



Рис. 3. Спектры пропускания кварцевых стекол, выплавленных из промышленной кварцевой крупки жилы «Беркутинская», полученной флотацией, и крупки кварца этой же жилы, приготовленной агломерацией.

удаления минеральных включений. Спектры свидетельствуют о более полной очистке кварцевого сырья способом агломерации.

Предложенные процессы в технологии получения высокочистых кварцевых концентратов не требуют кардинального изменения технологической оснастки производств и могут быть внедрены с минимальными материальными и трудовыми затратами.

#### Литература

Минералургия жильного кварца. Кыштымский горно-обогатительный комбинат / Под ред. В. Г. Кузьмина, Б. Н. Кравца. М.: Недра, 1990. 294 с.

Смолянинов Н. А. Практическое руководство по минералогии. М.: Недра, 1972. 357 с.

Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Латин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Л.: Наука, 1969. 822 с.

*П. Г. Аминов, Г. Ф. Лонцакова*  
 Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс  
 aminovp@mail.ru

#### **Осадкообразование в водотоках под воздействием отходов обогащения колчеданных руд (Карабашская геотехническая система, Южный Урал)** (научный руководитель В. Н. Удачин)

Карабашская обогатительная фабрика, построенная в 30-е годы для обогащения руд Карабашской группы медноколчеданных месторождений, проработала до 1989 г., выпуская медный и цинковый концентраты [Белогуб и др., 2003]. До 1952 г. отходы обогащения (пиритные «хвосты») сбрасывались без каких-либо природо-

охранных мер в русло реки Сак-Элга, в результате чего здесь образовалась техногенная залежь площадью около 2.5 км<sup>2</sup> и мощностью от 0.2–0.3 до 2.0 м, содержащая до 30–50 % пирита [Кораблев, 2002]. Характеристика химического и минерального составов, а также объемов отходов обогащения приведены в работах [Степанов и др., 1992; Усманов, 1995; Кораблев, 2002; Белогуб и др., 2003]. Экспериментальные исследования взаимодействия природной воды с материалом отходов проведены Н. В. Ожерельевой и С. Б. Бортниковой [2006].

Нами выполнен расчет форм металлов в естественных водах и различных точках гидросети (схема опробования и состав вод приведены в работе [Аминов, 2008]) по результатам численного моделирования в программе WATEQ4F [Ball et al., 1991]. Эта программа предназначена для выявления форм нахождения элементов в растворе и расчета индекса насыщения и различных минеральных фаз в природных низкотемпературных водах. База данных WATEQ4F содержит описание около 300 минералов и 400 компонентов в растворе. Определены индексы насыщения минеральных фаз, которые говорят о потенциальной минералообразующей способности природно-техногенных вод. Определен химический состав и проведен рентгенофазовый анализ донных отложений, а также эксперимент по определению потенциальных форм нахождения металлов в донных отложениях (методика постадийных экстракций [Tessier, 1979]).

*Воды на техногенном участке «Рыжего»* ручья характеризуются низкими значениями pH (2.75) и высокими содержаниями типоморфных для Карабашской геотехнической системы металлов – Fe, Cu, Zn, Pb и Cd. По характеру распределения форм нахождения металлов они близки к водам, образующимся на первых этапах эксперимента Н. В. Ожерельевой [2006] при соотношениях вода/порода (В/П) 10:1 и 70:1, поскольку этот водоток характеризуется наименьшим дебитом из всех опробованных. В соответствии с термодинамическими расчетами по программе WATEQ4F, Fe здесь находится в окисленной трехвалентной форме. Сульфатные комплексы  $\text{FeSO}_4^+$  и  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  (84 %) доминируют над ионной и гидроксидной формами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  (не превышает 15 %). Cu и Zn находятся в форме аквакомплексов нейтральных сульфатных комплексов  $\text{CuSO}_4^0$  (aq.),  $\text{ZnSO}_4^0$  (aq.) и в свободной ионной форме (до 63 %). Zn образует также отрицательно заряженный комплекс  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ .

По результатам термодинамических расчетов в пересыщении находятся фазы барита, гематита, магнетита, ярозитов различного состава. Дифрактограмма состава донных отложений с этого участка водотока фиксирует наличие фаз, отвечающих составу «хвостов» – кварц, пирит, серицит, минералы группы полевых шпатов [Аминов, 2008]. Из новообразованных минералов на дифрактограмме фиксируется гипс, некоторые слабовыраженные пики минералов группы копиапита, образовавшихся из остаточных растворов при высушивании пробы. Ярозит не обнаружен. Количество новообразованного барита, если таковой присутствует, крайне мало, ввиду малого количества Ba в растворе, и поэтому не дает отражений на дифрактограмме. Индекс насыщения гипса в воде этого водотока – 0.012, то есть он близок к состоянию равновесия, поэтому не исключено, что в некоторые периоды при колебании физико-химических условий он достигает состояния пересыщения и выпадает в виде минеральной фазы, что и наблюдается при исследовании донных отложений «Рыжего» ручья. Надо сказать, что все новообразованные фазы в условиях данных водотоков неустойчивы, и, при изменении pH, температуры и других физико-химических показателей постоянно происходят процессы растворения и переотложения минеральных

фаз. По результатам постадийных экстракций установлено, что до 50 % Cu, Fe и Cd в донных отложениях находятся в потенциально подвижной форме, а доля «подвижного» Zn достигает 70 %.

В фоновых водотоках все Fe находится в гидроксидной форме: как в форме нейтральных акваионов  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  (от 60 до 85 %), так и различно заряженных ионов  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . Большая часть Cu представлена нейтральными комплексами  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  и  $\text{Cu}(\text{CO}_3)^0$  (aq.) (до 35 %). До 10 % Cu может находиться в свободной ионной форме, Zn – в форме карбонатных комплексов или в свободной ионной форме.

Для пробы р. Сак-Элга (до Богородского пруда) пересыщенными по результатам термодинамических расчетов являются фазы гидроокислов-окислов Fe и Al (бемит, диаспор, гибсит, ферригидрит, гетит, гематит, маггемит). Воды р. Миасс (фон) также характеризуются насыщением этими фазами с меньшим количеством алюминиевых минералов, а повышенное содержание Ca и Mg в совокупности с гидрокарбонатным анионным составом может приводить к образованию кальцита, арагонита и доломита в донных отложениях (индексы насыщения соответственно: 0.41; 0.266; 0.408).

Дифрактограммы состава отобранных в данных точках донных отложений идентичны и представлены пиками терригенных минералов: кварца, слюды и минералов групп хлорита, амфибола и полевых шпатов. Рассчитанные в программе WATEQ4F минеральные фазы на дифрактограмме [Аминов, 2008] не фиксируются. Это может происходить в результате сложных природных взаимодействий живых организмов, как с водой, так и с донными осадками. На данных точках фиксируется большое количество органического вещества (содержание органического углерода составляет от 5–8 до 14 %). Вероятно, ими и поглощается избыток Ca и Mg, а также других биофильных элементов, что препятствует образованию минералов этих элементов в осадке. Экспериментально установлено, что до 80 % Cu и Cd в донных отложениях связано с органическими комплексами, и остальная их доля приходится тоже на прочносвязанные соединения. До 40 % Zn также связано с органикой и только 30 % находятся в потенциально подвижных формах.

В зонах смешения природных вод с техногенными происходит резкая смена физико-химических условий, что приводит к трансформации форм нахождения элементов в растворе и минеральной фазе. Итог таких преобразований зависит от соотношения дебитов водотоков и исходного состава вод. На данной территории можно выделить два типа зон смешения: малый дебит природного водотока – р. Сак-Элга – «Рыжий» ручей и значительное разбавление – р. Миасс–р. Сак-Элга [Аминов, 2008]. В первом случае в «живой» реке Сак-Элга после впадения «Рыжего» ручья наблюдается полная гибель организмов, как растительного (начиная от микроуровня диатомовых водорослей до макрофитов), так и животного (зообентос, зоопланктон, моллюски, рыбы) происхождения. Но, благодаря существенному разбавлению, воды на данном участке не такие кислые – pH 5.92, хотя сохраняется повышенное содержание тяжелых металлов и сульфат-иона. При повышении pH происходит гидролиз Fe и Al, начинают выпадать гидроксидно-железистые охры и гидроксиды Al, что и наблюдается на участках замедленного течения.

Точка отбора находилась на удаленном расстоянии от места слияния реки с ручьем, но процессы гидролиза на данном участке продолжаются. Поэтому Fe в воде находится как в нейтральной ( $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ) форме «микрочастицы», еще не выпавшей в осадок (до 10 %), так и в форме заряженных ионов:  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (до 90 %) и  $\text{FeOH}^{2+}$ . В результате щелочного барьера при смешении кислых вод «Рыжего» ручья и вод

р. Сак-Элга с рН 6.64 значительная часть металлов сорбируется новообразованными гидроксидами, вследствие чего выводится из миграционного цикла. Так, содержание Al на этом участке падает в 4500 раз, Fe – 845, Cu и Zn – 600 и 15 раз соответственно. Несорбированная часть металлов продолжает мигрировать преимущественно в свободной ионной форме (до 80 %), но еще присутствуют акватированные нейтральные сульфатные комплексы  $\text{CuSO}_4^0$  (aq.),  $\text{ZnSO}_4^0$  (aq.) (до 20 %). Cu образует также положительно заряженный комплекс  $\text{CuHCO}_3^+$  (до 10 %), а также нейтральный акватированный ион  $\text{CuCO}_3^0$  (aq.) до 5 %. Из-за резкого уменьшения концентраций металлов, насыщения раствора не наблюдается и, как показывают результаты термодинамического моделирования, минералообразование здесь затруднено. Дифрактограмма состава донных отложений с этого участка водотока характеризуется «размытостью» и малой интенсивностью пиков даже для таких фаз, как кварц [Аминов, 2008]. Также наблюдаются низкоинтенсивные пики, характерные для слюды и хлорита. Отражения других минералов «забиваются» сильным фоном гидроокислов Fe и Al. В составе донных отложений до 70 % Zn и Cd находятся в потенциально подвижной форме, Fe и Cu, напротив, прочно связаны.

При дальнейшем разбавлении техногенных вод, (слияние с р. Миасс [Аминов, 2008]) продолжают выпадать гидроксиды Fe и Al. Еще до 20 % Cu мигрирует в свободной ионной форме, остальная Cu связана с гидрокарбонат-карбонатными комплексами также, как и в фоновой точке. Только 25 % Zn связано с карбонатными формами, а основная часть мигрирует в свободной ионной форме (до 70 %) и даже в форме нейтральных акватированных ионов  $\text{ZnSO}_4^0$  (aq.) до 5 %. По расчетам, вода пересыщена относительно фаз оксидов и гидроксидов Al и Fe. Минеральная часть отложений представлена теми же фазами, что и в фоновой точке р. Миасс, плюс хорошо фиксируемые отражения, соответствующие пириту. Количественно рентгеноаморфная составляющая здесь представлена органикой и новообразованными охрами. Это подтверждается визуальными наблюдениями и степенью эвтрофикации водотока в точке отбора проб. Благодаря связыванию с органической матрицей здесь увеличивается доля «прочносвязанных» Zn, Cd (до 50 %) и Cu (до 90 %, причем 65 % связано с органическим веществом).

Рассмотренные процессы взаимодействия природных вод с техногенными, аналогичны модельному эксперименту [Ожерельева, Бортникова, 2006] взаимодействия вод с отходами. Интересно, что в конце эксперимента при интенсивной промывке (В/П 400:1) отходы становятся геохимически малоактивными. В природных условиях такие соотношения В/П недостижимы. Так, например, для аналогичной промывки всего объема вещества в хвостохранилищах (9.2 млн т [Усманов, 1995]) потребовалось бы  $3.68 \cdot 10^9$  м<sup>3</sup> воды. На территории Карабашской геотехнической системы в год выпадает около 400–500 мм осадков, 70 % из которых приходится на летнее время [Белогуб и др., 2003]. Если принять, что осадки выпадают равномерно по площади и во времени, то, например, на хвостохранилище «Новое» выпадало бы ежедневно около 290 м<sup>3</sup> воды, что соответствует соотношению В/П 1:100000. Но хвостохранилища являются более инертными загрязняющими системами, ввиду малого стока поступающих вод.

Наибольший ущерб наносит сброс хвостов в открытые водные системы. Таким является неорганизованное хвостохранилище «Сак-Элга», содержащее до 30–50 % пирита [Кораблев, 2002]. Здесь взаимодействие происходит преимущественно с верхними слоями отходов при размыве прибрежной части и при выпадении атмосферных осадков. Размыв и окисление материала «хвостов» в прибрежной части

р. Сак-Элга происходит постоянно. Несмотря на короткое время взаимодействия материала хвостов с водами ливневых дождей, образуются кислые высокометалльные рассолы при растворении сульфатных новообразований с испарительного барьера. Во время морозящих дождей в локальных депрессиях могут образовываться микро-водоемы с соотношениями В/П, соответствующими эксперименту. То есть в процессе естественного природного взаимодействия вод с материалом «хвостов» могут образовываться воды различного состава, соответствующего любому этапу эксперимента.

Таким образом, сравнение данных, полученных экспериментальным путем с результатами исследования минерального и химического состава естественных донных отложений поверхностных водотоков, позволяет сделать вывод о том, что перво-степенным фактором седиментогенеза в природных водотоках является насыщение вод при взаимодействии с породами области дренирования и дальнейшим улавливанием новообразований и терригенных частиц подводными обрастаниями по принципу фильтра. В дальнейшем, осадкообразование происходит путем гравитационного осаждения образованной эпифитовзвеси в местах понижения скорости течения. Основным фактором техноседиментогенеза в кислых водотоках является перенасыщение минеральными фазами вод-рассолов в результате взаимодействия с породами или отходами производства, а при смешении ультракислых и кислых техногенных вод осадконакопление происходит за счет образования гидроксидов железа и алюминия на щелочном барьере. Моделирование форм нахождения и процессов осадконакопления для водотоков данного типа максимально приближаются к реальному осадкообразованию. При включении в миграционные циклы живого вещества, (например, в зонах смешения со значительным разбавлением техногенных вод) термодинамическое моделирование лишь приближенно отражает реальные процессы образования донных осадков, поскольку термодинамические расчеты, хотя и учитывают количество растворенных углерода, гуматов, фульвокислот и т. д., но организмы способны создавать внутри себя особые поля устойчивости тех или иных соединений и синтезировать их, в существенной степени преобразуя фазовый состав и химизм осадков.

Исследования выполнены при финансовой поддержке программы научных исследований ЮУрГУ.

### Литература

*Аминов П. Г.* Изучение состава эпифитовзвеси для индикации горнопромышленного техногенеза // Вестник ОГУ, 2008. № 6. С. 93–100.

*Белогуб Е. В., Удачин В. Н., Кораблев Г. Г.* Карабашский рудный район. Материалы к путеводителю геолого-экологической экскурсии. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. 40 с.

*Кораблев Г. Г.* О возможности рекультивации хвостохранилищ Карабашского медеплавильного комбината // Минералогия техногенеза–2002. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 316–321.

*Ожерельева Н. В., Бортникова С. Б.* Исследование взаимодействия воды с высокосульфидными отходами Карабашского медеплавильного комбината (Челябинская область) // Химия в интересах устойчивого развития, 2006. Т. 24. С. 403–412.

*Степанов А. М., Кабиров Р. Р., Черненко Т. В. и др.* Комплексная экологическая оценка техногенного воздействия на экосистемы Южной тайги. Москва: ЦЕПЛ, 1992. 246 с.

Усманов М. Л. Гипергенные преобразования отходов обогащения сульфидных руд // Уральский минералогический сборник, 1995. № 4. С. 138–142.

Ball J., Nordstrom D. User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic database. Geological Survey, USA, 1991.

Tessier A., Cambell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical Chemistry, 1979. Vol. 51. P. 256–273.

**А. В. Масленникова<sup>1</sup>, В. Н. Удачин<sup>1</sup>, В. В. Дерягин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

<sup>2</sup> – Челябинский государственный университет, г. Челябинск

### **Первые данные о геохимии и палеоэкологии донных отложений озера Иткуль (Южный Урал)**

Проблема использования концентраций отдельных химических элементов в донных отложениях озер и их различных соотношений для реконструкции условий палеоклиматов существует как минимум 40 лет. Наиболее весомые результаты в этом направлении получены на примере анализа донных отложений оз. Байкал [Гольдберг и др., 2008]. В данной работе излагаются результаты анализа колонки донных отложений оз. Иткуль длиной 465 см, позволяющие говорить о возрасте выделенных этапов развития бассейна озерного осадконакопления.

Колонка донных отложений отобрана на оз. Иткуль в начале апреля 2008 г. Озеро расположено в подзоне южной тайги, в 20 км к северо-востоку от источника атмосферных выбросов – ЗАО «Уфалейникель» в г. Верхний Уфалей. Неконсолидированные донные отложения верхней части колонки мощностью 30 см отобраны пробоотборником гравитационного типа с закрывающейся диаграммой. Пробы этой части колонки разбиты на интервалы по 2 см. Остальную часть колонки отбирали поршневой трубкой с гидрозатвором и разбивали на пробы с интервалом в 5 см. Анализ микроэлементов в высушенных пробах выполняли после кислотного вскрытия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, аналитик Д.В. Киселева, Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург).

Приготовление проб для спорово-пыльцевого анализа осуществлялось методом обработки малой навески материала с использованием фтористоводородной кислоты по генеральной методике В. П. Гричука [Гричук, Заклинская, 1948] с уточнениями по [Хазин, 2006]. Процентное содержание пыльцы и спор подсчитано по отношению к их общей сумме, принимаемой за 100 %. Возрастная модель колонки донных отложений получена корреляцией спорово-пыльцевых диаграмм с близлежащей колонкой озера Увильды [Субетто, 1995]. Согласно обнаруженным закономерностям изменения химизма донных отложений оз. Байкал [Гольдберг и др., 2008] для теплых (и/или влажных) периодов в донных отложениях отмечаются пики U, Sr/Rb(Ba,Cs), Cu/Zn. Периоды похолодания характеризуются уменьшением отношений этих элементов и повышением отношений La(Ce)/Yb(Y).

Нижние 12 см колонки, судя по литологии, положению в разрезе и спорово-пыльцевым спектрам (СПС) можно отнести к триасу (рис.). В СПС пребореального периода высокое содержание пыльцы трав, *Betula sect. Albae*, *Betula sect. Nanae*, указывает на развитие холодной лесостепи на территории водосбора оз. Иткуль. К концу периода облесенность возрастает, появляется пыльца ели, что говорит об увеличении увлажнения территории.