

ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ,
МЕТОДИКА ИХ ПОИСКОВ И РАЗВЕДКИ

УДК 549.542.61

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОСТЛЕДНИКОВОЙ
ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УДОКАН

^{1,2}Г.А. ЮРГЕНСОН, ¹Е.С. ЭПОВА, ¹О.В. ЕРЕМИН

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
672014, Россия, г. Чита, ул. Недорезова, д.16а; e-mail: yurgga@mail.ru

²Забайкальский государственный университет,
672039, Россия, г. Чита, ул.Петровско-Заводская, д.46а; e-mail: apikur1@yandex.ru, yeroleg@yandex.ru

На основе анализа минерального состава руд выявлена периодичность формирования зоны окисления Удоканского месторождения меди, обусловленная климатическими характеристиками. Показано, что в зоне многолетнемерзлых горных пород формируются гидроксосульфаты меди с кристаллогидратной водой: гидроброшантит $[Cu_{15}(SO_4)_4(OH)_{22} \cdot 5,24-6,6 H_2O]$, гидроантлерит $[Cu_{2,84-2,94}(SO_4)(OH)_{3,44-3,87} \cdot 2,44-3,33H_2O]$. Наряду с ними в окисленных рудах присутствует также удоканит $[Cu_8(SO_4)(OH)_{10} H_2O]$. Гидроантлерит, гидроброшантит, удоканит составляют до 50 % медьсодержащих минералов в окисленных брошантит-антлерит-малахитовых рудах. Эти минералы обладают свойствами, позволяющими использование флотации для обогащения окисленных медных руд. По результатам экспериментальных данных по сернокислотному выщелачиванию окисленных и сульфидных руд выявлены особенности миграции химических элементов при положительных и отрицательных температурах. Определено, что в условиях криоминералогенеза подвижность химических элементов не только возможна, но для Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr протекает более интенсивно, чем при положительных температурах.

Ключевые слова: криоминералогенез; минеральные ассоциации; сернокислотное выщелачивание; миграция элементов; кристаллогидраты; гидроброшантит; гидроантлерит; малахит.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF THE POSTGLACIAL
OXIDATION ZONE OF THE UDOKAN DEPOSIT

G.A. YURGENSON^{1,2}, E.S. EPOVA¹, O.V. EREMIN¹

¹Institute of natural resources, ecology and cryology SB RAS
672014, Russia, Zabaikalsky Krai, Chita, Nedoresova st., 16a; e-mail: yurgga@mail.ru

²Transbaykalian State University
672039, Russia, Zabaikalsky Krai, Chita, str. Petrovsko-zavodskaya st., 46a; e-mail: apikur1@yandex.ru,yeroleg@yandex.ru

The frequency of the formation of the oxidation zone of the Udkan copper deposit due to climatic characteristics has been revealed on the basis of the mineralogical analysis of ores compositions. It has been shown that in the zone of the permafrost rocks the copper hydroxosulfates with crystalline hydrate water are formed: hydrobrochanteite $[Cu_{15}(SO_4)_4(OH)_{22} \cdot 5,24-6,6 H_2O]$, hydroanthlerite $[Cu_{2,84-2,94}(SO_4)(OH)_{3,44-3,87} \cdot 2,44-3,33H_2O]$, and also there is udokonite $[Cu_8(SO_4)(OH)_{10} H_2O]$. Hydroanthlerite, hydrobrochanteite, udokonite comprise up to 50% of copper minerals in oxidized brochanteite-anthlerite-malachite ores. Their properties allow the use of flotation for the enrichment of all types and varieties of copper ores. The features of chemical elements migration at positive and negative temperatures have been determined according to the results of experimental data on sulfuric acid leaching of oxidized and sulfide ores. It has been determined that under cryogenic conditions the mobility of chemical elements is not only possible, but also for Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti and Zr more intensive than at positive temperatures.

Keywords: cryogenic mineral genesis; mineral associations; sulfuric acid leaching; migration of elements; hydrates; hydrobrochanteite; hydroanthlerite; malachite.

Общая характеристика руд. Удоканское месторождение меди, находящееся в зоне Читинского участка БАМ, является одним из крупнейших на Земле. Сам факт его открытия и разведки, в результате которых Забайкалье стало крупнейшей меденосной провинцией России. Открытие и оценка его месторождений-спутников, медно-никелевого оруднения Чинейского месторождения во многом ускорили необходимость строительства БАМ.

По геологии и вещественному составуrudовмещающих горных пород и руд опубликованы данные, в основном касающиеся проблемы стратиграфичности месторождений меди Кодаро-Удоканской зоны и доказательств принадлежности к осадочно-метаморфизованным медистым песчаникам [2, 6, 11]. Формирование месторождений связано с раннепротерозойской минерагенической эпохой. Рудовмещающими являются терригенно-карбонатные породы удоканского комплекса раннепротерозойского возраста, которые выполняют Кодаро-Удоканский прогиб, разделяющий Чарскую и Кодарскую глыбы архейского возраста. Медно-никелевые месторождения ирудопроявления генетически связаны с расслоенными интрузиями основного состава чинейского комплекса позднепротерозойской минерагенической эпохи [2].

Первичные рудные минералы Удоканского месторождения представлены борнитом (Cu_5FeS_4) и халькозином (Cu_2S), в меньшей мере — халькопи-

ритом (CuFeS_2) и ковеллином. По степени окисленности руды подразделяются на три технологических сорта: окисленные с содержанием меди в окисленных формах от 70 до 100 %, смешанные (30–70 %) и сульфидные (до 30 %). Первые два сорта руд слагают приповерхностные части месторождения (рис. 1) [6, 15].

Все месторождения меди Кодаро-Удоканской зоны находятся в зоне многолетнемерзлых горных пород. Мощность её в пределах Удоканского месторождения составляет от 65 под водотоками и до 1000 м под водоразделами. Температура мерзлых пород у подножий в среднем от -1,5 до -5 °C, с повышением отметок высот она понижается до -7—-9 °C. Мощность сезонно-талого слоя (от 0,5 до 3 м) зависит от состава пород и экспозиции склона. Мощность зоны годовых колебаний температур — 20—30 м [6]. Из большого числа наблюдавшихся в медистых песчаниках гипергенных минеральных парагенезисов по возрастным соотношениям достаточно чётко выделяются два типа: ранний карбонатный, существенно малахитовый, и поздний, сульфатный, существенно брошантит-антлеритовый при преобладании антлерита [6, 13, 15]. В [10], где приведены общие сведения, не подкреплённые специальными кристаллооптическими и рентгеноструктурными данными, авторы указывают на брошантит-малахитовый состав руд, непроизвольно ставя малахит преобладающим, оче-

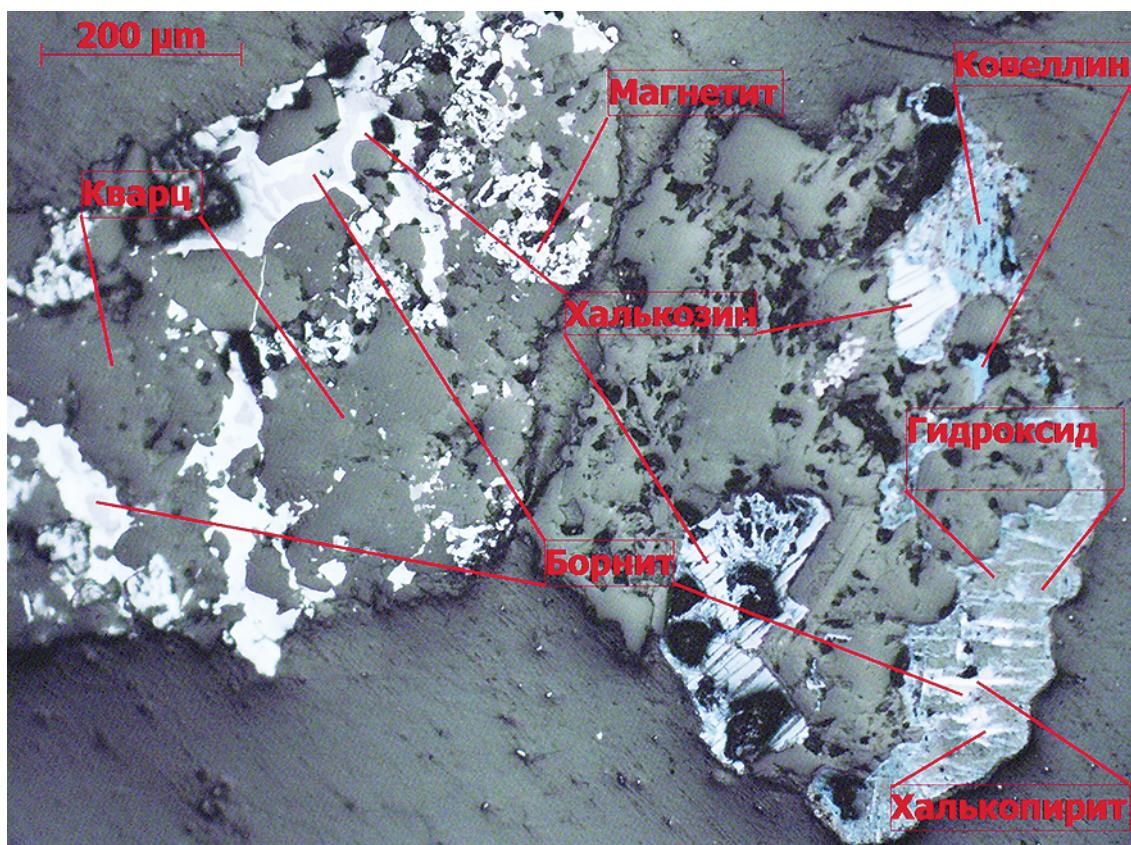


Рис. 1. Микрофотография образца борнит-халькозиновой руды в отраженном свете

видно, не видя разницы между антлеритом и брошантитом, игнорируют антлерит, в котором в отличие от брошантита на 3–3,4 % меньше меди (соответственно 65,90–67,28 % и 68,9–70,26 %) и который по данным детальных минералогических исследований преобладает [11, 13, 15].

Зона окисления месторождений медистых песчаников Кодаро-Удоканской зоны образовалась в два этапа: древний, доледниковый и молодой, постледниковый [6, 11–15]. Одним из возрастных реперов формирования древней коры выветривания и соответствующей ей зоны окисления является время образования хризоколлы — наиболее позд-

него из минералов доледниковой зоны окисления. Возраст урансодержащей хризоколлы по изотопно-свинцовому методу из зоны тектонической активности штолни № 2 Удоканского месторождения 1 млн. лет [6, 9]. Это подтверждается и её необычной упорядоченностью, фиксируемой чёткими отражениями диоптаза на дифрактограммах. Поскольку хризоколла в большинстве изученных халькоzin-малахитовых ассоциаций завершает процесс их формирования, можно с некоторой степенью условности считать, что время её образования соответствует возрасту заключительной стадии формирования древней зоны окисления.

Наиболее важные минералы зоны окисления Удоканского месторождения [11, 13–15]

Минерал	Формула
Древняя кора выветривания	
Ферримонтмориллонит	$K_{1-n}(H_2O)_n \{(Al, Fe)_{2-x}(OH)_2 [(Si, Al)_2O_5]_2\} \cdot 4H_2O$ $\{(Mg_{0.33} Al_{0.57})_2[Si_2O_5]_2\} Na_{0.33} \cdot 2O$
Иллит (гидрослюда по биотиту)	$(K_{0.39-0.66} Na_{0.02-0.06})(H_3O)_{0.13-0.57} \{Mg_{1.427-1.804}, Fe^{2+}_{0.09-0.745}, Fe^{3+}_{0.02-0.48}, Ca_{0.06-0.14}, Mn_{0.02-0.04}, Al_{2-x}(OH)_2 [(Al_{1.31-1.63}, Si_{2.3-2.63})O_{10}]\}$
Хризоколла	$Cu_{3.06-3.24}Ca_{0.1-0.14}(Si_{3.76-3.9}, Al_{0.07-0.19})O_{10}(OH)_2 \cdot 3.07-4.2H_2O$
Малахит	$Cu_2(OH)_2CO_3$
Азурит	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$
Кальцит	$CaCO_3$
Антлерит	$Cu_3(OH)_4[SO_4]_4$
Брошантит	$Cu_4(OH)_6[SO_4]_4$
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Гетит	$FeOOH$
Халькоzin	Cu_2S
Ковеллин	CuS
Самородная медь	Cu
Куприт	Cu_2O
Криогенная кора (зона окисления)	
Гидроантлерит	$Cu_{2.72-2.94}(OH)_{3.44-3.82}[SO_4] \cdot 2.44-3.33H_2O$
Гидроброшантит	$Cu_{15}(OH)_{22}[SO_4]_4 \cdot 5.24-6.6H_2O$
Хальканит	$Cu[SO_4] \cdot 5H_2O$
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Бассанит	$2CaSO_4 \cdot H_2O$
Мелантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Фиброферрит	$Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 \cdot 9H_2O$
Кафросидерит (бескалиевый ярозит)	$(H_2O) Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 5H_2O$
Сидеротил	$(Cu, Fe)[SO_4] \cdot 5H_2O$
Халькофиллит	$(Cu_{18}Al_2(AsO_4)_3)(SO_4)_3(OH)_{22} \cdot 33H_2O$
Лангит	$Cu_4(OH)_6[SO_4] \cdot 2H_2O$
Познякит	$Cu_4(OH)_6[SO_4] \cdot H_2O$
Удоканит	$Cu_8(OH)_{10}[SO_4]_3 \cdot H_2O$
Современная гипергенная минерализация при положительных температурах	
Малахит	$Cu_2(OH)_2CO_3$
Азурит	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$
Хальканит	$Cu[SO_4] \cdot 5H_2O$
Сидеротил	$(Cu, Fe)[SO_4] \cdot 5H_2O$
Мелантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Брошантит	$Cu_4(OH)_6[SO_4]_4$
Антлерит	$Cu_3(OH)_4[SO_4]_4$
Гетит	$FeOOH$
Гидрогетит	$FeOOH \cdot nH_2O$
Кальцит	$CaCO_3$

Особенности минерального состава. По преобладанию минеральных ассоциаций на Удоканском месторождении выделяют сульфидные халькозин-борнитовые, халькопирит-пиритовые и окисленные антлерит-бронштейнит-малахитовые руды. Преобладают халькозин-борнитовые и антлерит-бронштейнит-малахитовые [6, 11].

Главные минералы зоны окисления: антлерит $[Cu_3(SO_4)(OH)_4]$, бронштейнит $[Cu_4(SO_4)(OH)_4]$, малахит, а также разновидности первых двух, образовавшиеся в условиях криоминералогенеза, содержащие кристаллизационную воду [13–15]: гидробронштейнит $[Cu_{15}(SO_4)_4(OH)_{22} \cdot 5,24\text{--}6,6 H_2O]$ [13], гидроантлерит $[Cu_{2,84\text{--}2,94}(SO_4)(OH)_{3,44\text{--}3,87} \cdot 2,44\text{--}3,33H_2O]$ [12–14]. Наряду с ними в окисленных рудах присутствует также удоканит $[Cu_8(SO_4)(OH)_{10} \cdot H_2O]$ и другие сульфаты [13–15] (таблица).

В рудах присутствуют также азурит, хризоколла, куприт, тенорит, самородная медь, аргентит, самородные серебро и золото. Минералы железа представлены пиритом, гематитом, магнетитом, маркитом. Попутными компонентами руд являются серебро [1, 11], золото, рений, железо магнетитовое, сера сульфидная [11].

Изучение минерального состава около 1000 частных карбонатных задирковых проб и технологической пробы № 24 из штольни № 2 (квершлаг 6) показало, что степень окисленности 15,6%, главные минералы — халькозин, борнит, ковеллин,

малахит. Антлерит и другие сульфаты составляют менее 1 %.

Сульфатный тип окисленных руд охарактеризован 200 задирковыми и двумя технологическими пробами, отобранными с поверхности (проба № 25, канава 2) и из штольни 5 (проба № 23). Степень окисленности соответственно 72 и 74,3 %. В результате количественного минералогического и химического фазового анализов установлено, что главная масса меди связана с борнитом, халькозином и антлеритом.

Соотношение суммарных содержаний сульфидов (борнит+халькозин) и солей кислородных кислот (антлерит+малахит) подтвердило, что с глубиной растёт доля сульфидов, что свидетельствует о возрастании степени окисленности при приближении к поверхности. При этом показательно, что изменение соотношений количества борнита к сумме борнит + халькозин и малахита к сумме малахит + сульфаты с глубиной возрастают, указывая на уменьшение степени халькозинизации борнита и возрастание доли малахита. Таким образом, установлено возрастание по вертикали количества сульфатных руд по сравнению с карбонатными и степени халькозинизации борнита.

В результате сравнения данных химических анализов окисленных руд выявлено, что в них наряду с высокими концентрациями Fe, Cu, Ag, присутствуют Ti, Cd, V, Co, а также Zr, La, U, Yb, Hf

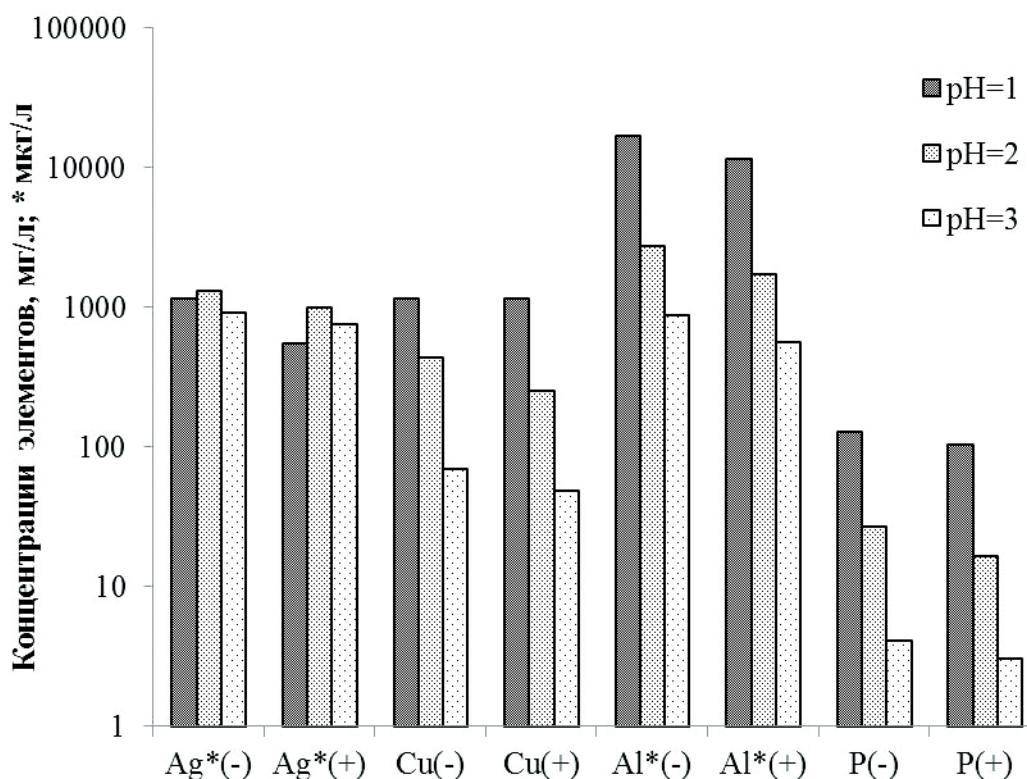


Рис. 2. Зависимость извлечения элементов из сульфидных руд Удоканского месторождения от температурного режима и кислотности раствора; знаки «+» и «-» обозначают положительную ($+25^{\circ}\text{C}$) и отрицательную (-7°C) температуры выщелачивания

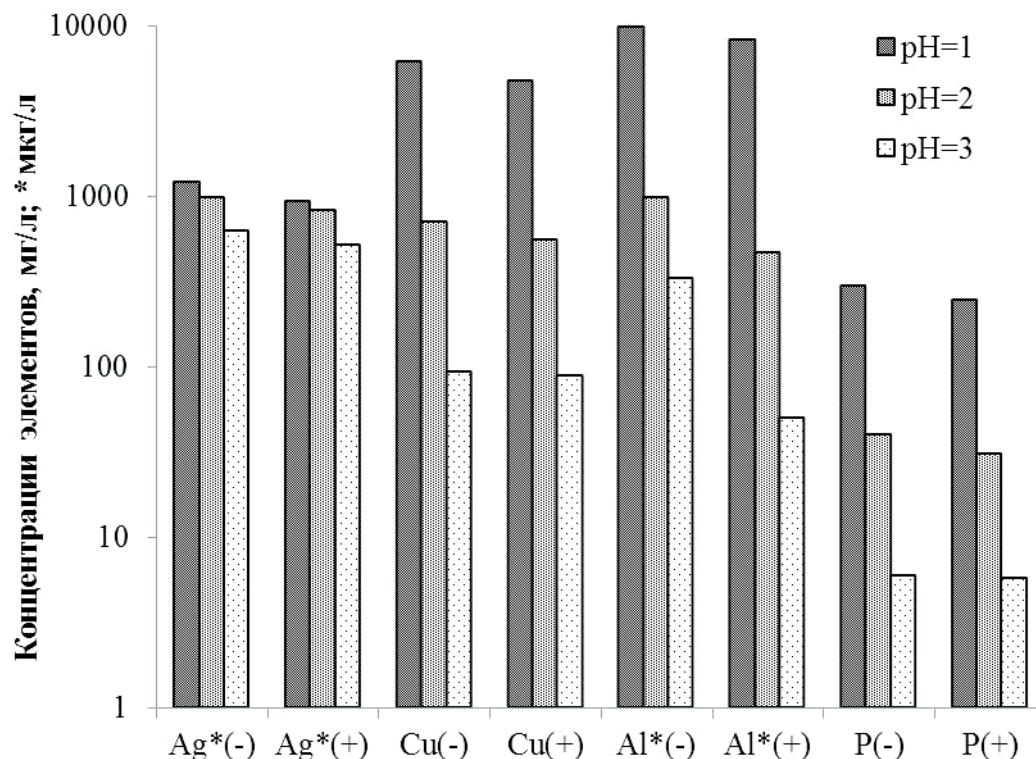


Рис. 3. Зависимость извлечения элементов из окисленных руд Удоканского месторождения от температурного режима и кислотности раствора

превышающие их кларки. Содержания прочих элементов находятся на уровне, близком к их кларкам или незначительно ниже. Количество тяжёлых металлов (Pb, Zn и др.), а также некоторых редких и редкоземельных элементов (таких как Be, Li, Y, La, Lu, Tb, Yb и др.) выше в два раза и более. Это может указывать на значительное подкисление природных вод до pH 2 и ниже и на благоприятную обстановку для миграции и рассеивания этих рудных компонентов.

Результаты экспериментов по выщелачиванию сульфидных и окисленных руд при различных температурах. Для определения мобильности элементов в условиях окислительной обстановки зоны гипергенеза многолетнемерзлых пород были проведены эксперименты по выщелачиванию удоканских руд сернокислотными растворами в соответствии с методиками [4, 5, 12]. Анализ экспериментальных данных с учётом температурного режима выщелачивания позволил выделить две группы элементов, подвижность которых различна в условиях положительных и отрицательных температур: высокой подвижностью в условиях положительных температур обладают Ca, Be, Mn, Y, Cr, Co, Ni, Sr, K, Na, а при отрицательных температурах, господствующих в зоне многолетнемерзлых пород — Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr. Оказалось, что в окислительных условиях низкие температуры криолитозоны не только не препятствуют переходу рудных элементов в подвижное состояние, но и для некото-

рых из них оказываются даже более благоприятными (рис. 2, 3), например, для меди, серебра и ряда других [12].

Физико-химическое моделирование вероятности образования гидрооксосульфатов меди с кристаллогидратной водой показало, что её вхождение в их структуру энергетически выгодно в условиях многолетнемерзлых пород [3].

Преимущественное развитие в окисленных рудах кристаллогидратных форм антлерита, брошантита, удоканита, лангита и других криогенных сульфатов меди позволило с использованием слабых энергетических воздействий на пульпу разработать универсальную флотационную технологию их обогащения и в будущем отказаться от селективной выемки сульфидных и окисленных руд [7, 8].

Выводы

1. Минералого-геохимическое и экспериментальное изучение различных типов окисленных руд Удоканского месторождения, возрастных взаимоотношений минеральных ассоциаций и их пространственного размещения по вертикали позволило: а) подтвердить концепцию её двухэтапного формирования, б) оценить возраст окончания формирования доледниковой коры выветривания примерно в 1 млн. лет, в) определить важное значение криогеохимии и криоминералогенеза, г) вы-

явить основные закономерности миграции химических элементов при отрицательных и положительных температурах.

2. Анализ экспериментальных данных с учётом температурного режима выщелачивания позволил выделить две группы элементов: а) с высокой подвижностью в условиях положительных температур Ca, Be, Mn, Y, Cr, Co, Ni, Sr, K, Na; б) с повышенной мобильностью в условиях многолетнemerзлых пород Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr.

3. В окислительных условиях низкие температуры криолитозоны не только не препятствуют переходу рудных элементов в подвижное состояние, но и для ряда их оказываются более благоприятными (Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr).

4. В зоне многолетнemerзлых горных пород формируются гидроксосульфаты меди с кристалло-гидратной водой, обладающие свойствами, позволяющими использование флотации для обогащения всех типов и сортов медных руд.

ЛИТЕРАТУРА

- Безродных В.П., Безродных Ю.П., Кулигин В.Я. К методике фазового анализа серебра в медных рудах Удоканского месторождения // Геология и полезные ископаемые Забайкалья. Чита: ЗабНИИ, 1967. С. 63–71.
- Гонгальский Б.И., Криволуцкая Н.А. Чинейский расслоенный pluton. Новосибирск: Наука, 1993. 184 с.
- Еремин О.В., Винниченко С.В., Юргенсон Г.А. Оценка стандартных потенциалов Гиббса гидроксосульфатов меди с кристаллизационной водой из решений двойственных задач линейного программирования // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 3. С. 386–388.
- Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И., Эпова Е.С. Геохимия криогенных зон окисления. Новосибирск: Наука, 2009. 88 с.
- Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Особенности криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений (по экспериментальным данным) // Докл. РАН. 2006. Т. 411. № 3. С. 381–383.
- Удокан: геология, рудогенез, условия освоения / А.Б. Птицын, Л.В. Замана, Г.А. Юргенсон и др. Новосибирск: Наука, 2003. 160 с.
- Фатьянов А.В., Юрженсон Г.А., Глотова Е.В. Влияние особенностей минерального состава и условий образования окисленных руд Удоканского месторождения на технологию их обогащения // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. 2000. № 2. С. 104–112.
- Фатьянов А.В., Юрженсон Г.А., Щеглова С.А. Флотация окисленных медных руд Удоканского месторождения // Горный журнал. 2013. № 5. С. 101–104.
- Флешлер В.И., Юрженсон Г.А. Радиационные аспекты изучения минерального сырья Восточной Сибири // Проблемы рудообразования, поисков и оценки минерального сырья. Отв. ред. Г.А. Юрженсон. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1996. С. 204–212.
- Усманов М.Т. Термодинамическое моделирование системы «вода–порода» на примере дренажных вод Удоканского месторождения меди // Вестник ЗабГУ. 2014. № 08(111). С. 33–37.
- Чечеткин В.С., Юрженсон Г.А., Наркелюн Л.Ф. и др. Геология и руды Удоканского месторождения меди (обзор) // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 5. С. 733–745.
- Эпова Е.С. Криогеохимия зоны окисления сульфидного месторождения Удокан (Восточное Забайкалье) [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. URL: www.science-education.ru/111-10745. – дата обращения – 28.02.2017.
- Юрженсон Г.А. О необычных брошантитах Удоканского месторождения меди // Записки ВМО. 1973. Ч. 102. Вып. 1. С. 103–106.
- Юрженсон Г.А. Зона окисления в многолетнemerзлых породах // Записки ВМО. 1997. Ч. СХХVI. № 5. С. 15–27.
- Юрженсон Г.А., Смирнова Н.Г., Каренина Л.А. Об особенностях минералогии зоны окисления Удоканского месторождения меди // Вестн. научн. информ. Заб. филиала геогр. о-ва СССР. 1968. № 9. С. 3–10.