

Литература

- Azadbakht Z., Lentz D.R., McFarlane C.R., Whalen J.B.* Using magmatic biotite chemistry to differentiate barren and mineralized Silurian–Devonian granitoids of New Brunswick, Canada // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2020. Vol. 175(7). 69.
- Munoz J.L.* F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1984. Vol. 13(1). P. 469–493.
- Nash W.P., Crecraft H.R.* Partition coefficients for trace elements in silicic magmas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. Vol. 49(11). P. 2309–2322.
- Nevolko P.A., Svetlitskaya T.V., Savichev A.A. et al.* U-Pb zircon ages, whole-rock and zircon mineral geochemistry as indicators for magmatic fertility and porphyry Cu-Mo-Au mineralization at the Bystrinsky and Shakhtama deposits, Eastern Transbaikalia, Russia // *Ore Geology Reviews*. 2021. Vol. 139. P. 104532.
- Rasmussen K.L., Mortensen J.K.* Magmatic petrogenesis and the evolution of (F:Cl:OH) fluid composition in barren and tungsten skarn-associated plutons using apatite and biotite compositions: case studies from the northern Canadian Cordillera // *Ore Geology Reviews*. 2013. Vol. 50. P. 118–142.
- Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S. et al.* Nomenclature of the micas // *Clays and Clay Minerals*. 1998. Vol. 46. P. 586–595.
- Sallet R.* Fluorine as a tool in the petrogenesis of quartz-bearing magmatic associations: applications of an improved F-OH biotite–apatite thermometer grid // *Lithos*. 2000. Vol. 50. P. 241–253.
- Yavuz F.* Evaluating micas in petrologic and metallogenic aspect: part II—applications using the computer program Mica+ // *Computer Geosciences*. 2003. Vol. 29. P. 1215–1228.
- Zhang Q., Shao S., Pan J., Liu Z.* Halogen elements as indicator of deep-seated orebodies in the Chadong As–Ag–Au deposit, western Guangdong, China // *Ore Geology Reviews*. 2001. Vol. 18. P. 169–179.

**А.Ш. Шавкина¹, Н.В. Юркевич¹, С.Б. Бортникова¹,
С.С. Волынкин¹, О.Л. Гаськова², В.С. Артамонова³**

¹ – *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
khusainovaas@ipgg.sbras.ru*

² – *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

³ – *Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

Поведение бария в экзогенных условиях на примере полиметаллических хвостохранилищ

**A.Sh. Shavekina¹, N.V. Yurkevich¹, S.B. Bortnikova¹,
S.S. Volynkin¹, O.L. Gaskova², V.S. Artamonova³**

¹ – *Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia*

² – *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

³ – *Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Supergene behavior of barium on example of sulfide tailing dumps

Abstract. The work studied the supergene behavior of barium during the evolution of a technogenic wastes on example of sulfide tailings of the Salair Ridge. Based on mineralogical and geochemical characteristics of tailings, the formation of authigenic barite is suggested and the Ba sources in the water-rock system are assessed.

Введение. Цель работы заключается в построении геохимической модели поведения бария в ходе экзогенной эволюции техногенного вещества на основе минералого-геохимических характеристик хвостов обогащения полиметаллических руд, объясняющей образование вторичного (аутигенного) барита. *Объектами исследования* стали хвостохранилища полиметаллических месторождений Салаирского рудного поля (Салаирский край, Кемеровская обл.): Ново-Урское и Талмовские Пески, которые обрабатывались в период 1930–1975 гг. на благородные (Au, Ag) и цветные (Cu, Zn, Pb) металлы методами гравитации, флотации и цианирования.

Минеральные ассоциации и химический состав минералов исследованы с помощью СЭМ Tescan Mira 3LMU (Чехия) с энергетическим спектрометром OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (ускоряющее напряжение электронного пучка 20 кВ; аналитики В.А. Даниловская, М.В. Хлестов, Н.С. Карманов). Содержания породообразующих и примесных элементов (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Ba) определены методом рентгенофлуоресцентного силикатного анализа (РФА) в аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН на спектрометре ARL-9900XP (Thermo Fisher Scientific Ltd, США; аналитик Н.Г. Карманова).

Результаты. Ново-Урское хвостохранилище представлено кварц-баритовыми и барит-пиритовыми отвалами, в которых средние содержания BaO, по данным РФА, составляют 13 и 29 мас. %. Помимо остаточного барита в отвалах присутствуют его аутигенные разности. Цвет барита варьирует от молочно-белого, прозрачного до желтовато-белого. Зерна остаточного барита встречаются в виде обломков амебовидных форм, реже зерен таблитчатого габитуса, имеют размер 50–300 мкм, среди примесей отмечен Sr (до 0.71 мас. %). Новообразованный барит встречается в виде единичных зерен или округлых и вытянутых скоплений, или игольчатых кристаллов, размер варьирует от 1–2 мкм до более крупных агрегатов, которые слагают прожилки или скопления в кремнистом матриксе в ассоциации с плюмбоярозитом, ярозитом и ангидритом. Среди примесей отмечен Pb (до 6.30 мас. %), реже Fe (до 0.73 мас. %) и Sr (до 0.94 мас. %). Отмечены сростания барита с пиритом, галенитом, ярозитом, ангидритом и кварцем.

Отходы хвостохранилища Талмовские Пески можно разделить на первичные (неокисленные) и окисленные, в которых содержание BaO, по данным РФА, составляет 28 и 24 мас. %, соответственно. Среднее содержание BaO по разрезу составляет 25 мас. %. В хвостохранилище отмечены две разновидности барита, как в составе неокисленных, так и окисленных песков: 1) средние и мелкие обломки и зерна размером 100–300 мкм совместно с породообразующими минералами и сульфидами; 2) тонкозернистые, тонкодисперсные (1–50 мкм) зерна, которые образуют прослой и агрегаты с цементом из вторичных минеральных фаз. Барит преимущественно белый, реже бесцветный или рыжий за счет вторичных железистых фаз. Зерна извилистых, реже пластинчатых и таблитчатых форм. Встречаются массивные, однородные зерна, а также хрупкие, трещиноватые. Отмечены сростания барита с кварцем, доломитом, апатитом, сульфидами (пиритом, халькопиритом). Часто барит покрыт пленками плюмбоярозита $Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$, смитсонита $ZnCO_3$, плюмбогуммита $PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$ и пироморфита $Pb_3(PO_4)_3Cl$. В барите отмечены включения пирита, галенита, англезита и церуссита.

В системе «вода-порода» основными формами Ba являются ионы бария (Ba^{2+}), растворенные молекулы $BaSO_{4(aq)}$ и твердые фазы $BaSO_{4(solid)}$. Последние представлены, преимущественно, баритом и являются преобладающими формами в веществе отходов. Рассмотрим возможные источники Ba для полиметаллических хвостохранилищ и механизмы образования аутигенного барита.

1) Попадание в раствор ионов Ва при разрушении Ва-содержащих минералов. В хвостохранилищах примесь ВаО присутствует в полевых шпатах (до 1.5 мас. %), мусковите (до 3.1 мас. %) и вторичных пленках ярозитового состава (до 1.9 мас. %). Основными концентраторами Ва²⁺ являются минералы К вследствие близости их ионных радиусов [Бетехтин, 2007]. Согласно [Yurkevich et al., 2022] на Ново-Урском хвостохранилище содержание Ва в дренажных ручьях достигает 140 мкг/л.

2) Растворение барита с переходом в раствор ионов Ва и сульфата. Источником Ва²⁺ может являться тонкодисперсный неконсолидированный барит. Хотя барит считается инертным минералом, его растворимость в воде составляет 0.0015 г/л при нормальных условиях. Согласно работе [Перельман, 1989], растворимость частиц диаметром 0.1–0.5 мкм выше на 80 %. По результатам гранулометрического анализа, в отвалах окисленных руд Ново-Урского хвостохранилища около 11.5 % барита приходится на классы менее 5 мкм, а размер новообразованных зерен барита составляет 1–2 мкм. Отмечены активное растрескивание и диспергация остаточных зерен барита.

3) Переосаждение ВаSO_{4(solid)} при насыщении раствора ионами Ва и сульфатом. Хемогенное формирование барита наблюдается в морских условиях [Королев и др., 2012; Рубанов и др., 2020], где в результате выхода Ва-содержащих флюидов образуются ажурные постройки, сложенные баритом с характерной морфологией кристаллов. Процесс может быть связан с диффузионным просачиванием флюидов через толщу осадков, в результате чего происходит диагенетическое связывание Ва в зоне сульфатредукции остаточным сульфатом поровых вод, обогащенным тяжелым изотопом S.

Аналогичные процессы будут происходить в теле техногенных отвалов. В результате активного окисления пирита в верхних горизонтах отвала формируются сильноокислые сульфатные поровые воды, которые при взаимодействии с ионами Ва²⁺ образуют барит.

4) Биогенное переосаждение ВаSO_{4(solid)} в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Ионы Ва являются биотоксичными. В ряде последних исследований показано, что микроорганизмы *Mycrococcus xanthus* [González-Munõz et al., 2003], *Idiomarina loihiensis*, *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* и *Planomicrobium okeanokoites* [Martínez-Ruiz et al., 2018] могут осаждать барит. Диатомовые водоросли, цианобактерии и сульфатредуцирующие бактерии, образующие микробные маты, горячих источников Стинк-Спрингс (Юта, США) содержат барит [Bonny, Jones., 2007]. Биоаккумуляция и адсорбция Ва внеклеточным путем диатомовых водорослей обеспечивает насыщение баритом при литификации микробных матов и обуславливает его осаждение. Наличие диатомовых водорослей на Ново-Урском хвостохранилище показано в работе [Myagkaya et al., 2020]. Диатомеи являются постоянным компонентом микробиомов водных и наземных экосистем Салирского низкогорья и характеризуются быстрым расселением в техногенных субстратах [Артамонова, Бортникова, 2016].

Поскольку образование минералов происходит только в колониях живых бактерий, благоприятные условия для кристаллизации возникают в прямой зависимости от их метаболизма [González-Munõz et al., 2003]. В этой связи, механизмы биогенного баритообразования требуют глубокого комплексного изучения.

Заключение. В результате физико-химических процессов преобразования вещества на полиметаллических хвостохранилищах происходит аутигенное образование барита за счет хемогенных и биогенных процессов. В системе вода-порода основными формами Ва в веществе отходов являются: ионы бария (Ва²⁺), молекулы ВаSO_{4(aq)} и твердые фазы ВаSO_{4(solid)}. Последние представлены баритом и являются превалирующими формами в веществе отходов. Дополнительными источниками Ва являются полевые шпаты, слюдястые минералы и вторичные пленки ярозитового состава.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-27-00340 (<https://rscf.ru/project/23-27-00340/>).

Литература

- Артамонова В.С., Бортникова С.Б. Диатомовые водоросли в почвообразовании // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 2. С. 4–11.
- Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2007. 721 с.
- Королев Э.А., Умаров Н.Н., Хасанов Р.А. и др. Бариты терригенных комплексов верхнеюрских отложений западной части Республики Татарстан // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. 2012. Т. 154. № 3. С. 173–185.
- Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая Школа, 1989. 528 с.
- Рубан А.С., Рудмин М.А., Гершелис Е.В., Леонов А.А. Аутигенные минералы в донных осадках сиповых областей моря Лаптевых // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 7. С. 24–36.
- Bonny S.M., Jones Br. Diatom-mediated barite precipitation in microbial mats calcifying at Stinking Springs, a warm sulphur spring system in Northwestern Utah, USA // Sedimentary Geology. 2007. Vol. 194 (3–4). P. 223–244.
- González-Munõz M.T., Fernández-Luque B., Martínez-Ruiz Fr. et al. Precipitation of barite by *Mycococcus xanthus*: possible implications for the biogeochemical cycle of barium // Applied and Environmental Microbiology. 2003. Vol. 69(9). P. 5722–5725.
- Martinez-Ruiz F., Jroundi F., Paytan A. et al. Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies // Nature Communications. 2018. Vol. 9(1). P. 1619.
- Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S.M. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia) // Journal of Geochemical Exploration. 2020. Vol. 211. Art. 106456.
- Yurkevich N., Osipova P., Tsibizov L. et al. Current state of the gold mining waste from the ores of the Ursk Deposit (Western Siberia, Russia) // Applied Science. 2022. Vol. 12. 10610.

А.Ш. Шавекина^{1, 2}, С.Б. Бортникова², С.С. Волюнкин²

¹ – Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, г. Новосибирск, Россия
khusainova@igm.nsc.ru

² – Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН им. А.А. Трофимука, г. Новосибирск, Россия

Минералого-геохимические особенности техногенных отложений месторождения Хову-Аксы (Республика Тыва, Россия)

A.Sh. Shavekina^{1, 2}, Sv.B. Bortnikova², S.S. Volynkin²

¹ – Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

² – Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

Mineralogical and geochemical features of wastes of the Khovu-Aksy deposit (Tyva Republic, Russia)

Abstract. The work describes the mineralogical and geochemical features of wastes (trench № 1) of the Khovu-Aksy deposit (Tyva Republic). The As content is at the level of the average distribution throughout the tailings pond. The distribution of metals (Fe, Co, Ni, etc.) throughout the section is relatively uniform. Arsenic