

# МИНЕРАЛОГИЯ СЕЛЕНА И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНИТОВ И СЕЛЕНАТОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

*В. Г. Кривовичев, М. В. Чарыкова*

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
vkrivovi@yandex.ru, m-char@yandex.ru*

Интерес к селену в последнее время значительно возрос, с одной стороны, в связи с его токсичными свойствами, а с другой стороны, в связи с тем, что он в определенных дозах полезен и даже необходим людям и животным [Treatise on Geochemistry..., 2004<sub>2</sub>]. Кроме того, химическим и радиологическим ядом является долгоживущий изотоп селена (<sup>79</sup>Se), который образуется при распаде отработанного ядерного топлива (ОЯТ) [Chen et al., 1999]. В поверхностных и грунтовых водах, донных осадках, почвах и растениях основным источником селена являются продукты химического выветривания селенсодержащих техногенных отходов, горных пород и руд [Иванов, 1996]. Отметим, что антропогенный фактор приводит к преобразованию природной зоны гипергенеза и к расширению ее границ в 15–20 и более раз, углубляя окислительные процессы и приводя к накоплению в окружающей среде токсичных элементов в наиболее опасных подвижных формах. В полной мере сказанное относится к селену, первичные минералы которого не представляют существенной опасности по причине того, что они практически нерастворимы. Отсюда следует, что весьма актуальной эколого-геохимической задачей является анализ условий образования вторичных минералов селена (селенитов и селенатов), образующихся в зонах окисления сульфидных месторождений и при изменении техногенных отходов.

Концентрация и подвижность селена в экзогенных условиях определяется растворимостью селенитов и селенатов металлов, которая зависит от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и кислотности-щелочности (pH) среды, а также от химического состава растворов. Существенную роль играет и адсорбция растворенных форм селена минералами, к которым в первую очередь относятся гидроксиды железа, а также деятельность микроорганизмов [Treatise on Geochemistry..., 2004<sub>2</sub>].

Поведение селена во многом сходно с поведением серы. Как и сера, он может встречаться в различных степенях окисления: –2 (селениды), 0 (самородное состояние), +4 (оксид и селениты) и +6 (селенаты). Среди минералов селена основное значение принадлежит селенидам (около 70). Селениды во многом подобны сульфидам, с которыми они способны образовывать непрерывные изоморфные ряды [Кривовичев, Чарыкова, 2006]. Главными концентраторами селена (до 1 масс. %, а иногда до десяти и более масс. %) являются галенит, молибденит и, в меньшей степени, халькопирит, ваэсит и некоторые другие минералы [Иванов, 1996; Pirri, 2002; и др.]. Большая распространенность сульфидов (~440 минеральных видов) по сравнению с селенидами и сульфатов (~310 минеральных видов) по сравнению с селенитами (22 минеральных вида) и селенатами (3 минеральных вида) обусловлена различием кларков серы и селена в континентальной коре (S – 621 и Se – 0.09 г/т) [Treatise on Geochemistry..., 2004<sub>1</sub>]. Нами был выполнен [Кривовичев, Чарыкова, 2006] сравнительный анализ физико-химических условий образования селенитов, селенатов, сульфитов и сульфатов.

Термодинамический анализ минеральных равновесий проводился при стандартных значениях температуры (25 °С) и давления (1 бар). Это связано с тем, что образование минералов в приповерхностных обстановках происходит при атмосферном давлении (≈1 бар), а изменения температуры в этих условиях относительно невелики и определяются сезонными колебаниями. Для этих условий в литературе накоплено достаточно большое количество термодинамических данных [Чарыкова и др., 2009].

Первые расчеты диаграмм Eh–pH для систем Pb–Se–S–H<sub>2</sub>O, U–Se–I–H<sub>2</sub>O, Co–Se–H<sub>2</sub>O и Ni–Se–H<sub>2</sub>O с учетом кристаллизации в них селенитов свинца, уранила, кобальта и никеля были выполнены нами ранее [Кривовичев, Депмайер, 2005; Чарыкова и др., 2007]. Позднее были рассчитаны Eh–pH диаграммы систем Me–Se–H<sub>2</sub>O (Me = Cu, Pb, Co, Ni, Fe, Zn), отвечающие как средним («фоновым») содержаниям этих элементов в приповерхностных подземных водах, так и их повышенным содержаниям в кислых водах зон окисления сульфидных месторождений. Расчет проведен с помощью пакета программ Geochemist's Workbench (GMB 7.0). Банк данных включает термодинамические характеристики для 46 элементов, 47 базовых частиц, 48 окислительно-восстановительных пар, 551 частицы в растворе, 624 твердых фаз, 10 газов. Положение полей устойчивости минералов на диаграммах Eh–pH определяется (при прочих равных условиях) активностями компонентов в минералообразующей среде. Поэтому проведена оценка активности основных компонентов в природных водах, которые формируются вне зон естественного (зоны окисления) и антропогенного загрязнения селеном ( $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-9}$ ,  $a_{\Sigma\text{Fe}} = 10^{-5}$ ,  $a_{\Sigma\text{Cu}} = 10^{-7}$ ,  $a_{\Sigma\text{Zn}} = 5 \cdot 10^{-7}$ ,  $a_{\Sigma\text{Co}} = 10^{-8}$ ,  $a_{\Sigma\text{Ni}} = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $a_{\Sigma\text{Pb}} = 10^{-8}$ ) и вод, которые формируются в зоне окисления ( $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-5} - 10^{-4}$ ,  $a_{\Sigma\text{Fe}} = 10^{-2}$ ,  $a_{\Sigma\text{Cu}} = 10^{-2}$ ,  $a_{\Sigma\text{Zn}} = 10^{-2}$ ,  $a_{\Sigma\text{Co}} = 10^{-3}$ ,  $a_{\Sigma\text{Ni}} = 10^{-2}$ ,  $a_{\Sigma\text{Pb}} = 10^{-4}$ ).

В системе Cu–Se–H<sub>2</sub>O при фоновых концентрациях меди и селена устойчивыми являются селениды (клокманнит, кругаит и умангит) и оксиды (куприт, тенорит) меди, самородный селен, а также самородная медь (в щелочной области, при низких отрицательных Eh). При повышении активностей компонентов до значений, соответствующих концентрациям в зоне окисления сульфидных месторождений появляется халькоменит (CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O), условия образования которого – слабокислая среда и довольно высокие положительные значения Eh.

При фоновых концентрациях свинца и селена (система Pb–Se–H<sub>2</sub>O) кристаллизуются лишь самородный селен, клаусталит (PbSe) и платтнерит (PbO<sub>2</sub>) (ему отвечает очень маленькое поле устойчивости в щелочной области при аномально высоких положительных значениях Eh). При повышении активностей компонентов кроме клаусталита и платтнерита появляются сурик (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), глет (PbO) и обширная область устойчивости молибдоменита (PbSeO<sub>3</sub>), охватывающая интервал pH от 4 до 9.5.

В системе Co–Se–H<sub>2</sub>O при фоновых активностях компонентов помимо селена появляется небольшое поле устойчивости оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который в природе не встречается. При увеличении активностей до значений, отвечающих зоне окисления селенсодержащих руд появляется область устойчивости фребольдита (CoSe) и кобальтоменита (CoSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O), который образуется в нейтральной среде при не слишком высоких значениях Eh. При фоновых концентрациях никеля и селена в системе Ni–Se–H<sub>2</sub>O устойчивы селен, пенрозеит (NiSe<sub>2</sub>) и вилкманит (Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>). При увеличении активностей компонентов к ним добавляется обширное поле бунзенита (NiO) и узкое поле устойчивости альфельдита (NiSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O), который образуется при очень высокой активности никеля в минералообразующей среде:  $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-4}$ ,  $a_{\Sigma\text{Ni}} = 10^{-1}$ . Это хорошо согласуется с данными о значительно меньшей распространенности в природе альфельдита по сравнению с кобальтоменитом.

При низких значениях активностей селена и железа ( $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-9}$ ,  $a_{\Sigma\text{Fe}} = 10^{-5}$ ), диаграмма системы Fe–Se–H<sub>2</sub>O содержит обширные поля устойчивости селена и гематита, а также небольшие поля магнетита, вюститита и ферроселита (FeSe<sub>2</sub>). При повышенных значениях активностей компонентов ( $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-3.9}$ ,  $a_{\Sigma\text{Fe}} = 10^{-2}$ ) область устойчивости ферроселита существенно расширяется и в щелочной области появляется поле устойчивости ашавалита (FeSe), а кислых средах – мандариноита (Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Система Zn–Se–H<sub>2</sub>O интересна тем, что позволяет оценить физико-химические параметры образования селенита цинка, который в природных условиях пока не обнаружен. При низких значениях активностей компонентов устойчивы селен и штиллеит (ZnSe). При увеличении активностей компонентов к ним добавляется обширная область устойчивости цинкита (ZnO) и поле устойчивости селенита цинка, ZnSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Отметим, что физико-химические параметры его образования: pH, Eh, активность селена –

близки к параметрам образования альфельдита и кобальтоменита, поэтому образование селенита цинка в природных условиях представляется нам вполне вероятным.

Рассмотрим условия образования в природных условиях селенатов Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb. Проведенные нами расчеты свидетельствуют о том, что только в системах Pb–Se–H<sub>2</sub>O и Cu–Se–H<sub>2</sub>O образование селенатов происходит при более или менее реальных (хотя и высоких) значениях активностей металлов и селена в растворе:  $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-3}$ ,  $a_{\Sigma\text{Pb}} = 10^{-3}$  и  $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-1}$ ,  $a_{\Sigma\text{Cu}} = 10^{-1}$ , соответственно. Для кобальта, никеля и цинка эти активности настолько высоки, что не могут реализоваться в природных условиях. Отметим, что при таких высоких значениях активностей компонентов расчеты полей устойчивости твердых фаз и растворенных частиц являются менее точными, поскольку применяемая нами программа из пакета Geochemist's Workbench использует для расчета коэффициентов активности уравнение Дебая-Хюккеля, которое дает надежные результаты лишь для очень разбавленных растворов электролитов.

Полученные результаты не противоречат известным на сегодняшний день минеральным видам, содержащим селенат-ион: шмайдерит (Pb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)(SeO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>) и олзахерит (Pb<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)), обнаруженные вместе с селенитами в месторождениях Драгон и Пакахаке (Боливия) и Бакку Лочи (Сардиния, Италия), а также весьма специфический и отличный по своим условиям образования от рассматриваемых нами минералов карлосруицит (K<sub>6</sub>Na<sub>10</sub>Mg<sub>10</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>·12H<sub>2</sub>O), найденный в месторождении селитры в ассоциации с нитратинном, фуэнцалидаитом, галитом и др. [Кривовичев, Деммайер, 2005]. Единственный простой селенат – керстенит (PbSeO<sub>4</sub>) [Mandarino, 1994] к настоящему времени дискредитирован, при детальном исследовании он оказался молибдоменимом.

*Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (08-05-00253-а, 09-05-00567-а).*

### Литература

Иванов В. В. Селен-34. Экологическая геохимия элементов. Кн. 3 / Под ред. Э. К. Буренкова. М.: Недра, 1996. С. 240–274.

Кривовичев В. Г., Деммайер В. Селениты и селенаты: системы Se–S–H<sub>2</sub>O, Pb–Se–S–H<sub>2</sub>O и U–Se–I–H<sub>2</sub>O – термодинамический анализ и геологические приложения // ЗРМО. 2005. Т. 134. № 4. С. 1–14.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Термодинамика минеральных равновесий в системах с токсичными компонентами. 1. Селен // СПб: Изд-во СОЛО, 2006. 122 с.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В., Яковенко О. С., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H<sub>2</sub>O (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 298 К // ЗРМО. 2010. Т. 139. (в печати).

Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Деммайер В. Селениты и сульфаты: система Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> // SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O – термодинамический анализ и геологические приложения // ЗРМО. 2007. Т. 136. № 7. С. 246–266.

Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. I. Термодинамические константы при стандартных условиях // ЗРМО. 2009. Т. 138. № 6. С. 105–117.

Chen F., Burns P. C., Ewing, R. C. <sup>79</sup>Se: Geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms // J. of Nuclear Materials, 1999. Vol. 275. N 1. 81–94.

Mandarino J. A. Natural and synthetic selenites and selenates and their Gladstone-Dale compatibility // Eur. J. Miner. 1994. Vol. 6. 337–349.

*Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. The Crust / Ed. R. L. Rudnick. Amsterdam: Elsevier Pergamon. 2004<sub>1</sub>. 683 p.

*Treatise on Geochemistry*. Vol. 9. Environmental Geochemistry / Ed. B. S. Lonar. Amsterdam: Elsevier Pergamon. 2004<sub>2</sub>. 630 p.