

УДК 504.064.2.001.18
DOI: 10.18799/24131830/2024/5/4338
Шифр специальности ВАК: 25.00.36

Оценка экологической опасности золоторудного месторождения Улюк-Бар (Южный Урал)

Г.М. Казбулатова[✉], С.В. Мичурин

Уфимский Федеральный исследовательский центр РАН, Россия, г. Уфа

[✉]kazbulatova@mail.ru

Аннотация. Актуальность. В связи с превышением предельно допустимых концентраций тяжелых металлов и металлоидов в поверхностных водах Авзянского золоторудного района определяются возможные источники токсичных элементов, что актуально для борьбы с загрязнением в рудных районах. **Цель:** оценка экологической опасности золоторудного месторождения Улюк-Бар на основе данных химического и минералогического состава вмещающих горных пород и подвижности в них токсичных элементов. **Материалы и методы.** Химический состав пород определен рентгенофлуоресцентным и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами, а также с использованием методов классической аналитической химии. Минералогический состав пород определен рентгенофазовым анализом, состав минералов и содержание в них элементов-примесей – сканирующей электронной микроскопией. Предварительная оценка экологического состояния месторождения осуществлена по показателю потенциальной токсичности элементов и показателю потенциальной экологической опасности минералов. Прогноз состава дренажных вод и подвижности элементов был проведен с использованием пероксидного эксперимента и данных атомно-абсорбционного анализа, конечных кислотно-щелочных условий – путем расчета кислотонейтрализующего и кислотопродуцирующего потенциалов. **Результаты и обсуждение.** Выявлены высокие и очень высокие показатели потенциальной токсичности и опасности. Главную потенциальную опасность представляют мышьяк, хром, кобальт, никель, медь, палладий, сурьма и др. Установлена высокая подвижность магния, кальция, хрома, сурьмы, рубидия, бария, стронция и серы, многие из которых представляют реальную экологическую опасность. Кремний, алюминий, титан, натрий, калий, железо, марганец, фосфор, медь, цинк, никель, мышьяк, лантан, церий, иттрий, ванадий, кобальт, ниобий, цирконий и молибден в породах являются неподвижными или малоподвижными. Сульфиды принимают основное участие в загрязнении токсичными элементами. Породы месторождения характеризуются высоким кислотонейтрализующим потенциалом. Среда дренажных вод определяется как нейтрально-щелочная. **Заключение.** Месторождение Улюк-Бар обладает высокой потенциальной опасностью, которая обусловлена в первую очередь минералогическими и геохимическими особенностями руд и вмещающих их горных пород. Сульфиды представляют основную угрозу в связи с содержанием в них большого количества токсичных металлов и металлоидов. Вместе с тем в неизменных гипергенными процессами породах месторождения содержится значительное количество карбонатных минералов, что обуславливает высокие кислотонейтрализующие и низкие кислотопродуцирующие свойства пород, препятствующие быстрому растворению сульфидных минералов. Проведенное исследование объединяет информацию для выявления экологических проблем, связанных с геолого-геохимическими особенностями месторождения и облегчает выбор подходящей комбинации методов для минимизации экологических рисков и воздействий.

Ключевые слова: Авзянский золоторудный район, месторождения золота, окружающая среда, токсичные элементы, сульфиды, карбонаты

Благодарности: Исследования выполнены по теме № FMRS-2022-0015 госзадания ИГ УФИЦ РАН.

Для цитирования: Казбулатова Г.М., Мичурин С.В. Оценка экологической опасности золоторудного месторождения Улюк-Бар (Южный Урал) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 35. – № 5. – С. 142–157. DOI: 10.18799/24131830/2024/5/4338

UDC 504.064.2.001.18

DOI: 10.18799/24131830/2024/5/4338

Environmental hazard assessment of the Ulyuk-Bar gold deposit (Southern Urals)

G.M. Kazbulatova[✉], S.V. Michurin

Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

[✉]kazbulatova@mail.ru

Abstract. Relevance. Due to the maximum allowable concentrations of heavy metals and metalloids exceeding in the surface waters of the Avzyan gold region, possible sources of toxic elements are determined, which is important for combating pollution in ore areas. **Aim.** To assess the environmental hazard of the Ulyuk-Bar gold deposit based on the chemical and mineralogical composition of the enclosing rocks and the mobility of toxic elements in them. **Materials and methods.** The chemical composition of rocks was determined by X-ray fluorescence and atomic emission with inductive plasma methods, as well as using methods of classical analytical chemistry. The mineralogical composition of rocks is determined by X-ray phase analysis, the composition of minerals and the content of elements-impurities in them – by scanning electron microscopy. Preliminary assessment of the ecological condition of the deposit was carried out according to the indicator of the potential toxicity of elements and the indicator of the potential environmental hazard of minerals. The forecast of drainage water composition and mobility of elements was carried out using peroxide experiment and atomic absorption analysis data, final acid-alkali conditions – by calculating acid neutralizing and acid producing potentials. **Results and discussion.** High and very high indicators of potential toxicity and hazard were identified. The main potential hazard is arsenic, chromium, cobalt, nickel, copper, palladium, antimony etc. The high mobility of magnesium, calcium, chromium, antimony, rubidium, barium, strontium, sulfur was established. Many of them represent a real environmental hazard. Silicon, aluminum, titanium, sodium, potassium, iron, manganese, phosphorus, copper, zinc, nickel, arsenic, lanthanum, cerium, yttrium, vanadium, cobalt, niobium, zirconium and molybdenum in rocks are immobile or low mobile. Sulfides are mainly involved in contamination with toxic elements. The rocks of the deposit are characterized by a high acid neutralizing potential. The drainage water conditions are defined as neutral-alkaline. **Conclusion.** The Ulyuk-Bar deposit has a high potential hazard, which is primarily due to the mineralogical and geochemical features of the ores and the enclosing rocks. Sulfides are the main threat due to the content of large amounts of toxic metals and metalloids in them. At the same time, the rocks of the deposit, unchanged by hypergenic processes, contain a significant amount of carbonate minerals, which causes high acid neutralizing and low acid producing properties of rocks that prevent the rapid dissolution of sulfide minerals. The conducted research combines information to identify environmental problems related to the geological and geochemical features of the deposit and facilitates the selection of a suitable combination of methods to minimize environmental risks and impacts.

Keywords: Avzyan gold region, gold deposits, environment, toxic elements, sulfides, carbonates

Acknowledgements: The research was carried out on the theme of the state task no. FMRS-2022-0015 of the IG UFRC RAS.

For citation: Kazbulatova G.M., Michurin S.V. Environmental hazard assessment of the Ulyuk-Bar gold deposit (Southern Urals). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 5, pp. 142–157. DOI: 10.18799/24131830/2024/5/4338

Введение

Рудные месторождения представляют собой природные геохимические аномалии, являющиеся потенциальными и реальными источниками опасных для окружающей среды элементов. Экологические проблемы, связанные с выносом из горных пород токсикантов в рудных районах в результате природных факторов (процессов выветривания) или антропогенного воздействия, имеют глобальное значение. Для изучения потенциального экологического риска от тяжелых металлов и металлоидов в последнее время проводятся исследования по всему миру. В рудных районах пристальное внима-

ние уделяется поведению элементов в системах горные породы–почвы, подземные–поверхностные воды [1–4]. Результаты исследований часто указывают на исходные природные источники загрязнений и естественное обогащение почв, подземных и поверхностных вод потенциально токсичными элементами. Обогащение почв связывают с выносом As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn из горных пород вместе с подвижными элементами и их адсорбцией гидроксидами Fe, Mn или образованием металлоорганических соединений при высоких значениях pH в процессе почвообразования [5]. В золоторудных месторождениях источником этих тяжелых

металлов в первую очередь являются сульфиды и сульфоарсениды, а также окорудные жильные карбонаты [6]. В результате процессов растворения и выщелачивания из этих минералов может происходить вынос экологически опасных микроэлементов (например, As, Cd, Mn). Такие исследования создают основу для устранения или предотвращения загрязнения.

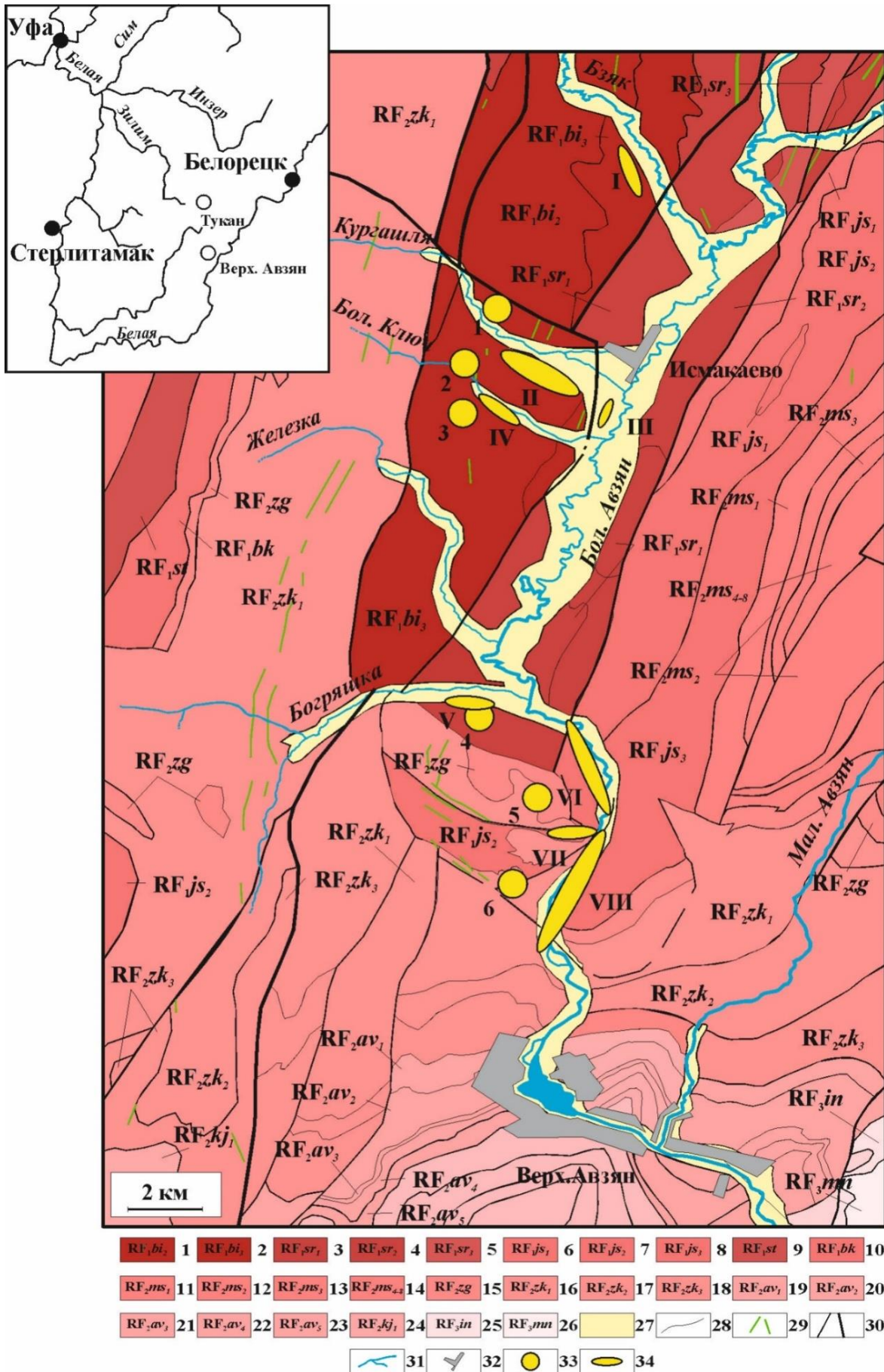
Существует много способов для мониторинга экологических обстановок и, как следствие, проведения природоохранных мероприятий. Один из них – определение потенциальной опасности месторождения на основе коэффициентов литотоксичности элементов. Такой подход широко используется как зарубежными, так и отечественными авторами [7–12]. При этом не только оценивается валовое содержание токсикантов, изучается также их подвижность в тех или иных условиях [13–18].

В Авзянском золоторудном районе (АЗР), расположенном в Белорецком районе Республики Башкортостан, находится целый ряд месторождений и рудопроявлений коренного и россыпного

золота (Кургашлинское, Улюк-Бар, Рамеева жила, Богряшка, Калашникова жила, Горный Прииск, Карасмаякское, Надеждинское, Большой Ключ, Богряшка, Рыжова Поляна, Каменный ключ, Авзянское) (рис. 1). Наиболее известными из них являются месторождения Улюк-Бар, Горный Прииск, рудопроявление Рамеева жила, которые с перерывами разрабатывались с конца XIX в. Исследования экологической ситуации в АЗР до сих пор не проводилось. Нами [19] впервые установлены превышающие ПДК концентрации тяжелых металлов и металлоидов (Mn, Fe, Al, Sb, W, V, Cu, As) в поверхностных водах АЗР. Показано, что население близлежащих сел подвергается экологическим рискам от химического загрязнения поверхностных вод в результате, преимущественно, природных (геогенных) факторов. В связи с этим целью данного исследования является изучение химического и минералогического состава горных пород и подвижности в них токсичных металлов и металлоидов, чтобы выявить источники опасных элементов.

Рис. 1. Геологическая карта южной части Ямантауского антиклинория (по [20] с небольшими изменениями и дополнениями) и положение месторождений и рудопроявлений золота (по [19]): 1–12 – отложения нижнего рифея, свиты: 1–2 – большеинзерская, подсвиты: 1 – средняя, 2 – верхняя; 3–5 – суранская, подсвиты: 3 – миньякская, 4 – бердагуловская, 5 – ангастакская; 6–8 – юшинская, подсвиты: 6 – вязовская, 7 – багарыштинская, 8 – сухинская; 9 – саткинская; 10 – бакальская; 11–24 – отложения среднего рифея, свиты: 11–14 – машакская, подсвиты: 11 – кузельгинская, 12 – казавдинская, 13 – быковская, 14 – малюшатакская (верхняя); 15 – зигальгинская; 16–18 – зигазино-комаровская, подсвиты: 16 – серегинская, 17 – амбарская, 18 – туканская; 19–23 – авзянская, подсвиты: 19 – катаскинская, 20 – малоинзерская, 21 – ушаковская, 22 – куткурская, 23 – реветская; 24 – кужинская, нижняя подсвита; 25, 26 – отложения верхнего рифея, свиты: 25, 26 – зильмердакская, подсвиты: 25 – инзерская; 26 – миньярская; 27 – четвертичные отложения; 28 – границы свит; 29 – дайки магматических пород; 30 – тектонические нарушения разного порядка; 31 – реки и ручьи; 32 – населенные пункты; 33 – месторождения и рудопроявления коренного золота (1 – Кургашлинское, 2 – Улюк-Бар, 3 – Рамеева жила, 4 – Богряшка; 5 – Калашникова жила; 6 – Горный Прииск); 34 – месторождения россыпного золота (I – Карасмаякское, II – Кургашлинское, III – Надеждинское, IV – Большой Ключ, V – Богряшка, VI – Рыжова Поляна, VII – Каменный ключ, VIII – Авзянское)

Fig. 1. Geological map of the southern part of the Yamantau anticlinorium (according to [20] with minor changes and additions) and the position of deposits and ore occurrences of gold (according to [19]): 1–12 – deposits of the Lower Riphean, formations: 1–2 – Bolsheinzer, subformations: 1 – middle, 2 – upper; 3–5 – Suran, subformations: 3 – Minyak, 4 – Berdagul, 5 – Angastak; 6–8 – Yusha, subformations: 6 – Vyazov, 7 – Bagaryshka, 8 – Sukhin; 9 – Satka; 10 – Bakal; 11–24 – deposits of the Middle Riphean, formations: 11–14 – Mashak, subformations: 11 – Kuzelga, 12 – Kazavda, 13 – Vykov, 14 – Maloshatak (upper); 15 – Zigalga; 16–18 – Zigazino-Komarovo, subformations: 16 – Seregin, 17 – Ambar, 18 – Tukan; 19–23 – Avzyan, subformations: 19 – Kataskin, 20 – Maloinzer, 21 – Ushak, 22 – Kutkur, 23 – Revet; 24 – Kuzhin, lower subformation; 25, 26 – deposits of the Upper Riphean, formations: 25, 26 – Zilmerdak, subformations: 25 – Inzer; 26 – Minyar; 27 – quaternary deposits; 28 – boundaries of formations; 29 – dikes of igneous rocks; 30 – different order tectonic dislocations; 31 – rivers and streams; 32 – settlements; 33 – deposits and ore occurrences of indigenous gold (1 – Kurgashlya, 2 – Ulyuk-Bar, 3 – Rameev Vein, 4 – Bogryashka; 5 – Kalashnikov Vein; 6 – Gorny Priisk); 34 – placer gold deposits (I – Karasmayak, II – Kurgashlya, III – Nadezhdinsk, IV – Bolshoy Klyuch, V – Bogryashka, VI – Ryzhova Polyana, VII – Kamenny Klyuch, VIII – Avzyan)



Объект и материалы для исследования

Объектом исследования выбрано малосульфидное золотокварцевое месторождение Улюк-Бар, которое разрабатывается в настоящее время. Месторождение локализовано в песчаниках, алевролитах и сланцах большеинзерской свиты нижнего рифея [21, 22]. Рудная зона приурочена к запорокинутому на восток под углом 80–85° западному крылу Айгирской антиклинали. Золотосодержащая минерализация представлена кварцем, жильными карбонатными минералами (кальцит, доломит, анкерит), сульфидами (мышьяковистый пирит, пирротин, халькопирит, галенит) и сульфоарсенидами (арсенопирит и герсдорфит). Месторождение сопровождается первичными и вторичными геохимическими ореолами. Золото обнаруживает положительную корреляцию со многими тяжелыми металлами и металлоидами (As, Cu, Pb, Zn, Ni, Co), которые потенциально могут представлять экологическую угрозу.

Изучение проведено по керновым пробам вмещающих горных пород месторождения, отобранным из 6 скважин, пробуренных в 2003–2019 гг. Неизменные гипергенными процессами породы ($n=38$) взяты с глубины 70–250 м, из коры выветривания ($n=65$) – 5–85 м. Породы в пределах рудной зоны имеют практически субвертикальное падение, и гипергенные процессы проходили по тем же песчаникам, алевролитам и сланцам, развитым на глубоких горизонтах. По материалам ГУП «Башгеолцентр» РБ в коре выветривания месторождения Улюк-Бар преобладают зоны начальной гидратации и выщелачивания, в которых развиты хрупкие, легко крошащиеся трещиноватые породы, сохранившие свою исходную структуру и существенно не изменившие минеральный состав. Зоны конечного выщелачивания и полного гидролиза и окисления развиты локально в приповерхностной части.

Методы исследования

Определение содержания петрогенных и редких элементов в породах проведено рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) и спектральным атомно-эмиссионным анализом с индуктивно-связанной плазмой (метод ИСП-АЭС) на энергодисперсионном спектрометре X-Calibur (Xenometrix, Израиль) и на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония) (аналитик З.Р. Биктимерова), соответственно. Рентгенофазовый анализ для установления минералогического состава пород выполнен на дифрактометре ДРОН-4 (Россия).

Для качественной оценки и определения подвижности элементов, способных перейти в дренажные воды при окислении минералов горных пород, истертые пробы обрабатывались перекисью водорода с последующим измерением состава полученных растворов атомно-абсорбционным ана-

лизом (ААС) на спектрометре Persee A3 (PG Instrument, Китай). As и Sb определены с использованием гидридной приставки WHG-630 A (Китай). Подвижность (в отн. %) оценивалась как доля химического элемента, переходящего в пероксидную вытяжку, от его валового содержания в породе. Методика проведения эксперимента включала обработку ~2 г порошка горной породы 15 % раствором перекиси водорода ($pH=7$) и выдерживание смеси в течение двух суток. Предварительно перекись выпаривалась при 70 °С. Раствор фильтровался и переводился в колбу на 200 мл, в нем измерялись pH , Eh , а также содержания тяжелых металлов и металлоидов (Cr, Cu, Mn, Pb, Zn, Sb, As). Перед экспериментом и после его проведения, соответственно, в исходных и обработанных пробах содержания петрогенных и редких элементов определялись методом РФА.

Изучение химического состава минералов и содержания в них элементов-примесей проведено на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 4 Compact (TESCAN Brno s.r.o., Чехия) с энерго-дисперсионным анализатором Xplorer15 (Oxford Instruments, Великобритания) (аналитик С.С. Ковалев). Изучено 8 образцов, 4 из которых представляют собой неизменные гипергенными процессами породы, 4 – породы коры выветривания. Для анализа из образцов готовились полированные пластины размером 3×3×0,5 см.

Предварительная оценка экологического состояния месторождения осуществлена по показателю потенциальной токсичности (ГЭр) [10, 11], основанному на степени токсичности химических элементов и их содержании в породах:

$$ГЭр = \sum_{i=1}^n (Тл \cdot Кк)_1 + \dots + (Тл \cdot Кк)_n,$$

где $Кк$ – отношение концентрации элемента в породах месторождения к его кларку для верхней континентальной коры по [23]; n – число элементов-токсикантов в месторождении; $Тл$ – коэффициенты литотоксичности элементов, которые сгруппированы по нескольким классам, в зависимости от токсичности по [10].

С учетом устойчивости минералов рассчитаны их показатели потенциальной экологической опасности (ГЭм) по [24]:

$$ГЭм = \left(\frac{1}{Y}\right) \cdot \sum_{i=1}^n (Тл \cdot \frac{X}{Q})_1 + \dots + (Тл \cdot \frac{X}{Q})_n,$$

где $Y = C_0/C_1$ – устойчивость минерала; C_0 – содержание минерала в коре выветривания; C_1 – содержание минерала в неизменных породах; $Тл$ – коэффициент литотоксичности элементов, входящих в минерал; X – содержание токсичного элемента в минерале; Q – кларк элемента для верхней континентальной коры по [23]; n – число потенциально токсичных элементов.

Предварительная оценка кислотно-щелочных условий дренажных вод проведена с помощью определения кислотопродуцирующего (КПП) и кислотонейтрализующего (КНП) потенциалов [14, 25–27]. Формулы для их расчета имеют следующий вид:

$$\text{КПП} = 10 \cdot C_S \cdot \left(\frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_S} \right) = 10 \cdot C_S \cdot \left(\frac{100}{32} \right) = C_S \cdot 31,25,$$

$$\text{КНП} = 10 \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \left(\frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \right) = 10 \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \left(\frac{100}{60} \right) = C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 16,7,$$

где 10 – коэффициент пересчета кг/т в мас. %; $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ и C_S – содержание карбонатов и сульфидной серы в горной породе, мас. %; M_{CaCO_3} , $M_{\text{CO}_3^{2-}}$ и M_S – молярные массы карбоната кальция, кислотного остатка угольной кислоты и сульфидной серы, соответственно.

Конечная кислотность дренажных вод определена как фактический кислотонейтрализующий потенциал (ФНП) или кислотопродуцирующий потенциал (ФКП) [15, 28]:

$$\text{ФНП} = \text{КНП} - \text{КПП} \text{ или } \text{ФКП} = \text{КПП} - \text{КНП}.$$

Концентрация сульфидной серы в породах определена как разница между содержанием в них общей и сульфатной серы. $S_{\text{общ}}$ измерена рентгенофлуоресцентным анализом, $S_{\text{сульфат}}$ – гравиметрическим методом, основанным на измерении массы осадка сульфата бария, образованного при взаимодействии сульфат-ионов с хлоридом бария. Количество карбонатов в породах рассчитано по содержанию диоксида углерода, измеренного титриметрическим методом.

Результаты исследования

Химический состав пород из коры выветривания месторождения Улюк-Бар представлен в табл. 1. Породы в сравнении с верхней континентальной корой характеризуются низкими содержаниями Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Li, Sc, V, Zn, Sr, Ba, La, Ce, Pb с коэффициентами концентрации (Кк) от 0,04 до 0,96 и повышенными концентрациями Si, Cr, Co, Ni, Cu, Zr с Кк от 1,06 до 1,57. Самый высокий коэффициент концентрации имеет As (Кк=309).

Химический состав неизменных пород месторождения представлен в табл. 2. Породы по сравнению с верхней континентальной корой характеризуется низкими содержаниями Si, Ti, Al, Fe, Na, K, P, Be, V, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, La, Ce, U с Кк=0,25...0,96, повышенными концентрациями Mn, Mg, Ca, Sc, Cr, Ta, Pb (Кк=1,07...1,87) и высокими содержаниями Li, Co, Ni, Cu, Pd, Sb и Th с Кк от 2,15 до 8,56. Самый высокий коэффициент концентрации, так же как и в породах из коры выветривания, имеет As (Кк=95).

Минералогический состав пород и показатель потенциальной экологической опасности минера-

лов (ГЭМ) представлены в табл. 3. Неизменные гипергенными процессами породы и породы коры выветривания состоят из кварца, карбоната (кальцит, доломит, анкерит), полевого шпата (альбит), слюд (мусковит, биотит), каолинита и хлорита.

Таблица 1. Химический состав пород из коры выветривания месторождения Улюк-Бар, коэффициенты концентрации, показатели литотоксичности и потенциальной токсичности элементов

Table 1. Chemical composition of rocks from the weathering crust of the Ulyuk-Bar deposit, coefficients of concentration, indicators of lithotoxicity and potential toxicity of elements

Оксиды, сера, микроэлементы Oxides, sulfur, trace elements	Содержания оксидов, серы (мас. %) и микроэлементов (г/т) Content of oxides, sulfur (wt %) and trace elements (g/t) (n=65)			Кларк Clark	Кк Cc	Тл Tl	ГЭр _i GEr _i
	Мин Min	Макс Max	Ср. Av.				
SiO ₂	62,84	95,06	82,82	66	1,25	1	1,25
TiO ₂	0,16	0,75	0,38	0,5	0,76	1	0,76
Al ₂ O ₃	3,17	17,00	7,78	15,2	0,51	5	2,56
FeO _{общ}	0,80	4,02	1,41	4,5	0,31	1	0,31
MnO	0,002	0,36	0,05	0,077	0,63	5	3,14
MgO	0,23	3,30	0,89	2,2	0,41	1	0,41
CaO	0,20	4,71	0,62	4,2	0,15	1	0,15
Na ₂ O	0,06	1,40	0,46	3,9	0,12	1	0,12
K ₂ O	0,57	4,50	1,66	3,4	0,49	1	0,49
P ₂ O ₅	0,05	0,18	0,09	0,2	0,43	5	2,14
S _{общ}	0,02	0,06	0,03	-	-	-	-
Li	<1,00	51,91	13,59	20	0,68	5	3,40
Sc	2,07	18,53	5,78	11	0,53	5	2,63
V	19,51	109,50	43,23	60	0,72	10	7,20
Cr	24,274	195,64	54,86	35	1,57	10	15,67
Co	7,05	26,67	13,02	10	1,30	10	13,02
Ni	19,61	67,24	31,35	20	1,57	10	15,67
Cu	14,01	65,31	29,52	25	1,18	5	5,90
Zn	12,10	128,60	33,33	71	0,47	5	2,35
As	<5,00	3053,77	463,50	1,5	309,00	10	3090,03
Sr	0,25	62,00	14,71	350	0,04	5	0,21
Y	10,48	29,60	17,69	-	-	-	-
Zr	91,38	868,39	201,68	190	1,06	1	1,06
Ba	94,38	795,36	254,52	550	0,46	5	2,31
La	11,02	65,44	28,27	30	0,94	1	0,94
Ce	54,81	18,78	112,16	64	0,86	-	-
Pb	9,16	76,35	19,17	20	0,96	10	9,59
ΣГЭр _i				3181,31			

Примечание. Здесь и в табл. 2: n – количество проб, про черк – нет значений. Мин, Макс, Ср. – соответственно минимальные, максимальные и средние содержания оксидов, общей серы и микроэлементов; Кк – отношение концентрации элемента в породах к его кларку для верхней континентальной коры по [23]; Тл – коэффициент литотоксичности; ГЭр_i – показатель потенциальной токсичности элемента.

Note. Here and in Table 2: n – number of samples, dash – no values. Min, Max, Av. – respectively minimum, maximum and average contents of oxides, sulfur and trace elements; Cc – ratio of the concentration of an element in rocks to its clark for the upper continental crust according to [23]; Tl – lithotoxicity coefficient; GEr_i – indicator of an element potential toxicity.

Таблица 2. Химический состав неизмененных гипергенными процессами пород месторождения Улюк-Бар, коэффициенты концентрации, показатели литотоксичности и потенциальной токсичности элементов

Table 2. Chemical composition of rocks unchanged by hypergenic processes of the Ulyuk-Bar deposit, concentration coefficients, indicators of lithotoxicity and potential toxicity of elements

Оксиды, сера, микроэлементы Oxides, sulfur, trace elements	Содержания оксидов, серы (мас. %) и микроэлементов (г/т) Content of oxides, sulfur (wt %) and trace elements (g/t) (n=38)			Кларк Clark	Кк Cc	Тл Tl	ГЭр _i GE _i
	Мин/Min	Макс/Max	Ср./Av.				
SiO ₂	17,05	79,73	63,22	66	0,96	1	0,96
TiO ₂	0,11	0,85	0,47	0,5	0,94	1	0,94
Al ₂ O ₃	2,62	21,26	10,79	15,2	0,71	5	3,55
FeO _{общ}	0,45	4,16	2,24	4,5	0,50	1	0,50
MnO	0,05	0,20	0,09	0,077	1,13	5	5,64
MgO	0,50	6,74	3,04	2,2	1,38	1	1,38
CaO	0,22	37,32	6,67	4,2	1,59	1	1,59
Na ₂ O	0,51	2,23	1,39	3,9	0,36	1	0,36
K ₂ O	0,13	5,82	2,09	3,4	0,62	1	0,62
P ₂ O ₅	0,06	0,21	0,11	0,2	0,56	5	2,81
S _{общ}	0,01	0,53	0,19	-	-	-	-
Li	22,17	69,44	42,94	20	2,15	5	10,73
Be	0,50	2,96	1,09	3	0,36	15	5,43
Sc	7,83	24,68	15,71	11	1,43	5	7,14
V	9,63	115,00	47,93	60	0,80	10	7,99
Cr	12,70	191,00	65,58	35	1,87	10	18,74
Co	6,00	56,00	27,86	10	2,79	10	27,86
Ni	14,00	110,00	65,21	20	3,26	10	32,61
Cu	8,00	390,00	60,75	25	2,43	5	12,15
Zn	12,00	120,00	59,89	71	0,84	5	4,22
As	17,20	2221,10	142,08	1,5	94,72	10	947,21
Rb	5,60	238,00	80,98	112	0,72	5	3,61
Sr	21,80	794,00	187,06	350	0,53	5	2,67
Y	6,90	42,20	16,13	22	0,73	-	-
Zr	40,39	338,00	121,61	190	0,64	1	0,64
Nb	0,19	15,20	6,00	25	0,25	1	0,25
Mo	<1,00	3,13	0,74	1,5	0,50	5	2,48
Pd	0,001	0,011	0,004	0,0005	8,56	10	85,57
Sn	0,75	2,64	1,54	5,5	0,28	5	1,40
Sb	0,49	1,40	0,76	0,20	3,81	10	38,08
Cs	0,19	6,18	2,30	3,70	0,63	15	9,48
Ba	38,38	452,50	195,49	550	0,36	5	1,78
La	8,79	58,00	27,36	30	0,91	1	0,91
Ce	54,41	16,70	106,00	64	0,85	-	-
Ta	0,14	1,20	0,60	2,2	0,27	1	0,27
Pb	0,40	86,00	21,34	20	1,07	10	10,67
Th	1,56	15,30	7,21	10,70	0,67	10	6,74
U	0,86	5,12	2,20	2,80	0,79	15	11,79
ΣГЭр _i			1268,77				

Примечание. Расчет ГЭр_i по V, Cr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Sn, Cs, La, Ce, Ta, Pb, Th и U проведен с учетом данных ИСП-МС из [29].
Note. GE_i calculation by V, Cr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Sn, Cs, La, Ta, Pb, Th and U was carried out taking into account the data of the ICP-MS from [29].

В аксессуарных количествах отмечаются сульфиды и сульфидарсениды (пирит, халькопирит, пирротин, герсдорфит, галенит, арсенопирит), рутил, фторapatит, гипс, монацит, циркон. Гидроксиды железа (гетит) встречаются преимущественно в породах из коры выветривания.

Содержание карбонатов (CO₃²⁻), сульфидной серы (S_{сульфид.}) в породах и расчетные показатели КНП, КПП и ФНП кислотно-щелочных условий дренажных вод представлены в табл. 4. Сера в неизмененных породах представлена практически полностью сульфидной формой, в коре выветривания – сульфатной (гипс). Содержание S_{общ.} варьи-

рует от 0,005 до 0,53 мас. %, CO₃²⁻ – от 0,67 до 43,37 мас. %.

Результаты пероксидного эксперимента по неизмененным гипергенными процессами породам представлены в табл. 5 и на рис. 2. Установлены крайне низкие концентрации в растворах Si, P, Cu, Zn, Pb, Ti, Zr, Mo, Sb. Другие элементы (Na, Mg, Al, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Rb, Sr, Y, Nb, Ba) характеризуются широкими вариациями содержания. Превалирующее содержание в растворах имеет Ca. По результатам пероксидного эксперимента рассчитана подвижность некоторых петрогенных и редких элементов, которая приводится в табл. 6.

Таблица 3. Минералогический состав пород месторождения Улюк-Бар, химический состав минералов и показатели их устойчивости и потенциальной экологической опасности

Table 3. Mineralogical composition of rocks of the Ulyuk-Bar deposit, chemical composition of minerals and indicators of their stability and potential environmental hazard

Минерал Mineral	C ₁	C ₀	У/S	X, %	ГЭМ _i GEM _i
	%				
Кварц Quartz	64,24	83,87	1,31	Si – 47,42; Fe – 0,13	1,18
Биотит Biotite	2,02	1,51	0,75	Mg – 9,34; Al – 12,17; Si – 12,93; K – 6,35; Ti – 0,1; Fe – 18,52	23,49
Хлорит Chlorite	2,64	0,97	0,37	Na – 0,67; Mg – 8,18; Al – 11,57; Si – 16,28; K – 0,08; Ca – 0,34; Ti – 0,19; V – 0,02; Cr – 0,01; Mn – 0,006; Fe – 14,54; Co – 0,004; Sr – 0,002	319,78
Гетит+гидрогетит Goethite+hydrogoethite	0,01	2,87	287	Al – 1,66; Si – 0,79; P – 0,45; S – 0,04; Cl – 0,04; Ca – 0,15; Mn – 0,14; Fe – 53,73; Co – 0,02; Cu – 0,03; As – 1,06	247,26
Альбит Albite	5,33	2,55	0,48	Na – 8,38; Al – 10,60; Si – 32,00; Ca – 0,06; Fe – 0,02	23,95
Рутил Rutile	0,43	0,36	0,84	Mg – 0,06; Al – 0,36; Si – 1,03; K – 0,10; Ca – 0,26; Ti – 58,30; Fe – 0,53; Nb – 0,08	270,85
Кальцит Calcite	11,30	1,23	0,11	Mg – 0,52; Si – 0,19; Ca – 36,68; Mn – 0,26; Fe – 0,90, Sr – 0,08	632,08
Доломит Dolomite	4,66	1,00	0,21	Mg – 13,19; Ca – 21,74	79,84
Каолинит Kaolinite	2,48	1,37	0,55	Al – 19,10; Si – 21,62; K – 0,63; Ca – 0,08; Fe – 1,51	23,21
Мусковит Muscovite	3,96	2,59	0,65	Na – 0,15; Mg – 1,03; Al – 16,89; Si – 22,51; K – 7,76; Ti – 0,28; Sn – 0,02	302,29
Фторапатит Fluorapatite	0,23	0,17	0,74	F – 3,87; P – 17,78; Ca – 38,73	1353,87
Анкерит Ankerite	1,68	0,88	0,53	Mg – 8,54; Si – 0,06; Ca – 20,88; Mn – 0,28; Fe – 8,38	74,14
Монацит Monazite	0,04	0,02	0,50	Si – 0,64; P – 11,20; Ca – 0,50; Ag – 0,13; La – 13,87; Ce – 23,45; Pr – 2,48; Nd – 9,31; Sm – 1,45; Gd – 0,69; Th – 0,72	283949,43
Циркон Zircon	0,05	0,04	0,80	Si – 14,60; Fe – 0,613; Zr – 48,32; Nb – 0,2; Hf – 1,07	3279,76
Сульфиды (пирит, халькопирит, пирротин, герсдорфит, галенит, арсенопирит) Sulfides (pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, gersdorffite, galena, arsenopyrite)	0,79	0,08	0,10	S – 33,46; Cr – 0,05; Fe – 30,17; Co – 0,12; Ni – 9,8; Cu – 1,8; Zn – 0,01; As – 19,15; Sb – 0,005; Pb – 4,48; Bi – 0,16	13385811,21
Гипс/Gypsum	0,15	0,02	0,13	S – 18,6; Ca – 23,3	58,25
ΣГЭМ _i /ΣGEM _i	1,4·10 ⁷				

Примечание. C₁ и C₀ – содержания минералов в неизмененных породах и коре выветривания, соответственно; У – устойчивость минерала; X – содержание элемента в минерале; ГЭМ_i – показатель потенциальной экологической опасности минерала. Концентрации в породах фторапатита, монацита, циркона рассчитаны по содержанию P, Ce, Zr соответственно. Данные по содержанию в породах гипса и микроэлементному составу сульфидов приводятся с использованием материалов И.В. Высоцкого (Общество с ограниченной ответственностью «Башгеоцентр»).

Note. C₁ and C₀ – mineral content in unchanged rocks and weathering crust, respectively; S – mineral stability; X – element content in the mineral; GEM_i – indicator of a mineral potential environmental hazard. Concentrations in rocks of fluorapatite, monazite and zircon are calculated by the content of P, Ce and Zr, respectively. Data on the content of gypsum in rocks and the trace element composition of sulfides are given using the materials of I.V. Vysotsky («Bashgeolcenter» Limited Liability Company).

Таблица 4. Содержание карбонатов (CO₃²⁻), сульфидной серы (S_{сульфид}) в породах месторождения Улюк-Бар и показатели КНП, КПП, ФНП

Table 4. Content of carbonates (CO₃²⁻), sulfide sulfur (S_{sulfide}) in the rocks of the Ulyuk-Bar deposit and the indicators of ANP, APP, FNP

№ образца Sample no.	CO ₃ ²⁻	S _{сульфид} S _{sulfide}	КНП/ANP	КПП/APP	ФНП/FNP
	%				
Кора выветривания/Weathering crust					
1913-5	0,86	0,02	14,36	0,63	13,74
1913-10	1,04	0,03	17,37	0,94	16,43

1913-15	1,22	0,03	20,37	0,94	19,44
1913-20	0,97	0,03	16,20	0,94	15,26
1913-25	1,16	0,03	19,37	0,94	18,43
1913-30	1,70	0,05	28,39	1,56	26,83
1913-35	1,15	0,02	19,21	0,63	18,58
1913-40	0,76	0,02	12,69	0,63	12,07
1913-45	1,23	0,03	20,54	0,94	19,60
1913-50	0,96	0,02	16,03	0,63	15,41
1913-55	0,91	0,03	15,20	0,94	14,26
1913-60	0,95	0,02	15,87	0,63	15,24
1913-65	1,03	0,03	17,20	0,94	16,26
1913-70	3,43	0,11	57,28	3,44	53,84
1913-75	0,72	0,02	12,02	0,63	11,40
1913-80	0,67	0,01	11,19	0,31	10,88
1916-5	1,04	0,02	17,37	0,63	16,74
1916-10	0,99	0,02	16,53	0,63	15,91
1916-15	0,73	0,02	12,19	0,63	11,57
1916-20	0,74	0,02	12,36	0,63	11,73
1916-25	0,85	0,02	14,20	0,63	13,57
1916-30	0,88	0,01	14,70	0,31	14,38
1916-35	1,46	0,02	24,38	0,63	23,76
1916-40	2,78	0,03	46,43	0,94	45,49
1916-45	2,66	0,02	44,42	0,63	43,80
1916-50	1,87	0,02	31,23	0,63	30,60
1916-55	2,02	0,03	33,73	0,94	32,80
1916-60	3,94	0,04	65,80	1,25	64,55
1916-65	2,10	0,03	35,07	0,94	34,13
1916-70	2,70	0,01	45,09	0,31	44,78
1916-75	1,58	0,03	26,39	0,94	25,45
1916-80	4,60	0,05	76,82	1,56	75,26
1916-85	2,85	0,02	47,60	0,63	46,97
1917-5	2,78	0,07	46,43	2,19	44,24
1917-10	1,02	0,02	17,03	0,63	16,41
1917-15	1,44	0,04	24,05	1,25	22,80
1917-20	1,47	0,05	24,55	1,56	22,99
1917-25	3,06	0,1	51,10	3,13	47,98
1917-30	2,19	0,07	36,57	2,19	34,39
1917-35	2,09	0,11	34,90	3,44	31,47
1917-40	2,81	0,13	46,93	4,06	42,86
1917-45	5,71	0,02	95,36	0,63	94,73
1917-50	2,04	0,04	34,07	1,25	32,82
1917-55	2,42	0,06	40,41	1,88	38,54
1917-60	2,91	0,02	48,60	0,63	47,97
1917-65	3,16	0,07	52,77	2,19	50,58
1917-70	3,59	0,06	59,95	1,88	58,08
ФНП _{ср.} /FNP _{ав.}			30,53		
Неизмененные гипергенными процессами породы/Rocks unchanged by hypergenic processes					
№ образца Sample no.	CO ₃ ²⁻	S _{сульфид.}	КНП/ANP	КПП/APP	ФНП/FNP
		S _{sulfide.}			
		%			
M74	5,56	0,16	92,85	5,00	87,85
M75	4,52	0,28	75,48	8,75	66,73
M77	43,37	0,00	724,28	0,00	724,28
M79	19,88	0,36	332,00	11,25	320,75
M80	12,33	0,09	205,91	2,81	203,1
M82	4,26	0,24	71,14	7,50	63,64
M84	5,39	0,13	90,01	4,06	85,95
M85	15,76	0,17	263,19	5,31	257,88
M86	6,49	0,12	108,38	3,75	104,63
M88	2,68	0,43	44,756	13,44	31,316
M89	4,63	0,38	77,32	11,88	65,44
M90	5,14	0,08	85,84	2,50	83,34
M462	8,82	0,01	147,29	0,31	146,98
M464	10,57	0,11	176,52	3,44	173,08
M465	6,17	0,05	103,04	1,56	101,48
M466	7,33	0,02	122,41	0,63	121,78
M467	4,54	0,00	75,82	0,00	75,82
M468	7,24	0,21	120,91	6,56	114,35
M479	35,54	0,01	593,52	0,31	593,21

M481	4,97	0,00	83,00	0,00	83,00
M482	28,2	0,03	470,94	0,94	470,00
M483	2,03	0,53	33,90	16,56	17,34
M493	2,47	0,43	41,25	13,44	27,81
M494	4,80	0,01	80,16	0,31	79,85
ФНП _{ср.} /FNP _{ав.}	170,82				

Примечание. КНП, КПП, ФНП – кислотонейтрализующий, кислотопродуцирующий и фактический кислотонейтрализующий потенциалы пород, соответственно.

Note. ANP, APP, FNP – acid neutralizing, acid producing and factual acid neutralizing potentials of rocks, respectively.

Таблица 5. Содержания тяжелых металлов и металлоидов (мкг/л) в пероксидных растворах после обработки неизмененных гипергенными процессами пород месторождения Улюк-Бар

Table 5. Content of heavy metals and metalloids (µg/l) in peroxide solutions after processing of rocks unchanged by hypergenic processes of the Ulyuk-Bar deposit

№ образца Sample no.	pH	Eh	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Sb	As
M74	7,86	296	<3	56,19	7,98	<15	<1,5	0,07	0,93
M75	7,80	302	<3	<1,5	15,09	<15	<1,5	0,27	1,25
M77	11,41	-30	<3	<1,5	22,20	<15	<1,5	0,40	0,81
M79	8,05	300	6,85	<1,5	22,20	<15	<1,5	0,36	1,039
M80	7,57	313	<3	<1,5	29,33	<15	<1,5	<0,03	1,03
M84	7,86	298	23,37	<1,5	0,89	<15	<1,5	0,01	2,03
M85	7,67	315	23,37	<1,5	29,33	<15	<1,5	0,17	2,00
M86	7,87	296	39,89	<1,5	22,20	<15	<1,5	0,07	1,11
M88	6,55	390	6,85	<1,5	36,47	<15	2,93	0,14	2,63
M89	6,32	403	39,89	<1,5	36,47	<15	<1,5	0,50	31,32
M90	7,61	321	<3	<1,5	29,33	<15	<1,5	<0,03	1,71
M462	8,86	212	<3	<1,5	29,33	<15	<1,5	<0,03	2,51
M464	9,13	200	7,31	<1,5	36,47	<15	<1,5	0,07	7,67
M465	8,07	289	<3	<1,5	36,47	<15	<1,5	2,53	18,04
M466	7,75	302	<3	<1,5	36,47	<15	<1,5	<0,03	2,03
M467	8,01	277	<3	<1,5	65,17	<15	<1,5	<0,03	1,56
M468	8,02	290	<3	<1,5	29,33	<15	<1,5	0,17	69,17
M481	9,61	168	79,37	<1,5	43,63	<15	<1,5	0,07	1,04
M482	8,69	229	<3	<1,5	43,63	<15	<1,5	0,10	2,63
M493	6,77	381	56,40	<1,5	50,80	<15	25,50	0,36	4,18
M494	8,15	281	56,40	<1,5	57,98	<15	<1,5	0,50	3,59

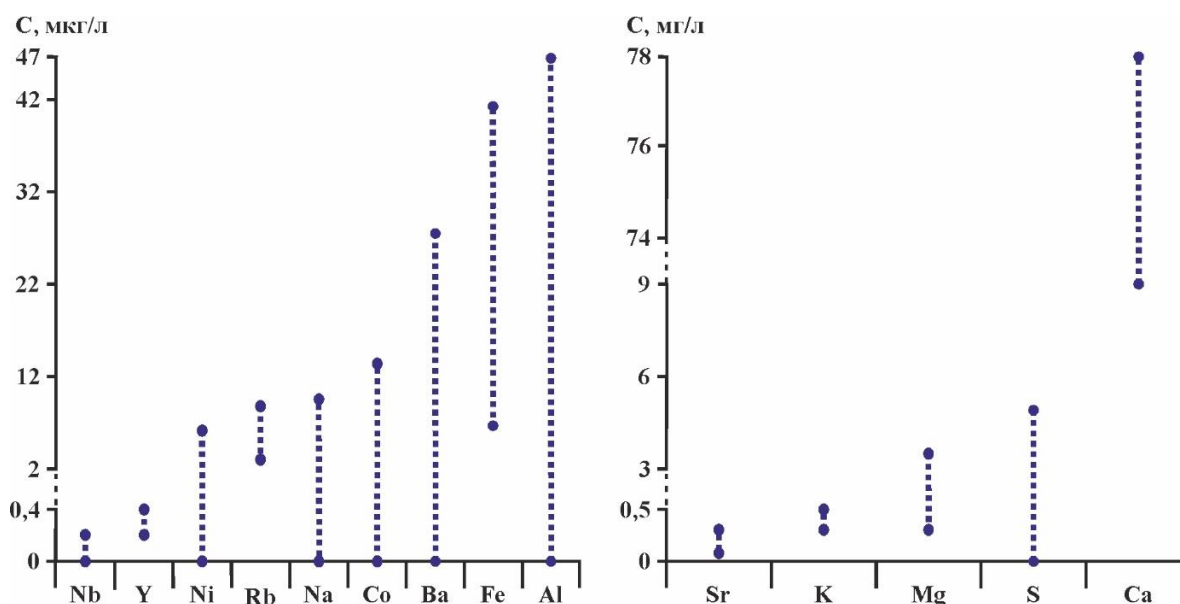


Рис. 2. Расчетные (по данным РФА) содержания элементов (С) в пероксидных растворах после обработки неизмененных гипергенными процессами пород месторождения Улюк-Бар

Fig. 2. Calculated (according to the XRFA) contents of elements (C) in peroxide solutions after processing of rocks unchanged by hypergenic processes of the Ulyuk-Bar deposit

Таблица 6. Расчетная подвижность (P, отн. %) некоторых петрогенных и редких элементов в неизменных гипергенными процессами породах месторождения Улюк-Бар по результатам пероксидного эксперимента

Table 6. Calculated mobility (M, comp. %) of some petrogenic and rare elements in rocks unchanged by hypergenic processes of the Ulyuk-Bar deposit according to the results of the peroxide experiment

Элемент/Element	P/M	Элемент/Element	P/M	Элемент/Element	P/M	Элемент/Element	P/M
Na	0,004	Zn	0,97	Si	0,0	Cr	2,14
K	0,96	Sr	5,49	Ti	0,0	Mn	0,53
Cu	0,56	Al	0,003	P	0,0	Fe	0,013
Rb	3,28	Y	0,32	As	0,71	Ni	0,72
Mg	1,14	La	0,0	Sb	2,97	V	0,0
Ca	1,90	Ce	0,0	S	33,16	Co	0,0
Nb	0,11	Zr	0,0	Ba	3,57	Mo	0,0

Обсуждение результатов

Обычно в рудных месторождениях выявляется близкий набор токсичных элементов. Однако геолого-структурная позиция и рудно-формационная принадлежность месторождений определяет разные уровни содержаний и формы концентраций токсикантов и, следовательно, неодинаковую степень их потенциальной экологической опасности.

ГЭр для пород месторождения Улюк-Бар из коры выветривания в сумме составляет $3,18 \cdot 10^3$, для неизменных пород – $1,27 \cdot 10^3$ (табл. 1, 2). Полученные значения соответствуют данным для сульфидных месторождений, в которых ГЭр обычно составляет $n^3 - n^4$ [10], и характерны для объектов с высокой потенциальной опасностью [30].

ГЭр месторождения Улюк-Бар близки аналогичным показателям на некоторых золоторудных месторождениях. Например, в Албынском месторождении в Приамурье показатель потенциальной токсичности равен $8 \cdot 10^2$ [13]. Основную опасность в рудах этого месторождения определяют As, Sb, Mo, W, Cd, Be, U, в подземных и поверхностных водах – Mo, W, As. ГЭр для золотоносных кварцевых жил сульфидных месторождений Восточного Забайкалья лежат в пределах от $0,48 \cdot 10^2$ до $2,5 \cdot 10^5$, а для отвалов золотоизвлекательной фабрики в районе месторождений – $3,8 \cdot 10^3 \dots 1,9 \cdot 10^4$ [7].

Элементы в коре выветривания месторождения Улюк-Бар располагаются в порядке убывания показателя потенциальной токсичности в ряду As(3090)–Cr(16)–Ni(16)–Co(13)–Pb(10)–V(7)–Cu(6). Остальные элементы имеют незначительные показатели потенциальной токсичности. В неизменных гипергенными процессами породах этот порядок имеет следующий вид: As(947)–Pd(86)–Sb(38)–Ni(33)–Co(28)–Cr(19)–Cu(12)–U(12)–Li(11)–Pb(11)–Cs(9)–V(8)–Sc(7)–Th(7)–Mn(6)–Be(5). Как видно из приведенных данных, As вносит основной вклад в значение показателя потенциальной токсичности. Показатель ГЭр в коре выветривания для As в 3,3 раза выше по сравнению аналогичным показателем для неизменных пород. Вместе с тем угрозу могут представлять и элементы с меньшими показателями ГЭр, такие как Cr, Co, Ni, Cu, Pd, Sb и др.

Специфика влияния золоторудных месторождений на окружающую среду обусловлена, в первую очередь, их геолого-геохимическими особенностями. Опасность загрязнения токсичными элементами зависит не только от их валового содержания в породах, но и от миграционной способности и вида их минерала-носителя. Как правило, природная вода является основным агентом переноса токсикантов.

В то же время оценка экоминералогических особенностей месторождений является более сложной задачей, так как устойчивость минералов зависит от многих факторов. В минерале могут содержаться различные микропримеси, которые необходимо диагностировать. В некоторых случаях устойчивость минерала определяется экспериментально и вычисляется как отношение содержания минерала в коре выветривания к содержанию в неизменных породах [10]. Рассчитанный показатель потенциальной экологической опасности ($ГЭм = 1,4 \cdot 10^7$, табл. 3) относит минералы месторождения Улюк-Бар в соответствии с классификацией по [10, 11] к очень высокоопасным. В первую очередь такое большое значение ГЭм определяют сульфиды, что объясняется их более высоким содержанием в неизменных породах (среднее 0,79 мас. %, табл. 3) по сравнению с породами из коры выветривания, в которых их концентрация на порядок ниже (среднее 0,08 мас. %).

Как видно из полученных данных (табл. 3), сульфиды месторождения Улюк-Бар содержат большее количество, по сравнению с другими минералами, потенциально опасных элементов (As, Sb, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi). Поэтому их следует рассматривать как главный источник загрязнения. Их окисление и выщелачивание в результате гипергенных процессов будет приводить к выносу токсичных элементов. Кроме того, следует отметить, что месторождение Улюк-Бар, как и все коренные месторождения АЗР, расположено в зоне пересечения разноранговых тектонических нарушений [21, 22, 29], которая характеризуется максимальной дислоцированностью и трещиноватостью пород. Это также может способствовать ин-

тенсивному протеканию гипергенных процессов и их распространению на глубокие горизонты. В связи с этим важно изучить кислотонейтрализующие свойства пород месторождения и среду дренажных вод, от которых в большой степени зависит устойчивость сульфидных минералов в породах.

По [31] горные породы с ФНП > 20 кг CaCO₃/т являются кислотонейтрализующими, с ФНП < -20 кг CaCO₃/т – кислотопродуцирующими. В случае, если ФНП варьирует от -20 до 20 кг CaCO₃/т, породы попадают в неопределенный интервал. Авторы [26, 31] считают, что кислые дренажные воды в рудных месторождениях образуются, если ФКП превышает значения от -20 до 5 кг CaCO₃/т, а нейтральные и слабощелочные – если ФКП меньше значений от -80 до -2,3 кг CaCO₃/т. Значения ФНП месторождения Улюк-Бар практически во всех изученных пробах неизменных пород и в более половине проб из пород коры выветривания составляют более 20 кг CaCO₃/т, значения ФКП – менее -20 кг CaCO₃/т (табл. 4). Эти данные указывают на высокую кислотонейтрализующую способность и низкие кислотопродуцирующие свойства неизменных и слабоизмененных гипергенными процессами пород месторождения и кислотно-щелочной среде дренажных вод от нейтральной до слабощелочной, что должно препятствовать быстрому растворению сульфидных минералов. Менее половины проб из коры выветривания, как правило, тяготеющие к ее самой верхней части, по показателю ФНП находятся в неопределенном интервале (табл. 4), т. е. породы здесь обладают меньшей кислотонейтрализующей способностью, а среда дренажных вод в них преимущественно нейтральная.

Результаты пероксидного эксперимента по неизменным породам (табл. 5) в целом также свидетельствуют о слабощелочной и щелочной среде дренажных вод (рН=7,61...11,41) и подтверждают вывод о высокой нейтрализующей способности

горных пород месторождения. Исключение при этом представляют всего три пробы сланцев, по которым данные пероксидного эксперимента указывают на слабокислую среду дренажных вод (рН=6,32...6,77). Это соответствует полученным в них сравнительно низким значениям ФНП (28–65 кг CaCO₃/т). Объяснением такого отличия является наименьшее содержание в этих породах карбонатных минералов (<0,6 мас. %) и наибольшим – сульфидов (~0,8...1,0 мас. %).

По результатам эксперимента установлено, что рН пероксидных растворов прямо коррелирует с содержанием в породах CO₃²⁻ (рис. 3, а), которое напрямую зависит от количества в них карбонатных минералов и обратно коррелирует с концентрацией в породах сульфидной серы (рис. 3, б). Это согласуется с теоретически ожидаемыми зависимостями и говорит о правильности использования пероксидных растворов в качестве модельных дренажных. Преобладающее содержание Са в растворах (рис. 2) определяет дренажные воды как кальциевые.

В целом результаты эксперимента показывают, что многие петрогенные (Si, Al, Ti, Na, K, Fe, Mn, P) и редкие (Cu, Zn, Ni, As, La, Ce, Y, V, Co, Nb, Zr, Mo) элементы в породах месторождения Улюк-Бар являются неподвижными или малоподвижными (табл. 6). Вместе с тем достаточно большая группа токсичных элементов относится к подвижным. Их степень подвижности увеличивается в ряду: Mg–Ca–Cr–Sb–Rb–Ba–Sr–S. Как видно из полученных данных, наиболее подвижными являются элементы, входящими в состав карбонатных минералов (Mg, Ca, Sr), слюд (Rb, Mg, Cr, Ba) и сульфидов (S, Sb, Cr).

Эти минералы с точки зрения экоминералогической оценки месторождения Улюк-Бар могут являться потенциальными загрязнителями.

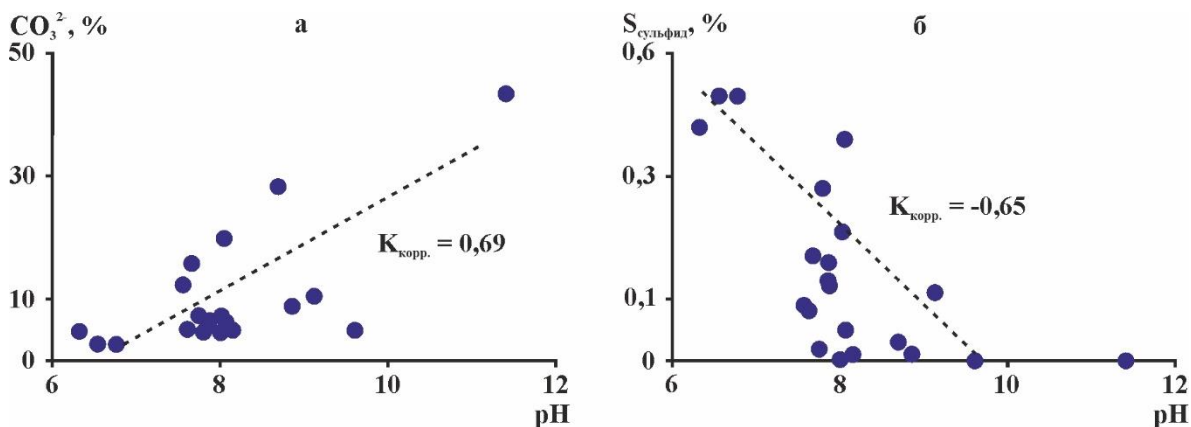


Рис. 3. Связь между рН в пероксидных растворах и содержаниями CO₃²⁻ (а) и S_{сульфид} (б) в породах месторождения Улюк-Бар

Fig. 3. Relationship between pH in peroxide solutions and CO₃²⁻ (a) and S_{sulfide} (b) contents in rocks of the Ulyuk-Bar deposit

Ранее нами установлено наиболее частое превышение ПДК в поверхностных водах АЗР для Sb и реже для As, Fe, Mn, Cu [19]. Из этого следует, что главными минералами-загрязнителями поверхностных вод являются сульфиды.

Разработка месторождения Улюк-Бар в настоящее время осуществляется открытым способом путем гравитационного обогащения руды с использованием механических сепараторов. С экологической точки зрения такой способ считается наиболее безопасным, поскольку не требует применения вредных химических веществ (кислот и др.). «Отработанные» руды (безсульфидные хвосты) складываются на значительном расстоянии от ручья Большой Ключ и реки Кургашля, золотодобывающее предприятие сброса сточных вод в них не производит. Содержания тяжелых металлов и металлоидов в этих реках сходны с таковыми в других притоках реки Большой Авзян, которые пространственно не могут быть связаны с возможным техногенным загрязнением [19]. Из этого следует, что загрязнение ручья Большой Ключ и других ручьев и рек в АЗР обусловлено в первую очередь не ведущимися разработками золоторудных месторождений, а минералогическими и геохимическими особенностями вмещающих их горных пород и руд. Проведенное исследование объединяет информацию для выявления экологических проблем, связанных с геолого-геохимическими особенностями месторождения Улюк-Бар и облегчает выбор подходящей комбинации методов для минимизации экологических рисков и воздействий.

Выводы

1. На основании расчётов показателя потенциальной токсичности установлено, что месторождение Улюк-Бар обладает высокой потенциальной опасностью. Данный показатель для пород из коры выветривания и неизменных гипергенными процессами пород составляет $3,18 \cdot 10^3$ и $1,22 \cdot 10^3$, соответственно. Главным потенциально опасным токсикантом является мышьяк, превышающий кларк в 95–309 раз. Вместе с тем угрозу представляют и элементы с меньшими показателями потенциальной токсичности, такие как хром, кобальт, никель, медь, палладий, сурьма и др.
2. По показателю потенциальной экологической опасности минералов ($1,4 \cdot 10^7$) месторождение

относится к очень высокоопасным. В первую очередь такое большое значение определяют сульфиды, которые являются источником тяжелых металлов (хром, кобальт, никель, медь, цинк, свинец, висмут) и металлоидов (мышьяк, сурьма).

3. Фактический кислотонейтрализующий потенциал пород благодаря значительному содержанию в них карбонатных минералов (кальцит, анкерит, доломит), превышающих концентрацию сульфидов (пирит, халькопирит, пирротин, герсдорфит, галенит, арсенопирит), определяется как средний и высокий. Это прогнозирует конечную среду дренажных вод как нейтрально-щелочную и указывает на высокую кислотонейтрализующую способность и низкие кислородопродуцирующие свойства неизменных и слабоизмененных гипергенными процессами пород месторождения. В целом это должно препятствовать быстрому растворению сульфидных минералов.
4. Данные пероксидного эксперимента подтверждают вывод о кислотно-щелочных условиях дренажных вод. Результаты эксперимента показывают, что кремний, алюминий, титан, натрий, калий, железо, марганец, фосфор, медь, цинк, никель, мышьяк, лантан, церий, иттрий, ванадий, кобальт, ниобий, цирконий и молибден в породах месторождения Улюк-Бар являются неподвижными или малоподвижными, а магний, кальций, хром, сурьма, рубидий, барий, стронций и сера относятся к подвижным элементам, которые входят в состав карбонатных минералов, слюд и сульфидов.
5. Проведенное исследование определяет методы для минимизации экологических рисков и воздействий и показывает, что потенциальная возможность загрязнения почв, подземных и поверхностных вод вблизи месторождения Улюк-Бар обусловлена минералогическими и геохимическими особенностями руд и вмещающих их горных пород, т. е. природными факторами. Следовательно, в целях минимизации экологического риска для населения близлежащих сел Исмакаево и Верхний Авзян методы борьбы должны быть направлены в первую очередь на очистку используемой для питья воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bempah C., Ewusi A. Heavy metals contamination and human health risk assessment around Obuasi gold mine in Ghana // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2016. – Vol. 188 (5). – P. 261–273.
2. Heavy metal contamination and exposure risk assessment via drinking groundwater in Ain Azel territory, north-eastern Algeria / H. Kada, A. Demdoum, F. Baali, H. Aouati, D.E. Hamza // *Sustainable Water Resources Management*. – 2022. – Vol. 8. – P. 1–19.
3. Saha A., Sen-Gupta B.P.S., Martínez-Villegas N. Evaluation of potential ecological risk index of toxic metals contamination in the soils // *Chemistry Proceedings*. – 2022. – Vol. 10 (59). – P. 1–11.

4. Contamination and human health risk assessment of heavy metal(loid)s in topsoil and groundwater around mining and dressing factories in Chifeng, North China / D. Zhao, Q. Wu, Y. Zeng, J. Zhang, A. Mei, X. Zhang, S. Gao, H. Wang, H. Liu, Y. Zhang, S. Qi, X. Jia // *International Journal of Coal Science and Technology*. – 2023. – Vol. 10 (1). – P. 1–15.
5. Transfer processes of potential toxic elements (PTE) between rock-soil systems and soil risk evaluation in the Baoshan area, Yunnan Province, Southwest China / L. Zhang, J. McKinley, M. Cooper, W. Han, F. Liu, Y. Song, M. Peng, X. Liu, W. Yang, H. Cheng // *Applied Geochemistry*. – 2020. – Vol. 121. – P. 104712.
6. Presence of toxic elements in ore and gangue minerals of an epithermal Au-Ag deposit, Central Thailand: application for environmental consideration / S. Kaewpaluk, T. Assawincharoenkij, Ch. Hauzenberger, A. Salam // *Conference of the international mine water association*. – Christchurch, November 6–10, 2022. – Christchurch: Curran Associates, Inc., 2022. – 1 p.
7. Абрамов Б.Н., Цыренов Т.Г. Оценка экологической опасности на окружающую среду хвостохранилищ некоторых сульфидных месторождений Восточного Забайкалья // *Успехи современного естествознания*. – 2019. – № 5. – С. 35–41.
8. Беляев А.М. Оценка эколого-геохимической опасности месторождений полезных ископаемых // *Вестник Санкт-Петербургского университета: Геология, География*. – 2011. – № 3. – С. 43–48.
9. Оценка потенциальной экологической опасности природно-техногенных комплексов рудных месторождений (Восточное Забайкалье, Россия) / Б.Н. Абрамов, О.В. Еремин, Р.А. Филенко, Т.Г. Цыренов // *Геосферные исследования*. – 2020. – № 2. – С. 64–75.
10. Экологическая оценка потенциальной токсичности рудных месторождений (методические рекомендации) / Р.В. Голева, В.В. Иванов, И.И. Куприянова, Б.Н. Маринов, М.И. Новикова, Е.П. Шпанов, Т.Н. Шурига. – М.: ВИМС, 2001. – 53 с.
11. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach // *Water Resource*. – 1980. – Vol. 14. – P. 975–1001.
12. Spatial distribution and pollution assessment of Potentially Toxic Elements (PTEs) in surface sediments at the drinking water source channel of Taipu River in China / Y. Wang, F. Li, L. Mao, M. Chen, H. Tao, J. Li // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – 13 p.
13. Гидрогеохимические аспекты разработок Албынского золоторудного месторождения (Приамурье) / В.И. Радомская, С.М. Радомский, Л.М. Павлова, Л.П. Шумилова // *Водные ресурсы*. – 2019. – Т. 46. – № 2. – С. 191–206.
14. Еделев А.В. Прогнозная оценка состава дренажных вод, взаимодействующих с сульфидсодержащим веществом // *Геология и геофизика*. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 144–157.
15. Оценка кислотообразующего/кислотонейтрализующего потенциалов отвальных пород и подвижности потенциально токсичных элементов раздолинского рудного узла (красноярский край) / С.Б. Бортникова, Н.В. Силантьева, А.Н. Запольский, Н.В. Юркевич, О.П. Саева, А.Я. Шевко, О.В. Шуваева, А.В. Еделев // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 55–72.
16. Dold B. Acid rock drainage prediction: a critical review // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – Vol. 172. – P. 120–132.
17. Ferrer F.M., Dold B., Jerez O. Dissolution kinetics and solubilities of copper sulfides in cyanide and hydrogen peroxide leaching: applications to increase selective extractions // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2021. – Vol. 230. – P. 106848.
18. Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage / M.L. Michaud, B. Plante, B. Bussiere, M. Benzaazoua, J. Leroux // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – Vol. 181. – P. 58–68.
19. Казбулатова Г.М., Мичурин С.В., Карамова А.М. Геоэкологическая оценка состояния поверхностных вод Авзянского золоторудного района Республики Башкортостан // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 139–152.
20. Ларионов Н.Н., Цветкова А.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:200000. Южно-Уральская серия. N-40-XXII (Тукан). – СПб: МПР РФ, 2003.
21. Сульфидная минерализация, самородное золото и его геохимические связи в рифейских отложениях Авзянского рудного района (Южный Урал) / С.В. Мичурин, А.А. Шарипова, М.Т. Крупенин и др. // *Литосфера*. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 61–81.
22. Шарипова А.А. Минералогия и геохимия месторождений и рудопроявлений золота Авзянского рудного района (Южный Урал): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. Наук. – Уфа, 2021. – 17 с.
23. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. – М.: Мир, 1988. – 384 с.
24. Меньшикова Е.А. Оценка потенциальной экологической опасности техногенных компонентов современных речных осадков // *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении*. Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского: сборник научных статей. – 2021. – Вып. 24. – С. 127–130.
25. Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage // *Environmental Geology*. – 1999. – Vol. 39 (2). – P. 103–112.
26. Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines / J. Skousen, J. Simmons, L.M. McDonald, P. Ziemkiewicz // *Journal of Environmental Quality*. – 2002. – Vol. 31 (6). – P. 2034–2044.
27. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. Final report / A.A. Sobek, W.A. Schuller, J.R. Freeman, R.M. Smith // *Environmental protection technology series*. – 1978. – 203 p.
28. Ritcey G.M. Tailings management in gold plants // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 78 (1–2). – P. 3–20.
29. Первые данные о геохимии редкоземельных элементов и платиноидов в породах золоторудного месторождения Улюк-Бар (Южный Урал) / С.Г. Ковалев, С.В. Мичурин, А.В. Маслов, А.А. Шарипова // *Литосфера*. – 2020. – Т. 20 (4). – С. 573–591.
30. Иванов В.В. О понятии «экологическая минералогия» и методах прогноза токсикологической опасности минералов // *Минералогические исследования в решении экологических проблем*. – М., 1998. – С. 5–15.
31. Lengke M.F., Davis A., Bucknam C. Improving management of potentially acid generating waste rock // *Mine Water and the Environment*. – 2010. – Vol. 29. – P. 29–44.

Информация об авторах

Гульфия Мавлетовна Казбулатова, младший научный сотрудник института геологии Уфимского Федерального исследовательского центра РАН, Россия, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2. kazbulatova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0623-8792>

Сергей Васильевич Мичурин, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник института геологии Уфимского Федерального исследовательского центра РАН, Россия, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2. s_michurin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2776-2190>

Поступила в редакцию: 20.07.2023

Поступила после рецензирования: 12.09.2023

Принята к публикации: 19.04.2024

REFERENCES

1. Bempah C., Ewusi A. Heavy metals contamination and human health risk assessment around Obuasi gold mine in Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, vol. 188 (5), pp. 261–273.
2. Kada H., Demdoum A., Baali F., Aouati H., Hamza D.E. Heavy metal contamination and exposure risk assessment via drinking groundwater in Ain Azel territory, north-eastern Algeria. *Sustainable Water Resources Management*, 2022, vol. 8, pp. 1–19.
3. Saha A., Sen-Gupta B.P.S., Martínez-Villegas N. Evaluation of potential ecological risk index of toxic metals contamination in the soils. *Chemistry Proceedings*, 2022, vol. 10 (59), pp. 1–11.
4. Zhao D., Wu Q., Zeng Y., Zhang J., Mei A., Zhang X., Gao S., Wang H., Liu H., Zhang Y., Qi S., Jia X. Contamination and human health risk assessment of heavy metal(loid)s in topsoil and groundwater around mining and dressing factories in Chifeng, North China. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2023, vol. 10 (1), pp. 1–15.
5. Zhang L., McKinley J., Cooper M., Han W., Liu F., Song Y., Peng M., Liu X., Yang W., Cheng H. Transfer processes of potential toxic elements (PTE) between rock-soil systems and soil risk evaluation in the Baoshan area, Yunnan Province, Southwest China. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 121, pp. 104712.
6. Kaewpaluk S., Assawincharoenkij T., Hauzenberger Ch., Salam A. Presence of toxic elements in ore and gangue minerals of an epithermal Au-Ag deposit, Central Thailand: application for environmental consideration. *Conference of the international mine water association*. Christchurch, November 6–10, 2022. Christchurch, Curran Associates, Inc. Publ., 2022. 1 p.
7. Abramov B.N., Cyrenov T.G. Assessment of environmental hazards to the environment of tailings dumps of some sulfide deposits of Eastern Transbaikalia. *Successes of modern Natural Science*, 2019, no. 5, pp. 35–41. (In Russ.)
8. Belyaev A.M. Assessment of ecological and geochemical hazard of mineral deposits. *Bulletin of St. Petersburg University. Series: Geology. Geography*, 2011, no. 3, pp. 43–48. (In Russ.)
9. Abramov B.N., Eremin O.V., Filenko R.A., Cyrenov T.G. Assessment of the potential environmental hazard of natural and man-made complexes of ore deposits (Eastern Transbaikalia, Russia). *Journal of Geophysical Research*, 2020, no. 2, pp. 64–75. (In Russ.)
10. Goleva R.V., Ivanov V.V., Kupriyanova I.I., Marinov B.N., Novikova M.I., Shpanov E.P., Shuriga T.N. *Environmental assessment of potential toxicity of ore deposits (methodological recommendations)*. Moscow, VIMS Publ., 2001. 53 p. (In Russ.)
11. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach. *Water Resources*, 1980, vol. 14, pp. 975–1001.
12. Wang Y., Li F., Mao L., Chen M., Tao H., Li J. Spatial distribution and pollution assessment of Potentially Toxic Elements (PTEs) in surface sediments at the drinking water source channel of Taipu River in China. *Minerals*, 2021, vol. 11, 13 p.
13. Radomskaya V.I., Radomskij S.M., Pavlova L.M., Shumilova L.P. Hydrogeochemical aspects elements behavior under development of the Albyn gold deposit, Amur region. *Water Resources*, 2019, vol. 46, no. 2, pp. 191–206. (In Russ.)
14. Edelev A.V. Composition of drainage mine waters interacting with sulfide-containing rocks: a predictive estimation. *Journal of Geology & Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 1, pp. 144–157. (In Russ.)
15. Bortnikova S.B., Silanteva N.V., Zapolskij A.N., Yurkevich N.V., Isaeva O.P., Shevko A.Ya., Shuvaeva O.V., Edelev A.V. Assessment of acid-base accounting of mine waste rocks and mobility of potentially toxic elements of the Razdolinsky ore field (Krasnoyarsk territory). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 12, pp. 55–72. (In Russ.)
16. Dold B. Acid rock drainage prediction: a critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 172, pp. 120–132.
17. Ferrer F.M. Dold B., Jerez O. Dissolution kinetics and solubilities of copper sulfides in cyanide and hydrogen peroxide leaching: applications to increase selective extractions. *Journal of Geochemical Exploration*, 2021, vol. 230, pp. 106848.
18. Michaud M.L., Plante B., Bussiere B., Benzaazoua M., Leroux J. Development of a modified kinetic test using EDTA and citric acid for the prediction of contaminated neutral drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 181, pp. 58–68.
19. Kazbulatova G.M., Michurin S.V., Karamova A.M. Geoecological assessment of the condition of surface waters of Avzyan gold region in the Republic of Bashkortostan. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 8, pp. 139–152. (In Russ.)
20. Larionov N.N., Cvetkova A.A. *State Geological Map of the Russian Federation. 1:200000. South Ural series. N-40-XXII (Toucan)*. St Petersburg, MPR RF Publ., 2003. (In Russ.)
21. Michurin S.V., Sharipova A.A., Krupenin M.T. Sulfide mineralization, native gold and its geochemical connections in the Riphean deposits of the Avzyan ore-bearing region (the Southern Urals). *Litosfera*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 61–81. (In Russ.)
22. Sharipova A.A. *Mineralogy and geochemistry of gold deposits and ore occurrences of Avzyan ore district (Southern Urals)*. Cand. Diss. Abstract. Ufa, 2021. 17 p. (In Russ.)
23. Tejlor S.R., Mak-Lennan S.M. *Continental crust: its composition and evolution*. Moscow, Mir Publ., 1988. 384 p.

24. Menshikova E.A. Assessment of the potential environmental hazard of technogenic components of modern river sediments. *Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. Scientific readings in memory of P.N. Chirvinsky: collection of scientific articles*, 2021, Iss. 24, pp. 127–130. (In Russ.)
25. Paktunc A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 1999, vol. 39 (2), pp 103–112.
26. Skousen J., Simmons J., McDonald L.M., Ziemkiewicz P. Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *Journal of Environmental Quality*, 2002, vol. 31 (6), pp. 2034–2044.
27. Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. Final report. *Environmental protection technology series*, 1978. 203 p.
28. Ritcey G.M. Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 78 (1–2), pp. 3–20.
29. Kovalev S.G., Michurin S.V., Maslov A.V., Sharipova A.A. First data on the geochemistry of rare earth elements and platinoids in the rocks of the gold mining deposit Ulyuk-Bar (the Southern Urals). *Litosfera*, 2020, vol. 20 (4), pp. 573–591. (In Russ.)
30. Ivanov V.V. *On the concept of «ecological mineralogy» and methods for predicting the toxicological danger of minerals*. Moscow, 1998. pp. 5–15. (In Russ.)
31. Lengke M.F., Davis A., Bucknam C. Improving management of potentially acid generating waste rock. *Mine Water and the Environment*, 2010, vol. 29, pp. 29–44.

Information about the authors

Gulfiya M. Kazbulatova, Junior Research Fellow, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 16/2, Karl Marx street, Ufa, 450077, Russian Federation. kazbulatova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0623-8792>

Sergey V. Michurin, Cand. Sc., Leading Researcher, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 16/2, Karl Marx street, Ufa, 450077, Russian Federation. s_michurin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2776-2190>

Received: 20.07.2023

Revised: 12.09.2023

Accepted: 19.04.2024