



УДК УДК 550.4.02:546.23

Содержание селена в некоторых сульфидных минералах Карелии

ВАПИРОВ
Владимир Васильевич

*Петрозаводский государственный университет,
vapirov@petrsu.ru*

ЧАЖЕНИНА
Елена Алексеевна

*Петрозаводский государственный университет,
chazhenina@petrsu.ru*

ВЕНКОВИЧ
Ани Арцруновна

*Петрозаводский государственный университет,
ajdanna@yandex.ru*

Ключевые слова:

Селен
экология
сульфидные минералы
пирит
пирротин
флуориметрический метод

Аннотация:

Флуориметрическим методом определено содержание селена в разных формах пирита и в пирротине некоторых серно-колчеданных месторождений Карелии. В случае разработок месторождений и выноса руды в зону активного гипергенеза возможен переход токсичных веществ в растворимую форму.

© 2015 Петрозаводский государственный университет

Рецензент: А. В. Рыжаков

Получена: 19 декабря 2015 года

Опубликована: 19 января 2016 года

Введение

Селен является одним из биогенных элементов, биологическая роль которого интенсивно изучается в последние несколько десятилетий. В огромном массиве публикаций представлены исследования не только по влиянию недостатка или избытка селена на живые организмы, но и по установлению молекулярных механизмов его биологической активности.

Биологическая роль селена была установлена не сразу. Вплоть до 1957 года селен и его соединения считались исключительно токсичными для живых организмов. Основной причиной этому послужило массовое отравление скота в районах Великой равнины США. Было установлено, что отравление связано с высоким содержанием селена в пастбищных растениях, которое в астрагаловых достигало до 1 г/кг. Впоследствии территории с избыточным содержанием селена в почвах и растениях были обнаружены в различных странах, однако такие провинции встречаются редко и в общем занимают небольшую территорию (Ермаков, 2004).

В 1957 году К. Шварц и С. Фольц установили эффективность применения низких доз селенита натрия в терапии беломышечной болезни животных. В этом же году был открыт селенсодержащий фермент глутатионпероксидаза, который регулирует антиоксидантное состояние организма. В различных частях мира выявляются обширные территории с недостатком селена в почвах, кормах и продуктах питания. С недостатком селена связывают целый ряд патологий, а для их профилактики рекомендуются селенсодержащие пищевые добавки.

Понятно, что столь значимая биологическая роль селена не могла не вызвать интерес к данному элементу со стороны специалистов смежных областей и в первую очередь экологов, геологов, гидрогеологов и специалистов других направлений. Изучение селенового статуса различных природных объектов должно ответить на вопрос не только о распределении этого элемента в конкретных

природных ландшафтах, но и установить пути его миграции и поступления в организм, а также количественно оценить переход этого элемента в основных трофических цепях.

Селеновый статус природных объектов Карелии изучен недостаточно.

Объектами исследований в настоящей работе явились некоторые сульфидные минералы колчеданных месторождений Карелии. Выбор данных объектов не случаен и обусловлен в первую очередь тем, что сульфидные минералы являются одними из основных накопителей селена.

В природе селен тесно связан с серой, теллуром и мышьяком. Эта связь закономерна и обусловлена близостью геохимических и кристаллохимических свойств этих элементов. Однако, наибольшее сродство наблюдается у селена с серой, чем и обуславливается его поведение в процессах гидротермального минералообразования.

Радиусы анионов S^{2-} и Se^{2-} составляют 1,85 Å и 1,96 Å соответственно. Это очень сближает эти элементы в геохимических процессах и особенно облегчает вхождение селенид-аниона в кристаллическую решетку сульфидов. Экспериментально доказано, что изоморфизм S^{2-} и Se^{2-} может проявляться в широком диапазоне, а в отдельных случаях, например, $PbS-PbSe$ он имеет неограниченный характер (Пиджян, 1967). Высокая концентрация в природе серы и низкая концентрация селена не способствуют образованию собственных минералов селена. В этом случае селен рассеивается в различных сульфидах и сульфосолях, изоморфно замещая в них серу.

Содержание селена в сульфидных минералах Карелии представлены в диссертационной работе (Чаженина, 1989), в которой эти данные проанализированы с геохимических позиций. В данной работе содержание селена в сульфидных минералах включено в обсуждение в экологическом аспекте с оценкой возможности поступления токсичных веществ в окружающую среду.

Материалы

Содержание селена в сульфидных минералах определялось флуориметрическим методом (Назаренко, Ермаков, 1971). Для определения селена в настоящее время появилось множество других физико-химических методов (Вапиров, Венкович, Бородулина, 2014). Чтобы иметь возможность сравнить в дальнейшем между собой флуориметрический метод с другими методами анализа мы приводим подробную методику пробоподготовки и измерений, которые были использованы в анализе.

Для анализа были отобраны минералы пирит и пирротин в основном из Хаутаварского месторождения, а также из месторождения Нялмозерское и отдельные пробы из Ялонваарского, Кив-губы и Мулдусельгского. Среди пиритов присутствовали пирит I, пирит II и пирит III. В общей сложности было проанализировано 49 минералов. Эти минералы отобраны из 27 скважин с разных месторождений и с разной глубины.

Методы

Навеску образца 0,1-1г разлагали смесью азотной и хлорной кислот (2:1). Нагревание проводили до появления обильных белых паров хлорной кислоты. В случае неполного разложения образца после паров хлорной кислоты добавляли 2-5 мл азотной кислоты и продолжали нагревание. После полного разложения пробы к охлажденному раствору добавляли 2-5 мл воды и снова нагревали до белых паров. Следует обратить внимание, что нагревание до появления паров хлорной кислоты обеспечивает полное удаление из раствора следов азотной кислоты.

После охлаждения к раствору добавляли 1 мл концентрированной хлороводородной кислоты, и нагревали на водяной бане под часовым стеклом 10 минут. Хлороводородная кислота восстанавливает Se^{+6} до Se^{+4} .

Далее в раствор добавляли 20-30 мл воды и нагревали до кипения.

Раствор переносили в мерную колбу объемом 50 мл и доводили водой до метки. К аликвотной порции раствора (1-20 мл) в зависимости от содержания селена добавляли 0.1М раствор хлороводородной кислоты до объема 20 мл. Присутствующие в растворе ионы железа связывали «трилоном В», для чего раствор титровали 10% «трилоном В» в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора.

После титрования в колбу добавляли 2 мл 0.1% раствора 2,3-диаминонафталина и раствор нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 минут.

После охлаждения раствор переносили в делительную воронку, добавляли 10 мл н-гексана и экстрагировали в течение 1 минуты. Водный слой сливали, а органический отфильтровывали через складчатый фильтр в пробирку с притертой пробкой.

Флуоресценцию раствора измеряли с первичным сфетофильтром 365 нм и вторичным 530 нм.

Результаты

Одной из важных как экологических, так и медицинских проблем является изучение потоков техногенных загрязнителей и их влияния на живые организмы, включая и человека. Особенно недостаточно изученными и требующими целенаправленного исследования остаются вопросы влияния на организм человека техногенных потоков рассеянных элементов. При промышленных разработках месторождений полезных ископаемых многие извлекаемые химические элементы вовлекаются в активную геохимическую миграцию, что приводит к их накоплению в различных биологических объектах, включая и организм человека. Очень часто при высокой техногенной нагрузке концентрации депонированных вредных веществ достигает или даже превышает порог токсичности. Таким образом, даже неразрабатываемые рудные месторождения представляют собой потенциальную опасность как возможный источник загрязнения окружающей среды, включая и загрязнения токсичными элементами и их соединениями.

Каждое месторождение характеризуется своей геохимической специализацией рудной формации, поэтому и спектр потенциального загрязнения для каждого месторождения специфичен. Оценка потенциальной экологической опасности при возможной разработке рудного месторождения невозможна без научно обоснованной информации о видах токсических соединений в рудах, их концентрациях и особенностях перераспределения в зоне гипергенеза (Горева, 2001; Сает, Ревич, Янин и др., 1990).

Известно, что основными источниками вредных веществ в горнорудных районах являются сами руды и вмещающие горные породы. В колчеданных месторождениях помимо основных рудообразующих элементов постоянно присутствуют и элементы примеси, одним из которых является селен. В общем же элементный состав эндогенных геохимических ореолов включает около 47 химических элементов (Баранов, 1987).

Колчеданные месторождения в Карелии расположены в пределах архейской Карельской гранит - зеленокаменной области. Вмещающими породами для колчеданных руд являются кварциты, серицит - кварцевые сланцы, кремнистые туфы, туффиты и другие метавулканы. Рудные тела - субогласные пластовые линзовидные, реже жильные. Мощность рудных тел достигает 20–25 м, длина - до 1 км (Попов, 1991; Рыбаков, 1987). Их центральные части обычно сложены массивными пиритовыми рудами, зальбанды и фланги - вкрапленными и полосчатыми пирит-пирротиновыми.

Главными рудными минералами являются пирит и пирротин. В незначительном количестве, а в ряде случаев в промышленных концентрациях, присутствуют халькопирит и сфалерит. Характерной чертой минералогического состава серноколчеданных месторождений Карелии является их однообразие и почти полная идентичность. Различие же существует только в количественных соотношениях главных рудообразующих сульфидов — пирита и пирротина, которые составляют в руде 96–99%. По составу выделяются два минеральных типа руд: пирротин-пиритовые, характерные в том числе и для Хаутаварского месторождения, и халькопирит (±сфалерит) - пиритовые, характерные, например, для Ялонваарского месторождения. Количество серы в рудах изменяется в широких пределах от 15–25% и выше.

В серноколчеданных рудах исследованных нами месторождений различают три структурных разновидности пирита, возникающие в процессе образования и позднейшей перекристаллизации руд при метаморфизме. Это пирит I, пирит II и пирит III. В наложенных пирротиновых рудах присутствует четвертая разновидность в форме крупных метакристаллов (пирит IV). Вместе с указанными разновидностями пирита в серноколчеданных рудах присутствовал и пирротин. Присутствие пирротина является отличительным признаком месторождений южной Карелии от большинства других колчеданных месторождений более молодого возраста. Содержание селена в некоторых сульфидных минералах представлены в таблице.

Таблица. Содержание селена в сульфидных минералах Карелии ($\times 10^{-3}$)

Месторождение	Пирит I	Пирит II	Пирит III	Пирит IV	Пирротин
Хаутаварское	n	5	7	5	-
	lim	0.63 – 2.2	0.55 – 4.6	0.22 – 1.4	0.52 – 2.6
	M±m	1.1±0.69	1.6±1.5	0.8±0.5	2.6±2.2
Нялмозерское	n	-	-	7	-
	lim	-	-	0.19 – 1.8	0.44 – 1.9
	M±m	-	-	0.9±0.7	1.9±1.1
Ялонваарское	n	-	-	4	-
	lim	-	-	0.33 – 1.0	-

	M±m			0.6±0.3
Кив-Губа	n	-	-	4
	lim			0.33 – 2.0
	M±m			1.3±0.9

Обсуждение

При анализе полученных количественных результатов обращает на себя внимание тот факт, что содержание селена в пиритах и пирротине даже в пределах одного и того же из исследованных нами месторождений непостоянно. В пределах одного месторождения варьирование концентрации этого элемента в указанных минералах достигает одного порядка. Такие колебания не позволяют установить достоверных отличий в содержании селена в различных типах пиритов, а также в пиритах и пирротине.

Вместе с тем, средние содержания селена в разных формах пирита и в пирротине из разных месторождений отличаются незначительно. Рассчитанная средняя концентрация селена с учетом всех сульфидных минералов из всех исследованных месторождений составила $1,23 \cdot 10^{-3} \% \pm 1,1 \cdot 10^{-3} \%$. Полученное нами среднее значение содержания селена соизмеримо с данными для других колчеданных месторождений.

Понятно, что в случае разработок месторождений, вынесенные на поверхность ископаемые будут подвергаться интенсивному гипергенезу с переходом многих веществ в растворимые формы. Учитывая большое количество осадков, характерных для региона Республики Карелия, это будет приводить к особому загрязнению гидросферы.

В условиях естественных залежей пирита ограничивающим фактором при их окислении является поступление кислорода в зону аэрации из атмосферы (Вишняк, 2005). Газообмен между зоной аэрации и атмосферой осуществляется за счет диффузии. Принимая во внимание большие глубины залегания пирита (несколько десятков метров) в колчеданных месторождениях Карелии, естественное окисление в этих условиях и вынос вредных веществ на поверхность представляется маловероятным.

Заключение

Согласно представленным результатам среднее значение селена в сульфидных минералах Карелии соизмеримо с данными для других колчеданных месторождений.

В естественных условиях вследствие глубокого залегания сульфидных минералов их окисление можно считать маловероятным. И только в случае разработок месторождений и выноса руды в зону активного гипергенеза возможен переход токсичных веществ в растворимую форму.

Библиография

Баранов Э. Н. Эндогенные геохимические ореолы колчеданных месторождений. [Endogenous geochemical halos of massive sulfide deposits] М.: Наука, 1987. 296 с.

Вапиров В. В., Венскович А. А., Бородулина Г. С. Варианты фотометрического определения селена [Options for the photometric determination of selenium] // Принципы экологии. 2014. № 3. С. 4-10

Вишняк А. И. Изменение химического состава подземных вод в ограниченных карбонатных структурах при окислении пирита покровных отложений (на примере Полдневского месторождения Егоршинско-Каменской синклинали Восточно-Уральского прогиба) [Changes in the chemical composition of groundwater in limited carbonate structures by the oxidation of pyrite overburden (on the example of Poldnevskogo field of Yegorshinsky-Kamenka syncline of East Ural Trough)]: Автореф. дис. ...кандид. геол.-минерал. наук. Москва, 2005. 107 с.

Горева Р. В., Иванов В. В., Куприянова И. И и др. Экологическая оценка потенциальной токсичности рудных месторождений. [Environmental assessment of the potential toxicity of ore deposits] М.: ВИМС, 2001. 53 с.

Ермаков В. В. Биогеохимия селена и его значение в профилактике эндемических заболеваний человека [Biogeochemistry of selenium and its importance in the prevention of endemic diseases of man] // Вестник отделения наук о земле РАН. Электр. Научно-информационный журнал. 2004. № 1. С.1-17

Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. [Analytical chemistry of selenium and tellurium] М.: Наука, 1971. 251 с.

Пиджян Г. О. Закономерности распределения селена и теллура в рудах медно-молибденовых месторождений Армянской ССР [Laws of distribution of selenium and tellurium in the ores of copper and molybdenum deposits of the Armenian SSR] // Известия АН Армянской ССР, Науки о земле. 1967. Т. 20, № 5-6. С. 81-95

Попов В. Е. Генезис вулканогенно-осадочных месторождений и их прогнозная оценка. [The genesis of volcanogenic-sedimentary deposits and their prognostic evaluation] Л., 1991. 287 с.

Рыбаков С. И. Колчеданное рудообразование в раннем докембрии Балтийского щита. [Pyrite mineralization in the Early Precambrian Baltic Shield] Л.: 1987. 266 с.

Саэт Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. [Environmental Geochemistry] М.: Недра, 1990. 335 с.

Чаженина Е. А. Распределение селена в ландшафтно-геохимических условиях Карелии [The distribution of selenium in the landscape-geochemical conditions of Karelia]: Дис. ... канд. географ. наук. Петрозаводск, 1989. 117 с.

The content of selenium in some sulphide minerals of Karelia

**VAPIROV
Vladimir**

Petrozavodsk State University, vapirov@petrsu.ru

**CHAZHENGINA
Elena**

Petrozavodsk State University, chazhenqina@petrsu.ru

**VENSKOVICH
Ani**

Petrozavodsk State University, ajdanna@yandex.ru

Keywords:

Selenium
ecology
sulfide minerals
pyrite
pyrrhotite
fluorometric method

Summary:

Fluorimetric method was used to determine the content of selenium in various forms of pyrite and pyrrhotite in some iron-pyrite deposits of Karelia. In the studied deposits, the average content of selenium in all the sulfide minerals is $1,23 \cdot 10^{-3} \% \pm 1,1 \cdot 10^{-3} \%$ and it is comparable with the data received in other pyrite deposits. In the natural conditions, environmental pollution from sulfide minerals is unlikely and possible only during field development.

References

- Baranov E. N. Endogenous geochemical halos of massive sulfide deposits M.: Nauka, 1987. 296 p.
- Vapirov V. V. Venskovich A. A. Borodulina G. S. Options for the photometric determination of selenium, Principy ekologii. 2014. No. 3. P. 4-10
- Vishnyak A. I. Changes in the chemical composition of groundwater in limited carbonate structures by the oxidation of pyrite overburden (on the example of Poldnevskogo field of Yegorshinsky-Kamenka syncline of East Ural Trough): Aftoref. dip. ...kandid. geol, mineral. nauk. Moskva, 2005. 107 p.
- Goreva R. V. Ivanov V. V. Kupriyanova I. Environmental assessment of the potential toxicity of ore depositsM.: VIMS, 2001. 53 p.
- Ermakov V. V. Biogeochemistry of selenium and its importance in the prevention of endemic diseases of man, Vestnik otdeleniya nauk o zemle RAN. Elektr. Nauchno-informacionnyy zhurnal. 2004. No. 1. P.1-17
- Nazarenko I. I. Ermakov A. N. Analytical chemistry of selenium and telluriumM.: Nauka, 1971. 251 p.
- Pidzhyan G. O. Laws of distribution of selenium and tellurium in the ores of copper and molybdenum deposits of the Armenian SSR, Izvestiya AN Armyanskoy SSR, Nauki o zemle. 1967. T. 20, No. 5-6. C. 81-95
- Popov V. E. The genesis of volcanogenic-sedimentary deposits and their prognostic evaluationL., 1991. 287 p.
- Rybakov S. I. Pyrite mineralization in the Early Precambrian Baltic ShieldL.: 1987. 266 p.
- Saet Yu. E. Revich B. A. Yanin E. P. Environmental GeochemistryM.: Nedra, 1990. 335 p.
- Chazhengina E. A. The distribution of selenium in the landscape-geochemical conditions of Karelia: Dip. ... kand. geograf. nauk. Petrozavodsk, 1989. 117 p.