

МИНЕРАЛЫ–МИКРОПРИМЕСИ В СОЛЯНЫХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.Ф. Сметанников

Горный институт УрО РАН, г. Пермь; *tm_djuha@mi-perm.ru*

MINERALS-MICROIMPURITY IN SALT ROCKS OF VERKHNEKAMSKOYE DEPOSIT

A.F. Smetannikov

Mining Institute UB RAS, Perm; *tm_djuha@mi-perm.ru*

Общие сведения о месторождении

Верхнекамское месторождение солей (ВКМС) расположено в центральной части Соликамской впадины Предуральяского краевого прогиба и представлено мощной (свыше 500 м) соляной толщей, которая подразделяется (снизу вверх) на подстилающую каменную соль мощностью 320–400 м, калийную залежь (70–100 м), включающую сильвинитовый (20–25 м) и сильвинит-карналлитовый горизонт (50–70 м), и покровную каменную соль (20 м). Пласты сильвинитов и сильвинит-карналлитовых пород разделяются пластами каменной соли, в нижней части которых выделяются коржи, представляющие собой переслаивание глинисто-ангидритового материала и каменной соли мощностью 20–30 см. В каменной соли содержится до 15–40 % нерастворимого в воде остатка (Н.О.). В подстилающей каменной соли (ПдКС) выделяется нижняя пачка мощностью 300–380 м и верхняя пачка (20 м), нижней границей которой является маркирующий горизонт (МГ) сульфат-карбонат-силикатного состава (0.6–1 м) (Иванов, Воронова, 1975). Все соляные породы ВКМС (табл. 1) содержат нерастворимый в воде остаток, а также микровключенные и свободные газы, количество которых в разрезе ВКМС варьирует (Сметанников, 2011). Состав Н.О. в соляных породах близок. Исключением являются карналлитовые породы (табл. 2).

Состав элементов-микроримесей в соляных породах

В соляных породах присутствует широкий спектр элементов-примесей (Сметанников, Кудряшов, 1999) – щелочные (Rb, Cs, Li), щелочно-земельные (Sr, Ba) и рассеянные (Br, I, Tl, V) и Sn, связанные с хлоридной составляющей пород. Другие элементы – TR, Th, U, Au, Ag и Pt-металлы, а также тяжёлые металлы (Hg, V, Ti, Cr, Mn, Cd, Pb, As, Zn, Cu, Fe, Be, Zr, Gf, Nb, Ta, Mo, W, и др) сконцентрированы в Н.О. соляных пород (табл. 3).

Данные о присутствии Sn в хлоридной составляющей соляных пород ранее не публиковались и получены из научно-производственных отчётов автора 1995 года. Содержание Sn в сильвинитах составляет 0.005 мас. %, в карналлитовых породах 0.01 %, в обогащённом карналлите 0.02 % (по данным РСА). В Н.О. сильвинит-карналлитовых пород содержание Sn составляет не более 1 г/т Н.О. В продуктах переработки карналлита (в товарном «магние») и шлаках Sn отсутствует, т.е. Sn в процессе электролиза уходит в «возгоны» в форме хлоридов. Концентрироваться хлорид олова может в отходах аспирации, где его содержания могут достигать высоких значений.

Установлено (Сметанников, Филиппов, 2000, 2010), что практически все элементы-примеси в Н.О. реализуются в виде собственных минералов, самородных металлов, интерметаллидов, твердых растворов или неомогенных фаз.

Распределение и состав минералов-микроримесей Н.О.

Существует два типа Н.О. – межзерновой Н.О. и Н.О. пигмента соляных минералов. Обе разновидности Н.О. при их выделении делились на осадочную и флотуруемую часть. Установлено, что в осадочной части Н.О. сконцентрированы практически все минералы из состава микроримесей, во флотуруемой части они присутствуют в незначительном количестве. Что касается благороднометалльной минерализации, то платиноиды связаны с органическим веществом, носителем которого является сульфат-

Таблица 1

Минеральный состав соляных пород ВКМС, % объёма

Минералы	Соляные породы					
	Подстилающая каменная соль		Калийная залежь			
	Каменная соль	Маркирующий горизонт (маркирующая глина)	Сильвинит	Сильвинит-карналлитовая порода	Межпластовая каменная соль	Коржи
Галит	97–99	7–13	95–45	до 45	до 92	60–85
Сильвин	–	–	5–45	1–3	–	
Карналлит	–	–	0.5–3	до 55	–	
Н.О.	1–3	93–87	2.5–6	до 6	10–12	40–15

Таблица 2

Минеральный состав нерастворимого осадка соляных пород, мас. %

Минералы	Нерастворимый в воде остаток соляных пород			
	Каменная соль	Маркирующий горизонт (МГ)	Сильвинит	Карналлитовая порода
Ангидрит	40	42	44	5
Гипс	10	21	5	3
Ярозит	1.1	сл.	–	–
Доломит	24	11	20	18
Кварц	12	12	12	35
Полевые шпаты	1.5	11	8	26
Хлорит	3.5	1.5	3	3
Гидролюда	0.8	1	3	–
Тальк	–	–	–	3
Пирит	0.2	0.5	–	–
Гематит	0.6	0.6	сл.	–
Гетит	–	–	1.5	–
Лепидокрокит	–	–	–	3
C _{орг}	0.9	1.35	1.1	1.54

Таблица 3

Содержание элементов-примесей в нерастворимом осадке соляных пород, мкг/г

Элемент	C, мкг/г	Элемент	C, мкг/г	Элемент	C, мкг/г
Li	9.3	Rh	<0.1	Ho	0.61
Be	0.67	Pd	3.3	Er	1.3
Sc	11	Ag	2.6	Tm	0.13
V	230	Cd	0.12	Yb	1.2
Cr	120	Sn	0.67	Lu	0.19
Co	10	Sb	0.56	Hf	1.4
Ni	100	Te	0.89	Ta	0.50
Cu	3500	Cz	0.40	W	0.68
Zn	60	Ba	230	Re	<0.04
Ga	5.4	La	7.7	Ir	<0.02
As	6.1	Ce	18	Pt	0.79
Se	17	Pr	2.6	Au	0.17
Rb	28	Nd	11	Hg	0.16
Sr	280	Sm	3.1	Tl	0.11
Y	9.1	Eu	0.76	Pb	3.4
Zr	48	Gd	2.9	Bi	0.15
Nb	2.8	Tb	0.42	Th	2.0
Mo	1.1	Dy	2.4	U	1.3

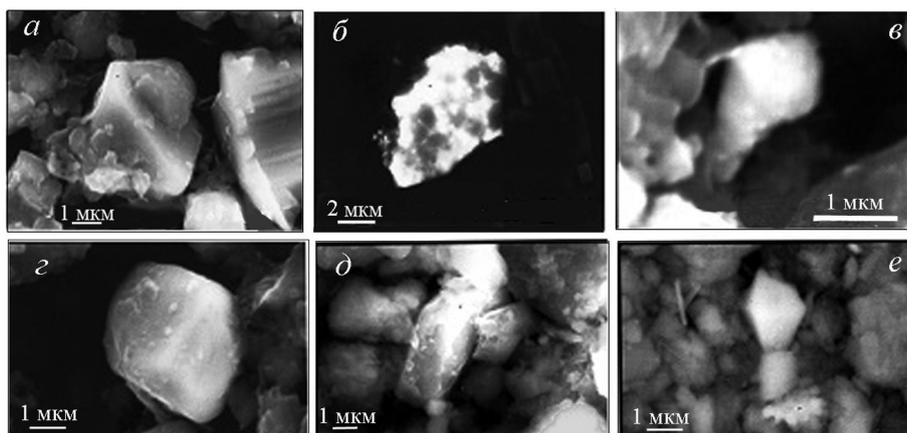


Рис. Минералы-микропримеси нерастворимого осадка соляных пород: а – сфалерит, б – Pb-Sb-минерал, в – Fe-Zn-соединение, г – монацит-(Ce), д – циркон, е – апатит. SEM-фото.

ная составляющая межзернового Н.О. Минеральной формы платиноидов не обнаружено. Во флотируемой части Н.О. пигмента сконцентрированы соединения золота неорганического происхождения, а в осадочной части соединения Au с Ag и Cu, Au-содержащий пирит и самородное золото.

Пигмент сильвина формируют гетит+гематит, доломит, кварц, благороднометаллическая минерализация и минералы-микропримеси. Количество пигмента в сильвине составляет 0.2–0.4 %. Общее содержание Н.О. в сильвините составляет 3–6 % (Сметанников, 2012).

С межзерновым Н.О. соляных пород (каменная соль) связаны пирит, целестин, стронциобарит, монацит, шеелит, сфалерит, сульфид Cu и Mn, самородные выделения Ni, Fe, Pb, Sb или их твёрдые растворы и интерметаллиды, а также соединения Ni-Fe, Cu-Fs, Sb. В межзерновом Н.О. сильвинита добавляются следующие минералы – циркон, целестин, халькопирит, экерит, гётит. В Н.О. карналлита добавляются нукундамит, апатит, силикат Fe-Ni-Al, самородное железо, гётит.

В пигменте сильвина минералы-микропримеси представлены интерметаллидами Au, Ag, Cu, силикатом Ni, цирконом, монацитом, самородным Ni, Sn, Au силикатом Sn, касситеритом, баритом, халькопиритом, негомогенными фазами Sn, Pb, Si, твёрдыми растворами Cu, Zn, соединениями Fe, Cr, Ti и Ni, Fe, Co. Здесь локализован наиболее «полный» набор минералов-микропримесей.

Процессы перекристаллизации в калийной залежи сопровождаются отгонкой пигмента в краевые части зёрен соляных минералов и в межзерновое пространство, что способствует смешиванию межзернового Н.О. соляных минералов и Н.О. пигмента. В Н.О. солей ПдКС минералы микропримеси сконцентрированы в Н.О. межзернового пространства (Сметанников, 2012).

В целом набор минералов-микропримесей в Н.О. соляных пород во всем разрезе идентичен. Минералы зарегистрированные в калийной залежи и не отмеченные в ПдКС, скорее всего, находятся в малом количестве, не обеспечивающем их регистрации в нижних частях разреза соляной толщи. Последние данные (Сметанников, 2015) указывают на то, что даже в нижней части разреза ПдКС встречаются минералы, отмеченные в калийной залежи (шеелит, монацит).

Ниже показана часть минералов-микропримесей, сгруппированных по признаку главного или одного из главных элементов (см. рисунок). Способ выделения минералов (Сметанников, 2014) обеспечивал целостность мельчайших выделений минералов. Анализ квалифицировался как приближённо-количественный. Принадлежность того или иного выделения к какому либо минералу оценивалась по стехиометрическим соотношениям компонентов. В случае невозможности отнесения какого-либо обособления к минералу использовался термин «соединение» и «негомогенная фаза».

Обсуждение результатов исследований

Из сравнения данных по содержанию элементов-микропримесей в Н.О. и результатам микрозондового анализа видно, что даже при содержании 0.5 г/т какого либо элемента в Н.О. диагностика проводилась достаточно уверенно. Для извлечения частиц минералов из Н.О. использовался капиллярный метод, позволяющий на 2–3 порядка увеличить концентрацию изучаемых минералов. Метод был изобретён в 1998 году при исследованиях соляных пород. (Сметанников, 2014); весь исследованный материал получен благодаря этому методу.

Из результатов исследований следует, что особенностью минералов-микропримесей Н.О. является большое разнообразие состава и форм нахождения, которые могут характеризовать акцессорные минералы многих формаций – как изверженных пород, так и рудных формаций. Ранее была показана тесная связь благороднометалльной минерализации с органическими соединениями благородных металлов и сингенетичность органических соединений с соляными породами (Сметанников, 2012). Анализ представленного материала дополняет этот вывод и свидетельствует об отсутствии связи минералов-микропримесей с изверженными породами Урала как источниками сноса. Образование микро и нановыделений минералов-микропримесей происходило в самой рапе одновременно с формированием соляных пород. Скорее всего, этим объясняется многообразие минералов, которое коррелируется с элементным составом морской воды. Пестрота состава – наличие негомогенных фаз, интерметаллидов, твёрдых растворов, не дошедших до стадии кристаллизации, и монометаллов, возможно, является следствием (влиянием) консервирующих свойств хлоридной среды. Наличие Sn в солях свидетельствует о возможности его накопления в солях, хотя содержание его в морской воде составляет всего $3 \times 10^{-7}\%$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что формирование Н.О., благороднометалльной минерализации и комплекса минералов-микропримесей происходило в процессе формирования толщи солей. Набор минералов-микропримесей свидетельствует о том, что он не может быть привязан к какой либо области сноса при разрушении изверженных пород. Формирование солей, их Н.О., благороднометалльной минерализации и комплекса минералов-микропримесей происходило без привноса вещества извне.

Полезными компонентами, получившими промышленную оценку, являются благородные металлы в форме органических соединений. Перспективной является оловянная минерализация в хлоридной форме, оценку которой ещё предстоит сделать.

Литература

- Иванов А.А., Воронова М.Л.* Верхнекамское месторождение калийных солей. Л.: Недра, 1975. 219 с.
- Сметанников А.Ф., Кудряшов А.И.* Элементы примеси пород соляной толщи Верхнекамского месторождения // Проблемы горного недроведения и системологии: Матер. науч. сессии ГИ УрО РАН. Пермь, 1999. С. 41–44.
- Сметанников А.Ф., Филиппов В.Н.* Некоторые особенности минерального состава соляных пород и продуктов их переработки (на примере Верхнекамского месторождения солей) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского. Пермь, 2010. С. 99–113.
- Сметанников А.Ф.* Об образовании водорода при радиолизе кристаллизационной воды карналлита и возможные следствия этого явления // Геохимия. 2011. № 9. С. 971–980.
- Сметанников А.Ф.* Минералогия солей и благородных металлов Верхнекамского месторождения. Автореф. докт. дисс. Сыктывкар, 2012. 40 с.
- Сметанников А.Ф.* Капиллярный метод извлечения микро- и наночастиц минералов из тонких фракций для последующего микронзондового анализа // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения-2014). Сыктывкар, 2014. С. 177–178.
- Сметанников А.Ф., Оносов Д.В.* Частицы космического происхождения в солях Верхнекамского месторождения // Стратегия и процессы освоения георесурсов. Матер. науч. сессии ГИ УрО РАН. Пермь, 2015. С. 20–25.