

## Выводы

1. Пьезометрические поверхности I и минжульского горизонтов в естественных условиях свидетельствуют о наличии локального перетекания из I горизонта в минжульский.

2. Ориентация области локального перетекания подтверждается наличием тектонических нарушений (ослабленных зон) в глинах, выявленных геофизическими методами.

3. Оценочная величина проницаемости линейной ослабленной зоны в глинах характеризуется  $K_0 = 0,05$  м/сут при мощности зоны 37 м.

4. Распределение в плане рассчитанных проводимостей минжульского горизонта при проведения серии ОФР указывает на наличие субвертикальной линейной проницаемой границы в разделяющих горизонтах глинах той же ориентации, что и тектонические нарушения.

5. Результаты предварительного моделирования (программа KRAS) показали проницаемость линейного «окна», равную 0,1 м/сут.

6. Применение программы MODFLOW позволило получить расчетную проницаемость ослабленной зоны в глинах шириной 37 м в плане, составившую 0,11 м/сут.

7. Относительно высокую проницаемость локальных ослабленных зон в глинах следует учитывать при обосновании возможности захоронения промстоков или для оценки вероятного загрязнения водоносного горизонта сверху.

© Коллектив авторов, 2015

Манукьян Валентин Ашикович // manval36@gmail.com  
Анненков Анатолий Алексеевич // info@specgeo.ru  
Глинский Марк Львович // info@specgeo.ru  
Святовец Сергей Владимирович // ssv@msnr.ru

## ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 553.463:553.491.6-8

Роголина Л.И. (ФНБУ ИГИП ДВО РАН), Калажиков Х.Х.,  
Карамурзов Б.С., Калажиков З.Х. (Кабардино-Балкарский государственный университет)

### ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ТЕХНОГЕННЫХ ОТВАЛАХ СКАРНОВО-ШЕЕЛИТОВОГО ЛЕРМОНТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИМОРЬЕ)

*Исследован вещественный состав техногенных отвалов руд Лермонтовского вольфрамово-скарнового месторождения. На основании оптико-минералогического анализа гравитационных отвалов показана возможность получения из них кондиционного вольфрамового концентрата. Впервые выявлена платиноидная минерализация (ЭПГ) и установлено фазовое состояние Os и Ir методом РФЭ-спектроскопии. Содержание элементов платиновой группы в полученном концентрате увеличивает его экономическую ценность. **Ключевые слова:** вольфрамовый концентрат, техногенные отвалы, скарновое месторождение, РФЭ-спектроскопия, элементы платиновой группы.*

Rogulina L.I. (FRBE IGM FEB RAS), Kalazhikov H.H.,  
Karamurзов B.S., Kalazhikov Z.H. (Kabardino-Balkarian State University)

### PLATINUM GROUP ELEMENTS IN TECHNOGENEOUS WASTE DUMPS OF THE LERMONTOVSKY SKARN-SCHEELITE DEPOSIT (PRIMORYE)

*The substance composition of the technogenic waste dumps of the Lermontovsky wolfram-skarn ore deposit has been studied. According to the optical-mineralogical analysis of the gravity dump bodies there is the opportunity to extract saleable W-concentrate from the waste dumps. For the first time, there has been the platinum-group element (PGE) mineralization revealed and the phase state of Os and Ir established by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. Insignificant content of Pt has been*

*registered in the area of 64–86 eV and confirmed by the chemical analysis. The presence of the platinum group elements in the extracted concentrate increases its economic value. **Key words:** W-concentrate, technogenic waste dumps, skarn deposit, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), platinum group elements.*

Одним из основных направлений научных исследований при формировании основ минерально-сырьевой базы считается комплексное освоение недр. В комплекс мероприятий по увеличению минерально-сырьевой базы входит минералого-технологическая оценка техногенных отвалов горнорудных предприятий, позволяющая вовлечь их в освоение минеральных ресурсов.

Объектом наших исследований являются техногенные отвалы обогатительной фабрики Лермонтовского ГОКа, получающего вольфрамовый концентрат из скарново-шеелитовых руд одноименного месторождения: гравитационные и флотационные отвальные хвосты, а также гравитационный концентрат, полученный на центробежном концентраторе при обогащении техногенных отвалов.

Лермонтовское вольфрамово-скарновое месторождение расположено на северо-западе Приморья в Пожарском районе (рис. 1). Оно открыто в 1970 г. при проведении геолого-съёмочных работ. Дальнейшими поисково-разведочными работами в пределах района геологами Южно-Приморской экспедиции обнаружены рудопроявления Домашнее, Ошанинское, Олимпийское, Рубежное, Светлое и др.

Площадь рудного района входит в Бикинскую структурно-формационную зону и сложена карбонатно-кремнисто-вулканогенно-терригенными породами Самарского террейна [3]. На площади месторождения развита олистостромовая толща нижнемелового матрикса, которая прорывается позднемеловым штоком гранитоидов ((128–130) ± 5 млн. лет, K/Ar метод по дан-

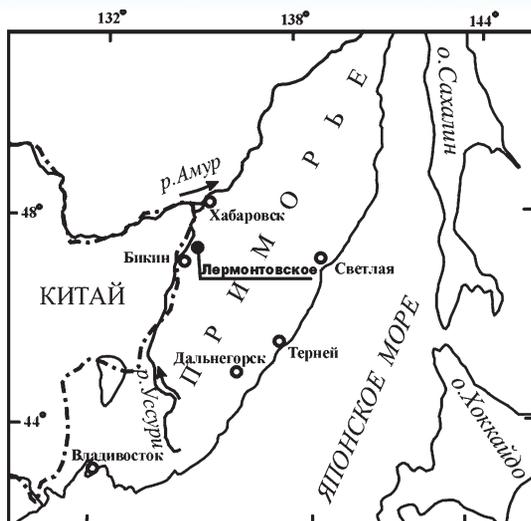


Рис. 1. Географическое положение Лермонтовского месторождения

ным М.Г. Руб, 1982). Тектоника Лермонтовского месторождения определяется влиянием регионального субмеридионального Западного Сихотэ-Алинского и субширотного Алчанского разломов древнего заложения [6]. Геолого-минералогические особенности месторождения достаточно хорошо изучены геологами ЮПЭ «Приморгеологии», научными сотрудниками ДВГИ ДВО РАН и ВИМСа.

Образование вольфрамовых скарнов происходило при более высоких температурах и на больших глубинах, чем скарнов со Pb-Zn оруденением. Известково-вольфрамовые скарны по минеральному составу, глубине формирования и составу вмещающих пород представляют непрерывный ряд между конечными членами восстановительных (reduced type) и окислительных типов (oxidized type) [2]. Типоморфные минералы Лермонтовского месторождения отражают переходные условия образования от умеренно-восстановительных к умеренно-окислительным.

Рудная минерализация на месторождении локализуется в метасоматических зонах пласто- и линзообразных форм, залегающих в кровле и по периферии штока гранитоидов. По минеральному составу выделяется два типа руд: шеелит-кварцевые и шеелит-сульфидные. На Лермонтовском месторождении выявлено более 60 минералов [1]. Основным извлекаемым из руд минералом является шеелит.

Вещественный состав техногенных отвалов изучался авторами химическим атомно-абсорбционным (Hitachi-180–50), оптико-минералогическим (Stemi 2000-C), рентгеновским фотоэлектронно-спектроскопическим (РФЭС) методами. РФЭС проводилась на спектрометре Thermo Scientific K-Alpha в Кабардино-Балкарском государственном университете. Энергия связи электронов определялась с точностью до  $\pm 0,2$  эВ, а концентрации компонентов образца — до  $\pm 0,3$  атомных %; вакуум в камере анализатора соответствовал  $5 \cdot 10^{-9}$  мбар. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась  $K\alpha_{12}$ -линия Al ( $h\nu = 1486,6$  эВ).

Оптико-минералогический анализ вольфрамового концентрата, полученного на центробежном концент-

раторе из гравитационных хвостов, показал, что в результате обогащения в концентрат выделяется: 25,35 % шеелита (массовая доля), около 64 % оксидов и сульфидов железа, 0,5 % вольфрамит, 2,4 % арсенопирита (табл. 1). В электромагнитной фракции концентрата шеелит на 70 % находится в сростках с рудными минералами. Одними из основных сульфидных минералов исследуемого концентрата являются пирротин и пирит (~55 % в сумме). Пирит в техногенных отвалах покрыт пленками оксидов и гидроксидов железа, поэтому и выделяется в электромагнитную фракцию. Минералы магнитной и электромагнитной фракций составляют  $\approx 64$  % и могут быть отделены магнитным и электромагнитным сепараторами, что позволит значительно улучшить качество продукта, получаемого центробежным концентратом. Однако в этом случае шеелит в сростках с магнитными и электромагнитными минералами составит неизбежные потери при извлечении (~10 %).

В исследуемых пробах, отобранных из хвостохранилища Лермонтовского ГОКа, атомно-абсорбционным методом установлено наличие благородных элементов:

Таблица 1  
Минеральный состав (в % по массе) вольфрамового концентрата, полученного из хвостов гравитационного обогащения на центробежном концентраторе

Минерал	Фракция			$\Sigma$ (60,3 г)
	М (15,4 г)	ЭТ (30,5 г)	НТ (14,4 г)	
Магнетит	2			0,50
Пирротин	94	30		39,20
Мартит (по магнетиту)	2	15		8,46
Гётит + гидрогётит		2		1,00
Пирит с пленками оксидов Fe в ЭТ фракции		30	2	15,65
Шеелит		10	85	25,35
Вольфрамит			2	0,50
Эпидот		4		2,00
Пироксен		3		1,50
Везувиан		3		1,50
Гранат		2,5		1,26
Джемсонит		0,5		0,25
Халькопирит		Зн.	1	0,24
Арсенопирит		Ед. зн.	10	2,40
Акантит?		Ед. зн.		Ед. зн.
Апатит		Ед. зн.		Ед. зн.
Сфалерит		Ед. зн.	Зн.	Ед. зн.
Циркон			Ед. зн.	Ед. зн.
Турмалин		Ед. зн.		Ед. зн.
Рутил			Зн.	Ед. зн.
Слюда (биотит)		Ед. зн.		Ед. зн.
Анаказ			Ед. зн.	Ед. зн.
Полевой шпат		Зн.		Зн.
Корунд			Ед. зн.	Ед. зн.
Итого, %	100	100	100	99,80

Примечание. Пустая клетка — отсутствие минерала; ед. зн. — число зерен до 10; зн. — число зерен 10–100.

**Таблица 2**  
**Содержание (г/т) благородных элементов в технологических отвалах Лермонтовского месторождения**

№ п/п	Материал	Au	Ag	Pt	Pd	Os	Ir
1	Флотационные хвосты	5,60	3,96	0,084	0,036	0,009	0,007
2	Гравитационные хвосты	0,33	1,90	0,75	0,048	0,009	0,003
3		0,35	< 0,5	0,28	< 0,01	0,008	0,002
4		0,30	1,00	0,19	< 0,01	0,009	0,003

*Примечания:* 1. Аналитик Н.А. Бородина. 2. Определение Au проводилось по методике № 237-С (ВИМС) с экстракцией нефти, Ag – по методике Стрельникова, Pt, Pd – методом сплавления на Ni штейн, растворением в HCl и замерах на Hitachi-180-50 (содержание Pt по этой методике незначительно завышается, а Pd – занижается).

Au, Ag, Pt, Pd, Os и Ir, причем флотационные отвалы содержат повышенные количества Au и Ag, а гравитационные – Pt. Вероятно, это объясняется различными технологическими свойствами минералов-носителей и минералов-концентраторов соответствующих благородных металлов и их фазовым состоянием. Содержания Os и Ir несколько выше предела чувствительности метода (0,001) (табл. 2). Минералы благородных металлов в свободной форме оптико-минералогическим методом не установлены, поэтому для их обнаружения была использована РФЭ-спектроскопия.

Ранее проведенными работами с использованием РФЭС [5] выявлено, что на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Паужетского геотермального месторождения на юге Камчатки, концентрируются рудообразующие элементы, а поверхности кристаллов пирротина содержат неавтономную фазу, обогащенную Cd и Au. На поверхности пирита месторождения Сухой Лог отмечены ультрадисперсные носители Au в тесном микропарагенезисе с углеродом и серой [7]. Приведенные выше работы обусловили актуальность исследования полученного вольфрамового концентрата, содержащего значительное количество пирротина и пирита, методом РФЭС.

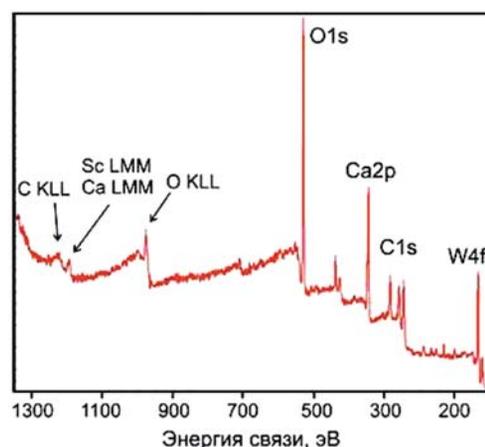
Исследования образцов этим методом проводились при нейтрализации зарядов с использованием низкоэнергетической электронной пушки. Анализ выполнялся после очистки поверхности образца ионами аргона с энергией 2000 эВ в течении 300 с. Обзорный спектр был получен методом развертки по энергиям в режиме фиксированной энергии пропускания полу-сферического анализатора 200 эВ при выбранном сечении пучка 400 мкм. Сканирование велось в диапазоне 0–1400 эВ с шагом 1 эВ. В ходе исследования были сняты спектры высокого разрешения Os, Ir, Pt и других элементов при энергии пропускания от 20 до 50 эВ. Сканирование спектров высокого разрешения осуществлялось шагом от 0,1 до 0,5 эВ с повторением для отдельных линий до 30 раз и последующим усреднением. Фоновая составляющая вычиталась методом Ширли.

Предварительный анализ обзорного РФЭ-спектра порошка позволил обнаружить элементы с наиболее интенсивными линиями. К ним относятся кислород (O 1s) — сорбированный в большом количестве сильно

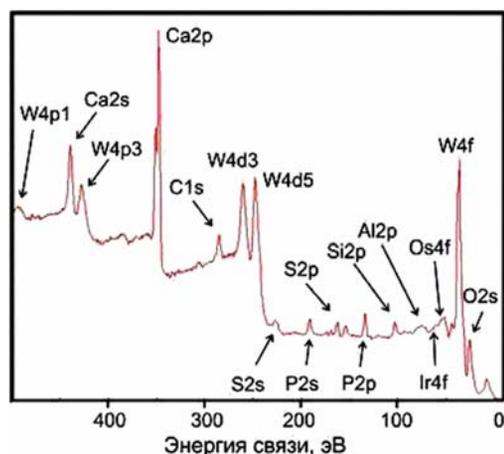
развитой поверхностью порошкообразного образца и входящий в формулу минералов. Интенсивный пик наблюдается и для углерода, сорбированного в виде загрязненный CO, CO<sub>2</sub>, а также входящего в состав карбонатов. В большом количестве отмечаются Ca и W (рис. 2).

Бомбардировка поверхности порошка концентрата ионами аргона заметно уменьшила содержание углеродных загрязнений на поверхности и дала возможность выявить некоторые пики компонентов с низким содержанием. Для определения таких компонентов был снят участок обзорного спектра 0–500 эВ. Идентификация содержания каждого элемента производилась с использованием его основной и второстепенных фотоэлектронных линий. Детальный анализ этого участка спектра позволил сделать предположение о наличии следующих РФЭ-линий низких интенсивностей: W4p, W4f, Ir4f, Os4f, P2p, Si2p и Al2p (рис. 3).

Участок РФЭ-спектра, приходящийся на линии 4f Os, Ir и Pt был изучен более подробно. На фрагментах спектров, снятых с высоким разрешением в областях 58–105 и 46–66 эВ, видно, что на участке спектра 46–66 эВ (рис. 4а) происходит дифференциация линий W, Os, Ir, Fe, Se и других присутствующих в породе



**Рис. 2.** Обзорный РФЭ-спектр поверхности порошка немагнитной тяжелой фракции вольфрамового концентрата в режиме фиксированной энергии (Pass Energy 200 эВ)



**Рис. 3.** Фрагмент обзорного РФЭ-спектра поверхности порошка в области 0–500 эВ после ионной очистки

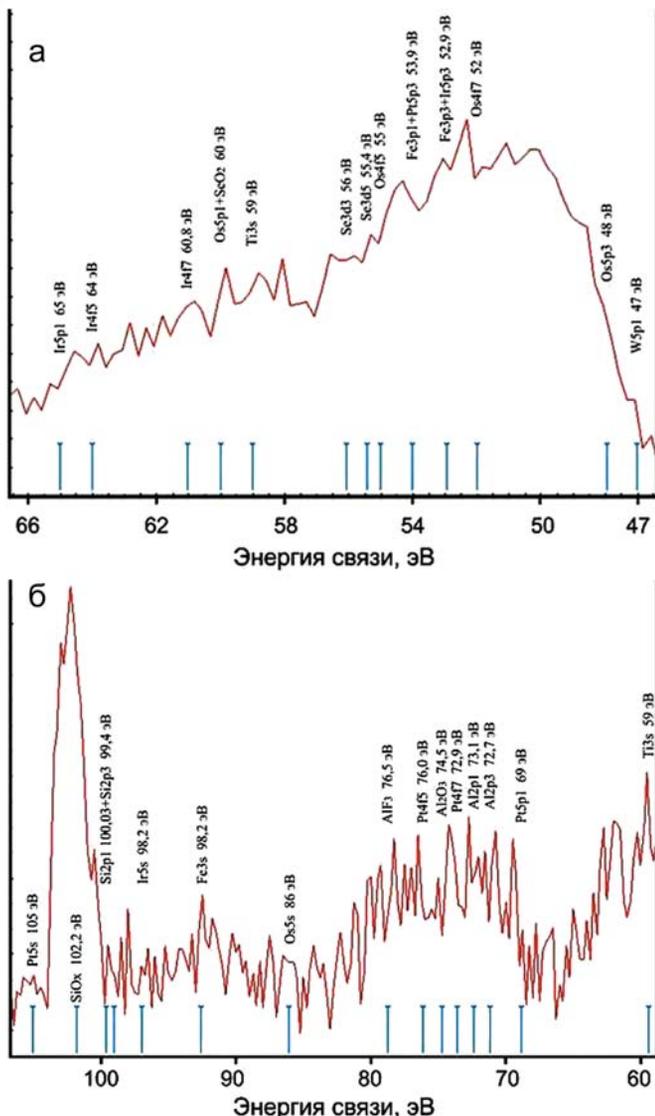


Рис. 4. Участки РФЭ-спектров поверхности образца высокого разрешения: а — 46–66 эВ, б — 58–105 эВ

элементов. Форма интегральной линии спектра позволяет предположить наличие основных пиков дублетов Os4f и Ir4f. Такая же ситуация и в области 66–86 эВ (рис. 4б), где происходит дифференциация линий дублетов алюминия Al2p1 (73,1 эВ), Al2p3 (72,7 эВ) и линий платины Pt4f7 (72,9 эВ), Pt4f5 (76,0 эВ); сюда же попадают линии Pt5p1 (69,0 эВ), Pt5s (105,0 эВ) [8].

По спектрам детализируемых участков видно, что исследование методом разложения на гауссовы составляющие довольно сложно в дробленных образцах техногенных отвалов и не всегда дает однозначные результаты. Поэтому нами было проанализировано наличие на спектрах (рис. 2 и 3) второстепенных пиков искоемых элементов — Pt, Os и Ir. Анализ формы спектров основных линий на данных участках и наличие второстепенных линий элементов позволяет выявить присутствие Os, Ir ( $\leq 0,5$  атомарных %) и Pt в исследованном образце. Целенаправленный анализ по обнаружению Pt показал незначительное ее содержание в области 64–86 эВ ( $\sim 0,28$  ат. %). Разложение данного участка на составляющие компоненты методом под-

гонки гауссовых кривых дало возможность идентифицировать фазовые состояния атомов осмия и иридия. Результаты анализа показывают, что осмий находится преимущественно в виде диоксида OsO<sub>2</sub> (52 эВ), а меньшая часть — в металлическом состоянии (50,2 эВ). Иридий в металлическом состоянии наиболее вероятно соответствует линиям с энергиями 59,45 и 62,70 эВ.

### Выводы

В результате проведенных химических и РФЭ-спектроскопических исследований техногенных отвалов руд Лермонтовского вольфрамово-скарнового месторождения впервые выявлена платиноидная минерализация. На данном этапе исследования не удалось однозначно идентифицировать фазовое состояние Pt из-за значительного перекрытия ее РФЭ-линий Pt4f5 и Pt4f7 с линиями алюминия Al2p1 и Al2p2 и низкой их интенсивности. Возможно, здесь сказывается предельная растворимость Pt в алюмосиликатных породах [4]. Показано, что в изученном образце в небольшом количестве содержатся Pt, Os и Ir (соответственно  $\sim 0,28$  и  $\leq 0,5$  ат. %). Установить фазовые состояния Os и Ir также сложно из-за малого их содержания и значительного перекрытия РФЭ-спектров с линиями Fe, Al, Se и др. Однако методом подгонки гауссовых кривых удалось выявить присутствие OsO<sub>2</sub> и металлических фаз Os и Ir.

Оптико-минералогический анализ гравитационных техногенных отвалов указывает на возможность получения из них вольфрамового концентрата с применением дополнительных методов магнитной и электромагнитной сепарации. Кроме того, по данным исследований, полученный концентрат содержит элементы платиновой группы, что позволяет увеличить его экономическую ценность и способствует комплексности использования минеральных ресурсов.

Авторы признательны генеральному директору ООО «Терней Золото» П.Ю. Комарову и главному обогатителю Т.В. Таскиной за помощь в отборе материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гвоздев В.И. Рудно-магматические системы скарновых шеелит-сульфидных месторождений Востока России. — Владивосток: Дальнаука, 2010.
2. Генезис рудных месторождений. Т. 1 / Под ред. Б. Скинера. — М.: Мир, 1984.
3. Голозубов В.В. Тектоника юрских и нижнемеловых комплексов северо-западного обрамления Тихого океана. — Владивосток: Дальнаука, 2006.
4. Радомский С.М., Радомская В.И. Минералообразование благородных металлов на Покровском золоторудном месторождении Приамурья // Горн. информ. аналит. бюл. — 2013. — № 2. — С. 42–45.
5. Рычагов С.Н., Щегольков Ю.В. Минеральные новообразования на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии, Южная Камчатка // Руды и металлы. — 2011. — № 2. — С. 52–57.
6. Симаненко В.П., Голозубов В.В., Сахно В.Г. Алчанская зона (ранний мел) / Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Кн. 1. — Владивосток: Дальнаука, 2006.
7. Таусон В.Л., Немеров В.К., Развозжаева Э.А. и др. Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухой Лог и типоморфизм поверхности пирита // Докл. РАН. — 2009. — Т. 426. — № 4. — С. 528–532.
8. <http://srdata.nist.gov>

© Коллектив авторов, 2015

Рогулина Лариса Ивановна // rogulina@mail.ru  
 Калажиков Хамидби Хажисмелович // khkh49@mail.ru  
 Карамурзов Барасби Сулейманович // bsk-1947@mail.ru  
 Калажиков Замир Хамидбиевич // z-kalazh@yandex.ru