —              |
| мочажина**       | 2005 | 90118-3/1В | 2.6  | 640 | —               | 1765                          | 256                | 32               | 134              | —                | —                | —                | —               | —              |
| мочажина**       | 2005 | 90118-3/2В | 2.7  | 650 | —               | 1952                          | 268                | 34               | 133              | —                | —                | —                | —               | —              |
| мочажина**       | 2005 | 90118-4В   | 2.5  | 522 | —               | 17280                         | 2850               | 206              | 1900             | —                | —                | —                | —               | —              |
| мочажина**       | 2005 | 90118-5В   | 2.5  | 490 | —               | 26090                         | 3260               | 154              | 1420             | —                | —                | —                | —               | —              |
| ручей**          | 2005 | 90118-6В   | 3.2  | 560 | —               | 11094                         | 30                 | 63               | 970              | —                | —                | —                | —               | —              |

Примечание. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> во всех пробах меньше предела обнаружения; прочерки – компонент не определялся; содержания ионов – в мг/л; \* – Блявинское месторождение, \*\* – Яман-Касинское месторождение.

Участок 3 находится на песчано-глинистом конусе выноса метасоматитов. Во влажный период (летом 2009 г.) породы были неравномерно покрыты алуноген-мелантерит/бутитовыми корками мощностью до 3–4 мм (6006-16). Поровые воды с pH = 1.94 имели голубую окраску, в катионном составе преобладали медь и железо (табл. 1). Сульфатные корки на берегах водотока в центральной части состояли из халькантита с примесью мелантерита (6006-13а), а оторочка-«юбочка» – из алуногена (6006-13б). Части сульфатной ко-

рочки различаются химически по содержаниям главных (Cu, Fe, Zn, Al) и второстепенных компонентов. Наибольшие содержания Zn и Mg приурочены к алуногеновой оторочке, меди и железа – к халькантит-мелантерит-бутитовой (табл. 2). По соотношению катионов воды и сульфаты в целом соответствуют.

Участок 4 характеризует песчано-глинистые продукты разрушения пиритовых метасоматитов вблизи устья штольни, с многочисленными промоинами от временных водотоков. Поровая вода в

**Таблица 2.** Состав сульфатов Блявинского и Яман-Касинского месторождения, мас.%

| Проба     | метод анализа | Fe    | Cu    | Zn    | Ca   | Al   | Mg   | Na   |
|-----------|---------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| 90132-1   | РФА           | 3.60  | 5.40  | 0.30  | —    | —    | —    | —    |
| 90132-1   | а.а.а.        | 0.10  | 3.00  | 0.20  | 0.20 | 3.80 | 3.20 | 1.00 |
| 90132-1/2 | РФА           | 4.70  | 1.80  | 0.30  | —    | —    | —    | —    |
| 90132-1/3 | РФА           | 4.80  | 0.10  | 0.01  | —    | —    | —    | —    |
| 90132-1а  | РФА           | 2.10  | 5.40  | 0.10  | —    | —    | —    | —    |
| 90132-1а  | а.а.а.        | 0.10  | 3.70  | 0.10  | 0.40 | 3.30 | 2.60 | 1.70 |
| 90132-4б  | РФА           | 8.70  | 0.80  | 0.30  | —    | —    | —    | —    |
| 90132-1д  | РФА           | 4.10  | 0.10  | 0.01  | —    | —    | —    | —    |
| 90132-1г  | РФА           | 1.80  | 0.70  | 1.60  | —    | —    | —    | —    |
| 90132-1е  | РФА           | 0.90  | 0.10  | 0.50  | —    | —    | —    | —    |
| 6006-13а  | а.а.а.        | 1.93  | 19.40 | 0.26  | 0.21 | 1.10 | 0.17 | 0.02 |
| 6006-13б  | а.а.а.        | 2.48  | 4.90  | 0.48  | 0.07 | 4.66 | 0.26 | 0.02 |
| 6006-16   | а.а.а.        | 2.75  | 2.30  | 0.21  | 0.13 | 2.43 | 0.14 | 0.05 |
| 6006-27   | а.а.а.        | 3.60  | 0.50  | 0.29  | 0.19 | 3.00 | 1.68 | 0.04 |
| 6006-28   | а.а.а.        | 10.60 | 1.30  | 0.27  | 0.13 | 1.30 | 1.66 | 0.02 |
| 6006-29   | а.а.а.        | 11.50 | 1.30  | 0.28  | 0.10 | 1.60 | 1.76 | 0.03 |
| 6006-31   | а.а.а.        | 2.80  | 0.80  | 0.38  | 0.09 | 3.80 | 2.58 | 0.04 |
| 6006-33   | а.а.а.        | 3.20  | 0.80  | 0.42  | 0.12 | 3.60 | 2.68 | 0.02 |
| 6006-34   | а.а.а.        | 3.30  | 0.70  | 0.39  | 0.08 | 3.60 | 2.43 | 0.03 |
| 6006-35а  | а.а.а.        | 5.50  | 1.70  | 0.30  | 0.13 | 0.10 | 1.86 | 0.02 |
| 6006-35б  | а.а.а.        | 6.00  | 0.60  | 0.29  | 0.11 | 3.70 | 1.71 | 0.03 |
| 6006-36   | а.а.а.        | 6.10  | 0.70  | 0.30  | 0.10 | 3.70 | 1.70 | 0.02 |
| 90118-51  | а.а.а.        | 0.09  | 0.26  | 3.34  | —    | —    | 1.84 | 0.49 |
| 90118-52  | а.а.а.        | 0.03  | 0.23  | 3.12  | —    | —    | 1.80 | 0.31 |
| 90118-1   | а.а.а.        | 0.05  | 0.05  | 0.98  | 0.62 | 1.85 | 0.94 | 0.88 |
| 90118-2   | а.а.а.        | 0.11  | 0.27  | 1.66  | 0.28 | 3.16 | 2.26 | 1.72 |
| 90118-4   | а.а.а.        | 0.48  | 0.39  | 5.02  | 0.17 | 2.25 | 1.90 | 0.80 |
| 90118-4а  | а.а.а.        | 13.08 | 8.12  | 2.72  | 0.61 | 0.66 | 0.64 | 0.12 |
| 90118-4б  | а.а.а.        | 7.66  | 5.16  | 2.80  | 0.30 | 1.41 | 0.70 | 0.20 |
| 90118-28  | а.а.а.        | 0.59  | 0.79  | 6.64  | 0.15 | 3.32 | 0.98 | 0.06 |
| 90118-30  | а.а.а.        | 1.35  | 0.37  | 3.78  | 0.27 | 3.02 | 1.62 | 0.31 |
| 90118-31  | а.а.а.        | 0.47  | 1.37  | 4.88  | 0.49 | 2.68 | 1.68 | 0.37 |
| 90118-32  | а.а.а.        | 1.32  | 1.35  | 5.76  | 0.24 | 4.02 | 0.72 | 0.09 |
| 90118-33  | а.а.а.        | 1.31  | 1.37  | 5.40  | 0.28 | 3.86 | 0.72 | 0.09 |
| 90118-34  | а.а.а.        | 12.67 | 0.11  | 0.90  | 0.51 | 0.79 | 0.19 | 0.09 |
| 90118-38  | а.а.а.        | 11.68 | 0.38  | 1.68  | 0.16 | 0.80 | 0.19 | 0.07 |
| 90118-40  | а.а.а.        | 0.29  | 0.88  | 4.54  | 0.21 | 4.89 | 0.62 | 0.03 |
| 90118-43  | а.а.а.        | 6.68  | 0.30  | 12.00 | 0.25 | 0.92 | 0.09 | 0.05 |
| 90118-45  | а.а.а.        | 5.58  | 0.52  | 2.74  | 0.14 | 3.18 | 0.52 | 0.05 |
| 90118-47  | а.а.а.        | 15.18 | 0.07  | 2.92  | 0.22 | 0.35 | 0.14 | 0.09 |
| 90118-48  | а.а.а.        | 0.11  | 0.29  | 2.10  | 0.66 | 3.15 | 0.54 | 0.06 |
| 90118-51  | а.а.а.        | 0.09  | 0.26  | 3.34  | 0.20 | 3.45 | 1.84 | 0.49 |
| 90118-52  | а.а.а.        | 0.03  | 0.23  | 3.12  | 0.16 | 3.38 | 1.80 | 0.31 |

Прмечание. Номера, начинающиеся на 90132- и 6006- – Блявинское месторождение; номера, начинающиеся на 90118- – Яман-Касинское. Прочерки – элемент не определен (РФА определяет только элементы тяжелее Ti).

промоинах кислая (рН около 1.5), высокоминерализованная (табл. 1). На стенках и дне промоин формируются сульфатные корки.

Более влажные пастообразные сульфаты бурого цвета без видимой зональности (6006-27, 6006-31, 6006-33, 6006-34, рис. 3, табл. 2) представлены мелантеритом и алуногеном, реже – эпсомитом, с примесью продуктов дегидратации (ссомольнокит). По сравнению с поровыми водами, сульфаты обогащены Zn. Наблюдается тенденция увеличения доли

**Cu и Zn, и уменьшения доли Fe в сульфатах из нижней части потоков.**

Сухие сульфатные корки зональны (6006-28, 6006-29, 6006-35, 6006-36, 6006-37, рис. 3, табл. 2). Зональность обусловлена дегидратацией сульфатов. В верхней, более сухой части потока подошва корок состояла из розенита с примесью мелантерита, а верхняя часть – из ссомольнокита. В нижней, более влагонасыщенной части, в подошве корки преобладал мелантерит, а верхняя состояла из

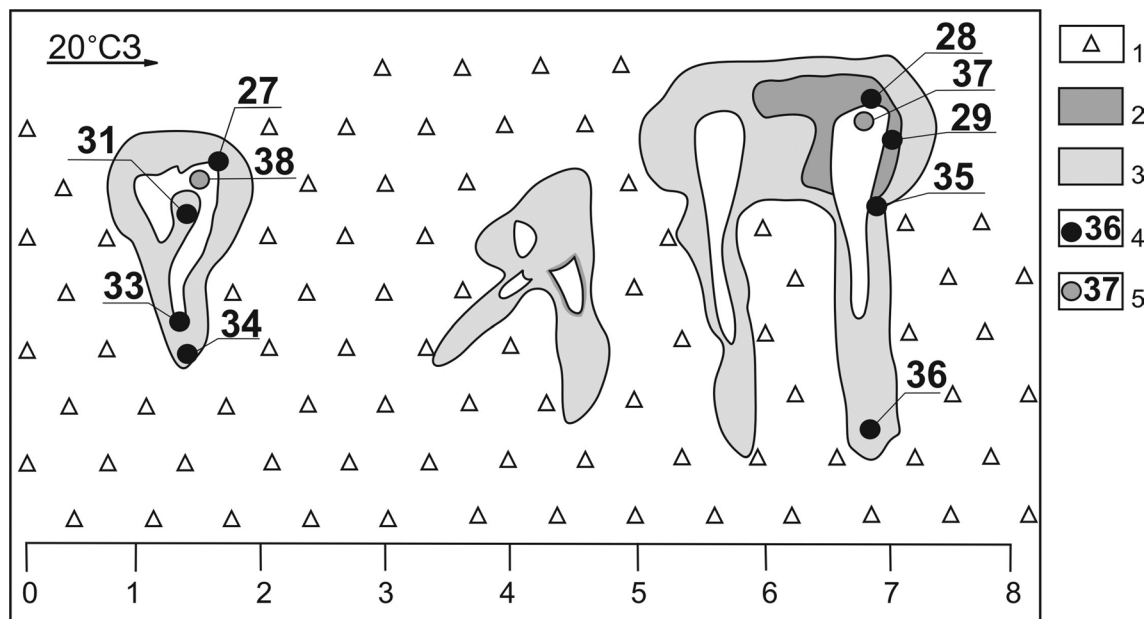


Рис. 3. Зарисовка т.н. 4 в стенке Блявинского месторождения по состоянию на лето 2009 г.

1 – сульфидизированные дациты; 2–3 – сульфаты: 2 – голубые, 3 – белые; 4–5 – места отбора проб и их номера: 4 – сульфатов, 5 – вод. На рисунке приведены номера проб после 6006-.

розенита и ссомольнокита. В одном случае подошва корки была представлена бутитом. В катионном составе сульфатов абсолютно преобладает железо, что соответствует составу поровых вод.

Участок 5 характеризует новообразования на базальтах, приуроченные к пересыхающему водотоку со слабощелочной водой ( $\text{pH} = 7.3\text{--}7.6$ ). Сульфаты, образующиеся на базальтах представлены белыми порошковатыми корками гипса и эпсомита мощностью менее 1 мм.

На рудном складе, расположенном под устьем штольни, обломки руд и густовкрапленных пиритовых метасоматитов покрываются колломорфными корками сложных сульфатов  $\text{Fe}^{3+}$  в основном группы копиапита (цинк- и медьсодержащего), центральная часть корок представлена сростками пластинчатых кристаллов ремерита.

На **Яман-Касинском месторождении** исследована северо-восточная часть внешней стороны отвалов. Наибольшее распространение имели сульфаты вокруг подотвальных мочажин и у подошвы отвалов. Во время наблюдений сульфатные корки не образовывали потоков и не занимали значительных площадей, они были распространены мозаично.

Нами установлена зависимость химического и минерального состава сульфатов от типа минеральной подложки и положения относительно отвала и мочажин. На песчано-глинистом субстрате по берегам и на удалении от мочажин растут сульфаты в форме корок, дендритовидных, колломорфных и округлых почковидных выделений, сложенных эпсомитом и галотрихитом. На рудных об-

ломках кристаллизуются те же минералы, что и на песчано-глинистом субстрате, но они обогащены цинком. На базальтовых обломках встречены единичные тонко-порошковатые выцветы эпсомита и алуногена. Сульфаты группы копиапита образуются в приподошвенной части отвала под обломками метасоматитов. Они устойчивы к избыточному увлажнению, образуют пастообразный агрегат, при высыхании преобразуются в смесь ремерита и галотрихита. Галотрихит образуется на всех типах подложек, но больше всего его на берегах мочажин.

Локально зональность сульфатов проявлялась в основном, в развитии продуктов дегидратации. Так, в отвесном берегу подотвального ручья росли небольшие сульфатные линзовидные корки сложенные белым сульфатом. Сульфаты нижней части корочки сложены галотрихитом и бойелитом, а верхней – галотрихитом и ганнингитом.

Техногенные воды на месторождении высокоминерализованные, кислые. В их катионном составе в застойных подотвальных мочажинах преобладает железо, в проточных – цинк при относительно низких содержаниях меди (табл. 1).

#### Сульфатные ассоциации, полученные экспериментально

В результате испарения растворов, полученных при окислении тонкозернистых сфалерит-халькопирит-пиритовых руд месторождения Яман-Касы [6], на стенках и дне стаканов с остатками не-

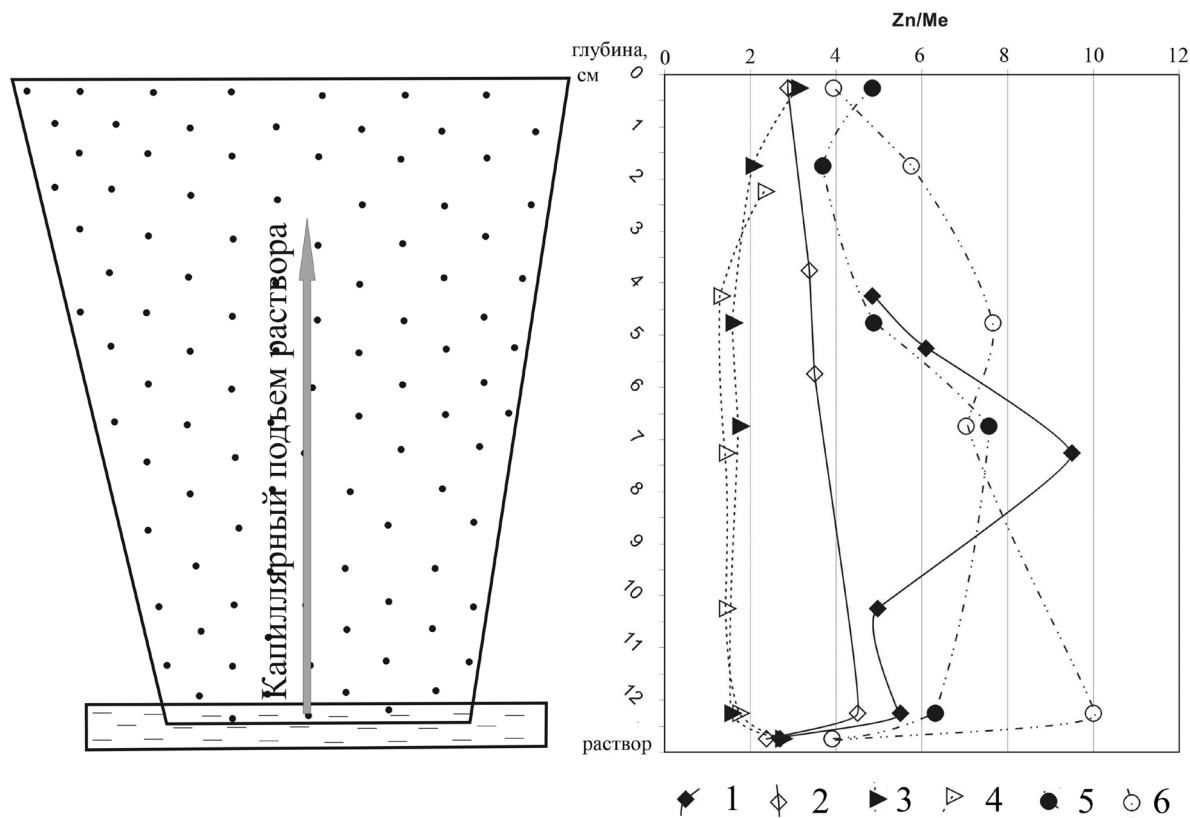


Рис. 4. Схема проведения эксперимента и соотношение металлов в растворах.

1 – раствор Zn-Cu, pH = 4.8; 2 – раствор Zn-Cu, подкислен до pH = 2.0; 3 – раствор Zn-Mg, pH = 6.3; 4 – раствор Zn-Mg, подкислен до pH = 2.0; 5 – раствор Zn-Al, pH = 2.9; 6 – раствор Zn-Al, подкислен до pH = 1.44.

разложившейся руды образовались зональные сульфатные корки [7]. Изучение динамики вывода в раствор металлов подтвердило известную закономерность опережающего окисления сфалерита по сравнению с халькопиритом и пиритом.

Изучение минерального состава новообразований показало, что они слабо зависят от начального pH: верхняя зона была представлена желтым копиапитом, на который нарастали сферолиты и иголки ганнингита (pH = 2, 4) или кокимбита (pH = 6, 8). Ниже развивалась ассоциация копиапита и билинита. Дно и стенки во всех случаях были покрыты гидроксидами железа, на дне также формировались гипс и ромбоклаз. В химическом составе сульфатов доля цинка среди металлов составляла 26–36% (атомные количества) с минимумом в опыте с начальным pH = 2. В этом опыте в сульфатах было максимальное количество железа (70%) и наибольшая доля  $\text{Fe}^{3+}$  (89%). Медь занимает 3–4% от суммы металлов. В исходном образце доля цинка составляла 19%, железа – 75%, меди – 6% [7].

В сульфатных выцветах, образовавшихся на образцах руд за счет окисления и взаимодействия с атмосферной влагой, ранее были диагностированы ромбоклаз, ремерит и ссомольнокит [9].

Таким образом, при длительном испарении в застойных условиях, основными формами новообразований являются сложные сульфаты, содержащие  $\text{Fe}^{3+}$  (копиапит и билинит) и сульфаты  $\text{Fe}^{3+}$  (кокимбит и ромбоклаз). Вариации валового химического состава сульфатных ассоциаций можно объяснить изоморфизмом группы копиапита. Повышенная доля цинка в сульфатах отражает опережающее разложение сфалерита по отношению к халькопириту и, особенно, к пириту.

Эксперимент по разделению металлов в сульфатной форме в пористой среде показал, что, благодаря капиллярным процессам, растворы могут подниматься на высоту более 10 см. Металлы в кристаллизующихся при испарении сульфатах неравномерно распределяются по высоте. При этом только соотношение металлов в сульфатах верхней корочки соответствует таковому в растворе (рис. 4, табл. 3, 4).

При испарении растворов смеси сульфатов Zn и Mg (pH = 6.3 и pH = 2.0) в сульфатах средней части колонки по сравнению с раствором накапливается Mg. Учитывая то, что в средней части стакана испарение происходит медленнее, эффект может быть связан с большей подвижностью Mg. Начальное pH раствора не влияет на поведение металлов.

**Таблица 3.** Содержания металлов в растворе для проведения эксперимента, мг/л.

| Проба  | pH   | Zn   | Cu     | Mg   | Al   |
|--------|------|------|--------|------|------|
| 6501-3 | 4.8  | 4235 | 1577   |      |      |
| 6501-4 | 2.01 | 8100 |        | 2916 |      |
| 6501-5 | 6.36 | 6950 |        | 2500 |      |
| 6501-6 | 2.00 | 6800 | 2856.7 |      |      |
| 6501-7 | 2.89 | 6750 |        |      | 1734 |
| 6501-8 | 1.44 | 6750 |        |      | 1734 |

Примечание. Пустые клетки – отсутствие компонента в эксперименте.

При испарении растворов смеси сульфатов Zn и Cu наблюдается обогащение Zn всех частей колонки. Избыток Cu **осаждается в виде халькантита в поддоне** вне стакана. Более контрастно это проявлено в растворах с большим начальным pH (4.8), чем в более кислых (pH = 2.0), **максимальное обогащение наблюдается в средней части колонки**. Раствор с pH = 4.8 испарился, не достигнув поверхности песка.

Поведение Zn и Al неоднозначно. Наблюдается значительное обогащение цинком всех частей колонны. Наиболее приближен к исходному раство-

ру по соотношению металлов состав верхней части. Более контрастно разделение проявлено в более кислых растворах. Избыток сульфата алюминия кристаллизуется в поддоне.

Таким образом, в результате испарения искусственных растворов сульфата в пористой среде было получено зональное распределение металлов в водорастворимой форме. Капиллярный подъем обеспечил накопление относительно более подвижных элементов (**Mg по отношению к Zn, Zn по отношению к Cu, Al**). **Более длительное существование влажных условий способствовало разделению металлов**. В кислых средах с преобладанием более подвижной ионной формы металлов разделение более эффективно.

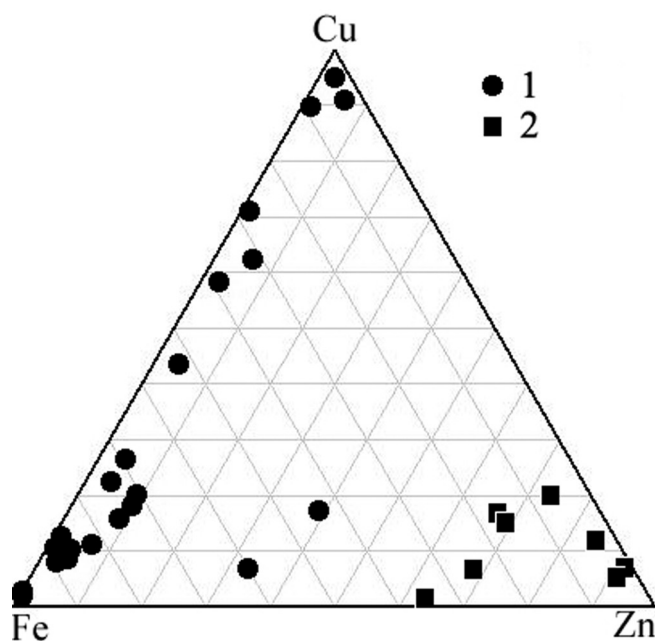
Наличие примесей ускоряет процесс дегидратации. Известно, что мелантерит с примесью меди или цинка или халькантит с примесью железа менее устойчивы к дегидратации, чем чистые минералы [12]. Однако, чистые минералы по-разному устойчивы к дегидратации.

Для изучения дегидратации исследовались синтетические сульфаты – химические реактивы. Эпсо-мит (сульфат магния семиводный, квалификации хч)

**Таблица 4.** Содержания металлов в модельном пористом субстрате, г/т

| Проба   | Zn     | Cu    | Mg     | Al     | Высота с поверхности, см |
|---------|--------|-------|--------|--------|--------------------------|
| 6501-3а | 853.3  | 176.7 |        |        | 4                        |
| 6501-3б | 323.3  | 53    |        |        | 5                        |
| 6501-3в | 313.3  | 33    |        |        | 7                        |
| 6501-3г | 420    | 84.7  |        |        | 10                       |
| 6501-3д | 526.7  | 95.7  |        |        | 12                       |
| 6501-4а | 29520  |       | 9640.2 |        | 0                        |
| 6501-4б | 1338   |       | 560    |        | 2                        |
| 6501-4в | 216.7  |       | 162    |        | 4                        |
| 6501-4г | 263.3  |       | 178    |        | 7                        |
| 6501-4д | 275    |       | 186    |        | 10                       |
| 6501-4е | 372.5  |       | 208    |        | 12                       |
| 6501-5а | 36200  |       | 11520  |        | 0                        |
| 6501-5б | 500    |       | 240    |        | 1.5                      |
| 6501-5в | 270    |       | 165    |        | 4.5                      |
| 6501-5г | 340    |       | 190    |        | 6.5                      |
| 6501-5д | 125    |       | 79     |        | 12                       |
| 6501-6а | 51500  | 18000 |        |        | 0                        |
| 6501-6б | 440    | 130   |        |        | 3.5                      |
| 6501-6в | 260    | 74    |        |        | 5.5                      |
| 6501-6д | 320    | 71    |        |        | 12                       |
| 6501-7а | 7236   |       |        | 1497   | 0                        |
| 6501-7б | 1467.3 |       |        | 399.2  | 1.5                      |
| 6501-7в | 783.9  |       |        | 160.3  | 4.5                      |
| 6501-7г | 562.8  |       |        | 74.4   | 6.5                      |
| 6501-7д | 582.9  |       |        | 92.5   | 12                       |
| 6501-8а | 34371  |       |        | 8723.9 | 0                        |
| 6501-8б | 1366.8 |       |        | 237.7  | 1.5                      |
| 6501-8в | 824.1  |       |        | 107.5  | 4.5                      |
| 6501-8г | 603    |       |        | 85.9   | 6.5                      |
| 6501-8д | 562.8  |       |        | 56.3   | 12                       |

Примечание. пустые клетки – отсутствие компонента в эксперименте.



**Рис. 5.** Соотношения главных халькофильных элементов в водорастворимых сульфатах.

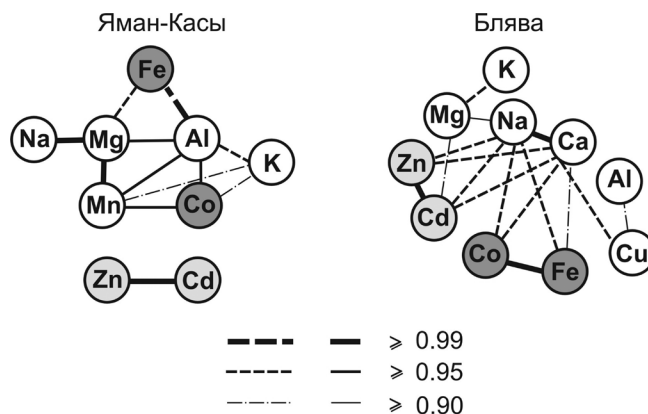
1 – сульфаты Блявинского месторождения: мелантерит, эпсомит, халькантит, алуноген, 2 – сульфаты Яман-Касинского месторождения: мелантерит, пиккерингит, эпсомит, халькантит, алуноген.

при хранении в лабораторных условиях дегидратирует с образованием гексагидрита. Госларит (сульфат цинка семиводный, квалификации хч) частично превращен в бойлеит. Халькантит (сульфат меди пятиводный, квалификации ч) оказался более устойчивым к дегидратации и оказался мономинеральным, несмотря на более низкую чистоту вещества.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показывают, что на двух сходных по геологическому строению месторождениях с различным возрастом неуправляемых процессов техногенеза (25 и 5 лет) наблюдается сходный минеральный, но различный химический состав водорастворимых сульфатов.

Общая тенденция изменения ассоциаций водорастворимых сульфатов при развитии техногенных процессов заключается в замене простых сульфатов сложными и нарастании роли сульфатов  $\text{Fe}^{3+}$  [5]. Однако в частных случаях реальных месторождений одновременно можно наблюдать ассоциации, характеризующие разные стадии техногенного процесса. Ассоциации простых сульфатов характерны для: 1) первых ассоциаций, возникающих при испарении на участках постоянного увлажнения с проточным характером вод и 2) пород подложки с относительно низкой до-



**Рис. 6.** Корреляционные связи между основными элементами водорастворимых сульфатов.

Цифрами обозначен уровень вероятности (по Стьюденту).

лей пирита. Ассоциации сложных сульфатов с преобладанием  $\text{Fe}^{3+}$  кристаллизуются: 1) при испарении застойных вод с высокопиритными породами подложки и непосредственно на колломорфных пиритных рудах; 2) из растворов, характеризующих развитую стадию окисления сульфидных руд. В обоих случаях решающим фактором образования сложных сульфатов с участием  $\text{Fe}^{3+}$  является высокое содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах, обусловленное высоким Eh и значительным вовлечением пирита в процессы окисления.

По составу техногенные сульфаты в целом, соответствуют составу руд (рис. 7). Отношение  $\text{Zn}/\text{Cu}$ , рассчитанное по средним содержаниям в рудах месторождений Яман-Касы и Блявинское [8] составляет 2.17 и 0.74 соответственно, что и определяет в целом состав новообразований (рис. 5). Нужно отметить, что повышенные концентрации цинка в сульфатах Яман-Касинского месторождения связаны не только с собственными минеральными формами, но также с высоким содержанием цинка в минералах групп пиккерингита и копиапита.

Однако корреляционные зависимости между элементами, входящими в состав сульфатов, различны. Так, в сульфатах Блявинского месторождения халькофильные и петрогенные элементы четко подразделяются на две группы, негативно связанные между собой (рис. 6), что можно приписать зрелой стадии окисления, когда в процесс вовлечены все сульфиды и минералы вмещающих пород. На Яман-Касинском месторождении характер связей менее предсказуем и может быть объяснен с позиций начальной стадии развития процессов окисления, в который вовлечены в большей мере наименее устойчивые сульфиды, такие как сфалерит (рис. 6).

Поведение петрогенных элементов – магния и алюминия, в целом, сходно на обоих месторождениях (рис. 7а). В то же время, на Яман-Касинском месторождении отчетлив тренд опережающего выведения в растворы кадмия, по сравнению с Блявинским,

где ресурсы кадмия во многом истощены (рис. 7б). Незаконмерное поведение кобальта, основным источником которого является пирит, по отношению к железу, в сульфатах Яман-Касинского месторождения, в отличие от линейного тренда поведения этих металлов в сульфатах Блявинского месторождения, также можно рассматривать как индикатор ранней стадии развития техногенных процессов (рис. 7в).

Зональность сульфатных агрегатов обусловлена несколькими факторами – составом и концентрацией растворов, соотношением в них металлов, растворимостью солей, составом и гранулометрическими характеристиками подложки. На основании эксперимента и литературных данных [11] предполагается возможность капиллярного фракционирования металлов. Вторичная зональность сульфатных корок обусловлена также возможностью дегидратации, причем наличие изоморфных примесей способствует более быстрому удалению воды, по сравнению с чистыми веществами [12].

Как показали наблюдения, чаще всего минеральный и химический состав сульфатов на уровне образца определяется составом растворов, растворимостью солей металлов и процессами дегидратации. На уровне небольшого участка ведущую роль играет подложка и характер вод – проточный или застойный. Возможность фракционирования металлов, в зависимости от их подвижности в капиллярных водах, может реализоваться только в разбавленных растворах.

## ВЫВОДЫ

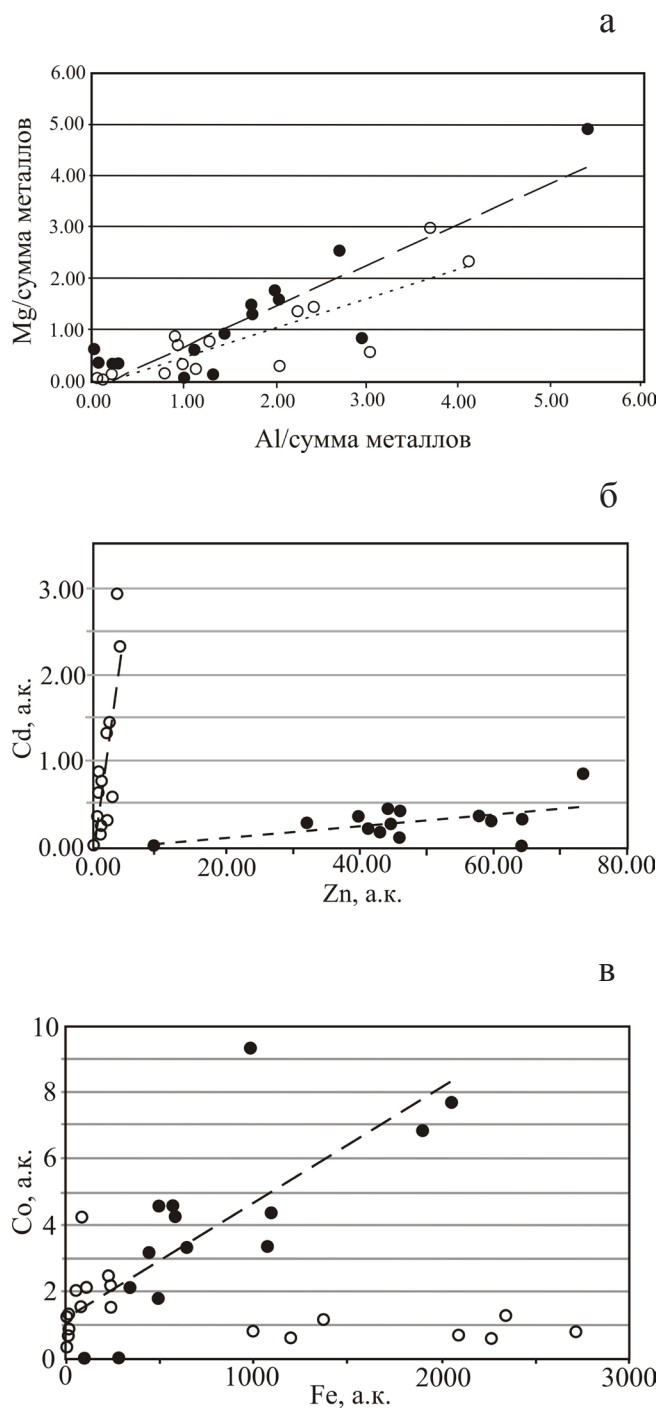
В результате исследования водорастворимых сульфатов, сформированных из техногенных вод, обязанных атмосферному окислению реликтов руд и сульфидных метасоматитов Блявинского и Яман-Касинского месторождений, установлено следующее:

1. Минеральный состав ассоциаций водорастворимых сульфатов рассмотренных месторождений в целом сходен.

2. По химическому составу сульфаты Яман-Касинского месторождения, по сравнению с Блявинским, обогащены цинком и кадмием, что соответствует начальной стадии развития процессов техногенного окисления. Сульфаты Блявинского месторождения имеют медную специфику.

3. На локальном уровне на обоих месторождениях присутствуют ассоциации простых сульфатов, включая сульфаты  $\text{Fe}^{2+}$ , характеризующие начальный этап окисления сульфидов и ассоциации сложных сульфатов  $\text{Fe}^{3+}$ , отражающие зрелый этап (по [5]). Первая из ассоциаций образуется в условиях проточных вод на подложках с умеренным содержанием пирита. Вторая формируется из застойных вод на высокопиритных подложках.

4. Зональность сульфатных агрегатов зависит от многих факторов, среди которых на локальном уровне основную роль играют соотношение про-



**Рис. 7.** Поведение петрогенных и рудогенных элементов в сульфатах.

Залитые кружки – Блявинское, пустые – Яман-Касинское месторождения. Объяснения в тексте.

цессов роста и дегидратации, а на уровне участка – состав подложки и динамика вод.

Авторы благодарны аналитикам Л.Г. Удачиной, Е.Д. Зенович и П.В. Хворову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М.: Наука, 2007. 160 с.
2. Блинов И.А. Техногенные сульфаты с отвалов месторождения Яман-Касы // Металлогения древних и современных океанов-2006. Условия рудообразования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. с. 322–326.
3. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
4. Герман-Русакова Л.Д. Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на южном Урале, М.: Изд-во АН СССР, 1962. 130 с.
5. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: УГГГУ, 1991. 256 с.
6. Маляренко М.Н. Кинетика растворения сульфидов в рудных фациях из цинково-медно-колчеданного месторождения Яман-Касы (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2002. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 280–284.
7. Маляренко М.Н., Вализер Н.И. Экспериментальное изучение кристаллизации водных сульфатов при окислении руд медно-цинково-колчеданного месторождения Яман-Касы (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2007. Гидротермальные и гипергенные системы. Т. II. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. 252 с.
8. Медноколчеданные месторождения Урала. Геологические условия размещения. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1985. 288 с.
9. Седова А.П., Щербакова Е.П. Продукты изменения биоморфных руд месторождения Яман-Касы (Южный Урал) при хранении в лабораторных условиях // Металлогения древних и современных океанов-1999. Рудоносность гидротермальных систем. Миасс: ИМин УрО РАН, 1999. С. 231–235.
10. Трофимов О.В. Первые данные о зоне окисления колчеданного месторождения Яман-Касы // Уральский минералогический сборник № 3. Миасс: ИМин УрО РАН, 1994. С. 150–154.
11. Электрокинетические свойства капиллярных систем – монографический сборник экспериментальных исследований, выполненных под руководством И.И. Жукова его учениками (О.Н. Григоровым, З.П. Козьминой, А.В. Марковичем, Д.А. Фридрихсбергом). М.-Л., Изд. АН СССР, 1956. 355 с.
12. Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance / C.N. Alpers, J.L. Jambor, D.K. Nordstrom eds. Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40. 608 p.

Рецензент А.Л. Котельникова

## Zoning of technogeneuous sulfates from Blyava and Yaman-Kasy VMS deposits – natural and experemental data

I. A. Blinov, E. V. Belogub, M. N. Malyarenok

*Institute of Mineralogy, Urals Branch of RAS*

Sulfates are result of technogeneuous acidic solutions evaporating under dump or open pit wall conditions. Sulfates from Blyava and Yaman-Kasy massive sulfide deposits were studied. Chemical composition of technogeneuous sulfates is corresponded with composition of water. Polymineral aggregates consist of minerals from melanterite, epsomite, chalcantite, and pickeringite groups are formed from acidic high mineralized solutions. Minerals from copiapite group and other  $\text{Fe}^{3+}$  sulphates were formed from acidic water with high oxidative ability. Epsomite and gypsum relate with subacid water. Sulfate aggregates are zonal. Zonality is evident in chemical and mineralogical composition on a deposit scale as well as sample scale. Large-scale zonality reflects of water composition which depends on the ore and host rocks composition, hydrodynamic regime, and duration of sulfide-bearing rocks exposition on the surface. Capillary features and evaporation rate influence the local-scale zonality. It is shown that iron and copper sulfates prevail on Blyava deposit, zinc sulfates prevail on Yaman-Kasy.

Key words: *massive sulfides, Blyava and Yaman-Kasy deposit, technogenesis, supergenes, water-soluble sulfates.*