

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ РУД КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (Салаирский кряж, Россия)

Хусаинова А. Ш., Гаськова О. Л., Калинин Ю. А., Бортникова С. Б.

Аннотация

Физико-химическое моделирование поведения золота в продуктах переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений Салаирского кряжа (Ново-Урское и Белоключевское месторождения, Кемеровская область) позволило количественно охарактеризовать процесс его осаждения в различных горизонтах существующих отвалов. В верхней части разреза, богатой сульфидами, происходит их интенсивное окисление и растворение структурного и поверхностно-связанного золота. Здесь же за счет электрохимических процессов идет его переотложение (восстановительный сорбционный барьер) на поверхности пирита, сопровождаемое образованием сульфатов тяжелых металлов и барита. Под ним находится рыхлый горизонт выщелачивания с повышенной влажностью, где золото в поровых растворах находится в виде тиосульфатных, гидросульфидных и гидроксокомплексов, здесь его содержание достигает 68 мг/л. Наконец, в средней части разреза, сложенного плотными железокремнистыми песчаниками (hardpan), за счет образования тиосульфатных комплексов формируются высокопробные золотины (вплоть до 973‰), содержания Au опять падают до 10-6 мг/л (литологический восстановительный барьер). В нижней части разреза (почвенный слой) видимого золота не обнаружено, но повышенные его содержания до 0.42-0.35 г/л связаны с образованием органических высокомолекулярных соединений типа гумусовых кислот.

Впервые детально изучены морфология и состав самородного золота, выделенного из различных горизонтов разреза «лежалых» продуктов переработки колчеданно-полиметаллических руд. Показано, что морфология золотины несет на себе следы гипергенных преобразований: на поверхности зерен присутствуют нано- и микрочастицы Au в виде губчатых наростов, расположенных на поверхности зерен барита или собственно самородного золота, часто в пленках гидроксидов Fe, Mn, Al.

Ключевые слова:

Техногенно-минеральные образования, горизонт вторичного обогащения, гипергенное золото, физико-химическая модель

УДК 553.07; 553.08; 553.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ РУД КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (Салаирский кряж, Россия)

А.Ш. Хусаинова^{1,2}, О.Л. Гаськова^{1,2}, Ю.А. Калинин^{1,2}, С.Б. Бортникова³

¹ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

³ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Физико-химическое моделирование поведения золота в продуктах переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений Салаирского кряжа (Ново-Урское и Белоключевское месторождения, Кемеровская область) позволило количественно охарактеризовать процесс его осаждения в различных горизонтах существующих отвалов. В верхней части разреза, богатой сульфидами, происходит их интенсивное окисление и растворение структурного и поверхностно-связанного золота. Здесь же за счет электрохимических процессов идет его переотложение (восстановительный сорбционный барьер) на поверхности пирита, сопровождаемое образованием сульфатов тяжелых металлов и барита. Под ним находится рыхлый горизонт выщелачивания с повышенной влажностью, где золото в поровых растворах находится в виде тиосульфатных, гидросульфидных и гидроксокомплексов, здесь его содержание достигает 68 мг/л. Наконец, в средней части разреза, сложенного плотными железокремнистыми песчаниками (hardpan), за счет образования тиосульфатных комплексов формируются высокопробные золотины (вплоть до 973‰), содержания Au опять падают до 10^{-6} мг/л (литологический восстановительный барьер). В нижней части разреза (почвенный слой) видимого золота не обнаружено, но повышенные его содержания до 0.42-0.35 г/л связаны с образованием органических высокомолекулярных соединений типа гумусовых кислот.

Впервые детально изучены морфология и состав самородного золота, выделенного из различных горизонтов разреза «лежалых» продуктов переработки колчеданно-полиметаллических руд. Показано, что морфология золотины несет на себе следы гипергенных преобразований: на поверхности зерен присутствуют нано- и микрочастицы Au в виде губчатых наростов, расположенных на поверхности зерен барита или собственно самородного золота, часто в пленках гидроксидов Fe, Mn, Al.

Техногенно-минеральные образования, горизонт вторичного обогащения, гипергенное золото, физико-химическая модель

ВВЕДЕНИЕ

Изучение поведения благородных металлов в экзогенных процессах, т.е. масштабов их агрегации и дифференциации в корах выветривания, зонах окисления и техногенно-минеральных образованиях (ТМО) крайне важно для реконструкции физико-химических условий формирования не только рудных концентраций в природных объектах, но и зон

вторичного обогащения в техногенных отвалах. Опубликованный и имеющийся собственный материал по различным экзогенным золотоносным объектам [Калинин и др., 2006, 2009; Янченко и др., 2019] позволяет говорить о новом облике гипергенной геохимии золота в связи с достаточно высокой его мобильностью, способностью изменять свои минеральные и растворимые формы, концентрироваться на геохимических барьерах. Особенностью ТМО является то, что по своей сути это аналоги природных систем, в которых, однако, все химические реакции происходят быстрее [Kirillov et al., 2018]. Горизонты вторичного обогащения образуются за десятки лет, позволяя при этом рассматривать их в качестве потенциальных (зачастую, и реальных) рудных объектов.

Остаются не до конца выясненными механизмы укрупнения частиц самородного золота и причины изменения его пробности в экзогенных средах, химизм и масштабы процессов растворения, переноса и отложения металлоносных комплексов, дальность их миграции. Считается, что укрупнение золотин в процессе локального перераспределения объясняется слипанием мелких частиц самородного золота в более крупные агрегаты по механизму взаимодиффузии на границах соприкасающихся частиц. Не до конца оценена роль биогенного фактора в процессах преобразования первичной минерализации в разнообразных экзогенных средах, поскольку этот процесс еще более сложный. В работе [Reith et al., 2010] описаны биопленки, живущие на самородном золоте, играющие ключевую роль в его биогеохимическом цикле, способствуя дисперсии посредством образования наночастиц, а также образованию вторичного биоморфного Au. Сrostки частиц сферической формы образуют колонии бактерий *C. Metallidurans*, способных накапливать золото [Southam et al., 2009]. Известно, что бактерии рода *Bacillus* способны растворять золото [Korobushkina et al., 1983], а затем осаждают коллоиды золота из растворов внутриклеточно и внеклеточно [Karthikeyan et al., 2002]. Показано [Амосов, Васин, 1993; Куимова, Моисеенко, 2006], что гипергенное золото может образовываться как при биотических, так и абиотических процессах при низкотемпературном минералообразовании.

Согласно данным микробиологических исследований вещества Урского хвостохранилища, установлено, что здесь доминируют представители рода *Bacillus* и рода *Micrococcaceae* sp., причем с глубиной их количество увеличивается [Рихванов и др., 2017]. Показано, что не менее 26% сульфатной серы производится благодаря деятельности микроорганизмов, причем микробное окисление гораздо более эффективно. Этими авторами установлено, что представители рода *Bacillus* доминируют и в почвах, причем число представителей группы *B. Subtilis* существенно превышает число представителей группы *B. Cereus*.

Целью данной работы было (1) изучить морфологию и состав самородного золота в отвалах цианирования колчеданно-полиметаллических руд Ново-Урского и Белоключевского месторождений, (2) охарактеризовать зоны вторичного обогащения с гипергенным золотом и классифицировать геохимические барьеры, (3) с учетом минерального и химического состава вещества и взаимодействующих с ним растворов, создать термодинамическую модель и объяснить условия переноса и отложения золота.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ

Урской прииск известен с начала XIX века (Кемеровская область, Россия, Северо-Восточный Салаир). Первоначально в 1893-1896 гг. месторождения разрабатывались

открытым способом для добычи флюса. В 1931 г. было открыто Белоключевское, а через год Ново-Урское месторождения, на которых преимущественно добывали золото и серебро из зоны окисления, а именно, из кварц-баритовой и кварц-пиритовой сыпучек. Благородные металлы извлекали из окисленных руд методом цианидного выщелачивания. Отработанные хвосты складировали непосредственно на почвенный слой на отведенной территории. Сведения о месторождениях (геологическое строение, морфология и вещественный состав рудных тел, последовательность минералообразования) описаны многими исследователями [Болгов, 1937; Черепнин, 1953; Ковалев, 1969; Дистанов, 1977].

Для месторождений Урского рудного поля установлено, что эндогенное золото находится в самородном и связанном виде в сульфидах [Болгов, 1937; Черепнин, 1957; Дистанов, 1977], а также в кварцевых жилах. Кроме того, незначительно развиты теллуриды Au и Ag – алтаит и гессит, в рудах Белоключевского месторождения – геокронит [Дистанов, 1977]. Размеры его самородных частиц не превышают 0.015 мм. Золото отмечалось в ассоциации с халькопиритом, пиритом и блеклыми рудами [Зеркалов, 1959; Ковалев, 1969], а также с аргентитом в кварце [Черепнин, 1953]. Содержание Au в пирите составляет 5.8 г/т [Рослякова и др., 1983]. Отличительной чертой Белоключевского месторождения являлось наличие типичной «железной шляпы», представленной бурыми железняками различной структуры, залегающей непосредственно на баритовой и пиритовой сыпучке [Болгов, 1937]. Максимальные скопления золота относятся к зоне бурых железняков. Обогащение золотом относительно первичных руд составляет 7-20 раз, серебром 5-7 раз и мышьяком 2-3 раза [Болгов, 1937; Дербилов, 1937]. Зона окисления характеризуется высоким содержанием ртути, проявленной как в самородной форме, так и в виде киновари, образующихся при окислении ртути из блеклой руды и сфалерита [Ковалев, 1969].

Среди продуктов переработки золотосодержащих месторождений наибольший интерес представляют именно хвостохранилища высокосульфидных руд. Поскольку сульфиды характеризуются высокими содержаниями золота, их окисление способно высвободить значительное количество дисперсного Au, образующего более крупные самородные зерна. В зависимости от масштабов, интенсивности и длительности процессов, образуются горизонты вторичного золотого обогащения, имеющие не только научную, но и промышленную значимость. Так, например, в 1969 году силами Салаирского прииска отвалы Ново-Урского и Белоключевского месторождений разбуривались по профилям, опробовались и оценивались как «техногенные россыпи» золота и барита. Суммарные запасы двух отвалов по категориям В+С₁ составили: Au – 641 кг (среднее содержание варьировало в диапазоне 0.4-0.7 г/т); Ag – 37.8 т (среднее содержание 26.5 г/т). Зафиксированы значительно более высокие концентрации золота (до 11.9 г/т) и серебра (до 350.7 г/т) в подстилающем почвенном горизонте и, вероятно, в самых нижних частях отвалов. Коэффициент концентрирования по отдельным профилям для Au составил 10.8, варьируя от 2 до 24. Для Ag вариации коэффициента концентрирования были более широкими – от 0.5 до 12.6 (среднее 3.5), т.е. серебро ведет себя, как значительно более подвижный элемент, в одних случаях концентрируясь, а в других выносясь за пределы отвала.

Поскольку уже много лет рассматриваемые выше объекты являются эталонными для исследования различных аспектов геохимического поведения элементов в гипергенных условиях, им традиционно уделяется много внимания [Gas'kova et al., 2000; Бортникова и др., 2003; Щербакова и др., 2010; Мягкая и др., 2013; Оленченко и др., 2016;

Myagkaya et al., 2016 a, b; Saryg-ool et al., 2017; Рихванов и др., 2017; Yurkevich et. al., 2017; Gustaytis et al., 2018; Lazareva et al., 2019].

Хвостохранилище Ново-Урского месторождения – это насыпные отвалы продуктов цианирования окисленных руд (кварц-баритовой и кварц-пиритовой сыпучек), которые разделены ручьем, образованным в результате смыва с поверхности и просачивания атмосферных вод через породы вплоть до основания насыпи. Воды дренажного ручья соленые (TDS до 7 г/л), сильноокислые (рН 1.8-2.7, Eh 665–760 мВ), сульфатные, Al – Fe – Са. Следует отметить, что в этих растворах мольные доли Mn и Zn достигают 1% [Щербакова и др., 2010; Оленченко и др., 2016]. Концентрации Au в жидкой фазе дренажного ручья у отвалов варьируют в зависимости от сезона от 0.2 до 1.2 мкг/л; Ag – от 0.01 до 0.3 мкг/л. С удалением от отвалов в дренажном ручье увеличивается рН, а концентрации Au снижаются до 0.003 мкг/л, Ag – до 0.008 мкг/л [Мягкая и др., 2013].

Хвостохранилище Белоключевского месторождения также представлено отвалами насыпного типа, высотой до 10 м, сложенное продуктами цианирования окисленных руд (кварц-баритовой и кварц-пиритовой сыпучки). Значения рН растворов в отвале варьируют от 1.9 до 3.0, Eh 500+800 мВ [Юркевич и др., 2017].

В данной работе акцент сделан на следующих аспектах исследования: (1) выявлении мест локализации зон и участков вторичного золотого обогащения в теле отвалов; (2) изучении минерального состава и внутреннего строения, определении форм и состава частиц золота в этих зонах (типоморфных особенностей Au); (3) для объяснения механизмов переноса и отложения золота в конкретных седиментационных средах и обстановках, привлечены расчеты термодинамических равновесий с помощью метода компьютерного физико-химического моделирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положены материалы, отобранные в ходе полевых исследований 2015 – 2018 гг. На Ново-Урском хвостохранилище был вскрыт 2-х метровый разрез нижней части отвала окисленных руд. Данная зона выбрана не случайно, поскольку исследования 1969 г. показали, что значительный прирост содержания золота относится к нижней части разреза. Нами было выделено три макроскопически различимых горизонта (сверху вниз, рис. 1а): 1) *серо-синеватый кварц-барит-пиритовый* (h = 40 см) с жеодами кремнезема; 2) *бурожелезняковый* (h = 40 см); 3) *сланцевый* (h = 50 см), лежащий непосредственно на почве. Общее количество большеобъемных проб – 19, объемом 15 кг каждая.

На отвале Белоключевского месторождения был вскрыт разрез мощностью 5 м. Разрез можно разделить на следующие горизонты (сверху вниз, рис. 1б): 1) *верхняя часть*, представленная рыжей кварц-баритовой сыпучкой (0 – 220 см); 2) *средняя* – кварц-пиритовая сыпучка серого цвета (220 – 350 см); 3) *нижняя* – бурожелезняковая зона до гл. 500 см. По разрезу были взяты 17 проб приблизительно через равные интервалы для определения химического состава. Большеобъемные пробы (8 проб, объемом 15 кг каждая) были взяты из каждого горизонта и хранились без доступа кислорода для исследования самородного золота.

В лаборатории из 17-ти проб, взятых по разрезу, были отжаты поровые растворы с помощью пресса под давлением 100 атм., содержание благородных металлов определялось методом ИСП-МС в ХАЦ «Плазма» (г. Томск).

Основной объем аналитических исследований проводился в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). В большеобъемных пробах, после тщательной гомогенизации и квартования содержание Au и Ag определяли в аккредитованном аналитическом центре ИГМ СО РАН методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра 3030 В (фирма Perkin-Elmer) и фотометра Solar M6 (фирма Thermo Electron) (аналитик Ильина В.Н.).

Из большеобъемных проб золото извлекалось гравитационным методом с помощью лотка. Зерна золота отбирались под бинокулярным микроскопом. Исследование морфологических особенностей поверхности частиц золота, а также его химического состава осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа (TESCAN MIRA 3LMU), рентгеноспектрального микроанализатора (JEOL JXA-800) и электронно-зондового микроанализа (RMA04). Физико-химическое моделирование проведено с помощью пакета программ «HCh» [Шваров, 2008], включающего базу термодинамических данных «UNITHERM», при 25°C и общем давлении 1 атм. Расчеты проводились в 19-компонентной гетерогенной системе $H_2O - Na - Ca - Mg - K - Sr - Ba - Si - Al - Cl - S - Fe - Mn - Ag - Au - Cu - Zn$, включающей частицы в растворе, минералы и газы. Исходной информацией служили аналитические данные по минеральному и химическому составу вещества вглубь разрезов, приводимые в табл. 1. Окислительно-восстановительные условия задавались открытием системы по кислороду (вполне подвижный компонент), кислотность создавалась степенью окисления сульфидов при разных Eh, щелочность корректировалась присутствием в растворе карбонат- и бикарбонат-ионов в равновесии с $CO_{2(газ)}$, соответствующим атмосферному, т.е. $10^{-3.5}$ атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ново-Урской отвал. По результатам атомно-абсорбционного анализа, содержание золота в отвале окисленных руд варьирует в диапазоне – 0.13-1.2 г/т. Частицы самородного золота были обнаружены в горизонте 1 и 2 (см. рис. 1). В горизонте 1 золото имеет размер 0.25-0.1 мм (60%), <0.1 мм (25%), 0.5-0.25 мм (10%), 1-0.5 мм (5%). Общее количество знаков – 68. По данным морфологического анализа, присутствуют золотины изометричной формы с элементами кристалличности, уплощенного облика и вытянутые (провоолоковидные) частицы (рис. 2). По данным микронзондового анализа, в горизонте 1 золото двух групп: средней пробности (~840‰) с примесью Hg (1.2-3.0 мас. %), Ag – 13.3-16.7 мас. %, и низкой пробности (~730‰) с примесью Hg (3.4-5.0 мас. %), Ag – 19.8-27.1 мас. %.

В горизонте 2 было обнаружено 9 знаков размером <0.25 мм. В данном горизонте преобладают золотины изометричной формы с элементами кристалличности (60%) и уплощенного облика (40%). Пробность Au варьирует от 727 до 973 ‰, т.е. в том же диапазоне, с условным обособлением тех же двух групп. Кроме того, было обнаружено весьма высокопробное зерно 973‰. Золото однородное по составу, не отмечается зонального строения или остаточных ядер. При этом поверхность сочетает многообразие скульптур.

В результате исследования морфологии золота на сканирующем электронном микроскопе были обнаружены гипергенные преобразования, такие как структуры роста и растворения (рис. 3). Часто на поверхности золотин присутствуют нано- и микрочастицы золота в виде губчатых наростов и/или единичных округлых зерен (рис. 3, а, г-е), которые

располагаются в пленках, углублениях, неровностях поверхности или, наоборот, на возвышенностях (рис. 3, а, г-е), на поверхности зерен других минералов (рис. 3, а) или собственно на поверхности самородного золота (рис. 3, г-е). Кроме того, были обнаружены включения не только барита (рис. 3, а), но и халькопирита (рис. 3, б), наросты Ag-Au-Se-фазы (рис. 3, в).

Другой особенностью зерен являются ступенчатые структуры роста или отпечатки минералов на поверхности частиц (рис. 4).

Белоключевской отвал. Распределение золота по разрезу подчиняется определённым закономерностям. Его содержание в верхней и нижней пачках высокоокисленных рыжих горизонтов составляет одинаковую величину – 0.38 г/т (рис. 5). В верхней пачке диапазон колебаний более широк – от 0.23 до 0.60 г/т, в то время как в нижней пачке содержание изменяется от 0.34 до 0.46 г/т, что, видимо, является следствием более активного перераспределения золота в поверхностных слоях по сравнению с глубокими горизонтами. В слабоокисленном веществе кварц-пиритовой сыпучки, расположенном в средней части разреза, среднее содержание золота составляет 0.58 г/т, изменяясь в диапазоне 0.50 – 0.66 г/т. Такая разница в золотоносности вещества, очевидно, определяется изначальными более высокими концентрациями в сульфидном веществе месторождения. В поровых водах каждого слоя были обнаружены измеряемые концентрации золота, в некоторых слоях достигающие высоких значений. Отметим, что нахождение золота в поровых водах отвала определяется процессами растворения/переотложения, идущими после его формирования. Закономерно, что в верхней окисленной пачке концентрации золота в поровых растворах наиболее высоки: в среднем 0.024 мг/л при колебаниях от 0.0013 до 0.083 мг/л. Причём максимальное содержание определено в слое на глубине 37 см. Затем, с некоторыми колебаниями, концентрации золота в поровых водах окисленных слоёв постепенно снижались. Кривые распределения валового содержания и концентраций золота в поровых водах идентичны в верхних горизонтах (до гл. 87 см), но ниже эта корреляция нарушается. В твердом веществе кварц-пиритовой сыпучки (гл. 210-335 см) содержание существенно выше, чем в окисленных слоях. В поровых растворах в этих слоях содержание золота радикально снижается в среднем до 0.00027 мг/л и остается приблизительно на этом уровне до конца разреза (470-500 см).

В целом, исходя из полученных оценок, можно охарактеризовать процесс перераспределения золота с участием фильтрующихся растворов. Изначальные концентрации золота в веществе, которое складировалось после переработки, безусловно, определялись его содержанием и формами нахождения в рудах. В окисленном веществе кварц-баритовой сыпучки, видимо, большая доля золота находилась в самородной, извлекаемой цианированием, форме, что и нашло свое отражение в относительно низком его содержании в окисленных слоях отходов. В кварц-пиритовой сыпучке, характеризующейся более высокими валовыми концентрациями, основное его количество было рассеяно в сульфидах, а доля свободного золота была ниже.

За время хранения складированного вещества, когда шло растворение минеральной матрицы кислыми растворами, содержание золота в поровых водах верхних слоёв определялось его валовыми содержаниями и самородной формой нахождения. А в горизонте кварц-пиритовой сыпучки, содержащей более высокие концентрации золота, в поровый раствор поступало только то золото, которое могло быть выщелочено из сульфидов.

Отметим, что распределение серебра в поровых растворах радикально отличается от распределения золота, обнаруживая прямо противоположные тенденции.

Золото (18 знаков) было обнаружено в нижней части разреза (горизонт 3) (см. рис. 1б). Золото обладает размерностью 0.5-25 мм (39%), 1-0.5 мм (33%), 0.25-0.1 мм (22%), <0,1 мм (6%). Представлено золотинами изометричного облика с отчетливыми гранями кристаллов (элементами кристалличности), удлиненно-призматическими кристаллами таблитчатой формы. Встречаются неправильной формы морфологические типы самородного золота, представленные агрегатами комковидных зерен (рис. 6). Вершины граней сглажены, края частиц – загнуты.

Особенностью исследованных частиц Au является присутствие в них минеральных включений, как на поверхности, так и захваченных внутрь (рис. 8, а). Скульптуры поверхностей частиц очень разнообразны. На поверхности почти всех золотинок имеются наросты Au микронного размера (рис. 7, а), наблюдается микрослоистость (рис. 7, б, в), бугорчатость (рис. 7, г). Также обнаружены отпечатки минералов и поперечная штриховка на гранях (рис. 7, д, е).

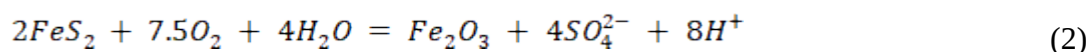
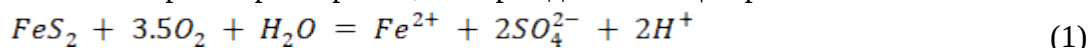
По данным микрозондового анализа, пробность Au варьирует от 847 до 899 ‰, Ag – 9,6-15,7 мас. ‰; Hg до 0,4 мас. ‰, Cu – до 0,2 мас. ‰. Пробность центральной части золотинок, преимущественно, выше, к периферии она плавно снижается.

Исследуя внутреннее строение золотинок Белоключевского месторождения, мы обнаружили, что в крупных золотишках отмечаются пустоты-дырки, а также включения барита (рис. 7, а), а в золотишках мелких классов (0,25-0,1 мм) – ажурные края (рис. 7, б). На поверхности золотинок Ново-Урского месторождения также отмечены микрочастицы новообразованного Au (рис. 7, в). Наблюдаются нарастания «гипергенного» губчатого золота на массивном (рис. 7, г).

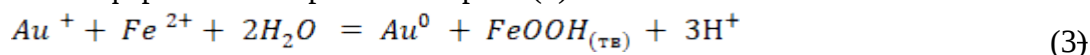
Скульптуры поверхности частиц наглядно отражают процессы перераспределения золота. Ячеистый рельеф поверхности, видимо, является результатом травления зерен и кристаллов самородного золота. Микронные наросты новообразованного золота на поверхности массивных частиц появляются при отложении из поровых растворов.

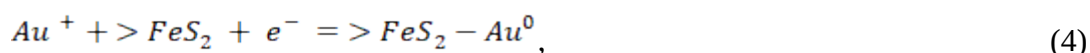
ОБОБЩЕННАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На основании изложенных выше данных, в табл. 1 приведена схема расчетов модельных ассоциаций, которые являются макросистемой, определяющей процессы переноса и отложения золота для отвалов Ново-Урского месторождения. В общих словах, схема такова. В верхней части разреза, богатой пиритом, начинается интенсивное окисление и образование сульфатных растворов (*горизонт 1*). Первая реакция характерна для очень кислых растворов с pH <2, а вторая для имеющих pH >3.



В этих условиях растворяется как структурное, так и поверхностно-связанное золото. В кислых растворах может протекать реакция (3). Но главный процесс, который протекает в условно верхнем горизонте – это восстановление Au до собственной минеральной формы на поверхности пирита (4):



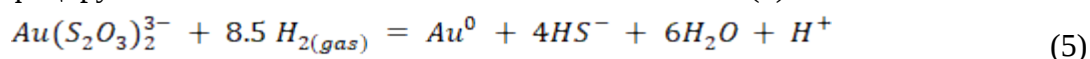


где $>FeS_2$ – сульфид с «дефектами» поверхности, а e^- – электрон. Это явление более обязано электрохимии процесса (резкие вариации Eh, вольт) и связано с влиянием именно гипергенных процессов [Таусон и др., 2014, Воробьев, Хоноре, 2016]. Результаты исследования вышеназванных авторов позволяют сделать заключение, что дефектная подсистема поверхности минеральной матрицы сульфидов является местом захвата золота в различных формах. Авторы последней работы считают, что поверхностное золото может существовать в 3-х химических формах Au^0 , $AuCl_2^-$ и $Au(SCN)_2^-$. Комплексы с хлором и тиоцианатом имеют отношение не к восстановительному осаждению, а к ионообменному осаждению из золотосодержащих растворов и здесь рассмотрены не будут. Назовем первый этап **восстановительным сорбционным**, осознавая, что исходно он обусловлен все же окислением пирита.

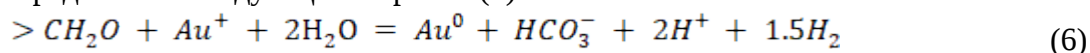
Благодаря перколяции кислых сульфатных растворов (от лат. percolatio – процеживание, фильтрация в отличие от поверхностного смыва), подзона верхней части разреза (*верхняя часть горизонта 1*) представляет собой горизонт выщелачивания с повышенной влажностью. Обратим внимание, как высоки потери при прокаливании (ПП 25.29 %). Водные сульфаты и кристаллогидраты сульфатов, органика скапливаются над плотным бурожелезняковым горизонтом (*нижняя часть горизонта 1*). Золото в поровых растворах находится в виде различных комплексов, в том числе тиосульфатных, гидросульфидных, гидроксо- и хлоридных.

Здесь зафиксировано губчатое золото, которое в природе и различных технологических процессах получают восстановлением из его солей (комплексов). Процесс осаждения золота неоднократный, о чем свидетельствуют его мелкие наросты на более крупных золотилах.

Наконец средняя часть разреза, это ни что иное, как плотный железо-кремнистый песчаник (*горизонт 2*), который в западной литературе называют «хардпан» (hardpan). Здесь найдено в 10 раз меньше знаков золота, но в том числе самая высокопробная золотина 973‰. Эта зона отмечена ограниченным доступом кислорода. Барьер классифицируем как **литологический восстановительный** (5):



В почвенном слое содержание золота достигает величин 0.42-0.35 г/л. Самородного видимого золота здесь не найдено. Например, в почвенном слое – ППП составляют 11.6 вес. % (82 вес. % приходится на оксиды Si, Fe, Al). В одной из недавних работ [Hadri et al., 2018] показана огромная роль почв в необратимом удержании наночастиц металлов, которое происходит сразу в первые часы после поступления растворов. Этот процесс можно представить следующим образом (6):



где $>CH_2O$ – органическая молекула с кислотными функциональными группами, способная восстанавливать золото и окисляться до HCO_3^- , а Au^+ может быть изначально закомплексовано с одним из лигандов (тиосульфатом, хлором или гидроксонием OH^-).

В табл. 2 показаны результаты моделирования условий устойчивости изученных минеральных ассоциаций и количества золота и серебра, вовлеченных в миграцию. При

отрицательных Eh -0.36 В и рН 8-9, когда устойчивы барит, пирит и другие сульфиды, содержание золота и серебра в растворе остается ниже геохимически значимого уровня (столбец 1-2). Сера в растворе находится в виде HS^- и SO_4^{2-} (0.68 мг/л), Ва и Si 3 – 4 мг/л. При небольшом доступе кислорода, Eh 0.2 В (рН 2.5 – 5.1 в зависимости от количества Са в твердой фазе) пирит исчезает, в твердой фазе присутствуют кварц, барит, халькозин, аргентит. Могут появляться до 1% кальцита. Железо в растворе находится в виде Fe^{2+} и $FeSO_4^0$ до 2.6 г/л; столько же серы в форме SO_4^{2-} . Эти сульфатные растворы способствуют выщелачиванию Al, Ca, Zn, их сотни мг/л раствора. Золота и серебра в растворах 10^{-6} – 10^{-8} мг/л, здесь возможно обогащение золотом за счет накопления в остаточной фазе, интенсивному его растворению препятствует Fe^{2+} (3). Далее растворы становятся сильноокислыми, Eh 1.1, рН 1.6.

Только в таких кислых, окислительных условиях появляются ярозит, гетит в ассоциации с кварцем и баритом. Золота в растворе может быть до 68 мг/л, а серебра до 100 мг/л (суперкислые растворы) соответственно в виде $AuCl^0$, $Au(OH)^0$, Ag^+ и $AgSO_4^-$. Естественно, что при подщелачивании растворов или затрудненном доступе кислорода, как описано выше, золото мгновенно переосаждается. При Eh 0.18, рН 7.8. его в растворе $6 \cdot 10^{-8}$ мг/л, серебра на два порядка больше. В минеральной ассоциации устойчивы оксиды, сульфаты, могут быть карбонаты (кальцит и смитсонит). На заключительном этапе мы рассчитали условия устойчивости кварц-альбит-хлоритовых сланцев. Появляются гидроксиды железа, глинистый минерал (каолинит), подвижность золота и серебра ограничена, и это слой будет удерживать металлы из просачивающихся растворов до сохранения близких к природным значениям Eh-рН условий.

Обратим внимание на изменение концентраций серы в растворах, обусловленные рядом равновесий (табл. 2, третья строка снизу): минимальные значения естественны в равновесии с пиритом при Eh -0.36, далее ее содержание резко возрастает до 3.25 мг/л, но из сульфатов присутствует только плохо растворимый барит (его столько, сколько было бария было в растворе), остальная сера в виде SO_4^{2-} «избыточна». Она будет накапливаться в растворе вплоть до появления ярозита (рН 1.6), однако при сдвиге рН в нейтральную область (рН 7.8) концентрацию сульфатов регулирует уже гипс (и кальций). Выше, на рис. 5 было отмечено резкое различие в поведении золота и серебра в растворе в верхней части разреза. Расчеты позволяют доказать, что связано это с возможностью образования аргентита As_2S , тогда как золото присутствует только в самородной форме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химическое моделирование поведения золота в продуктах переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений Салаирского кряжа (Ново-Урское и Белоключевское месторождения, Кемеровская область) позволило количественно охарактеризовать процесс его перераспределения и осаждения в различных горизонтах существующих отвалов. В верхней части разреза, богатой сульфидами, происходит их интенсивное окисление и растворение структурного и поверхностно-связанного золота. Здесь же за счет электрохимических процессов идет его переотложение (восстановительный сорбционный барьер) на поверхности пирита, сопровождаемое образованием сульфатов тяжелых металлов и барита. Под ним находится рыхлый горизонт

выщелачивания с повышенной влажностью, где золото в поровых растворах находится в виде тиосульфатных, гидросульфидных и гидроксокомплексов, здесь его содержание достигает 68 мг/л. Наконец, в средней части разреза, сложенного плотными железокремнистыми песчаниками (hardpan), за счет образования тиосульфатных комплексов формируются высокопробные золотины (вплоть до 973‰), содержания Au опять падают до 10^{-6} мг/л (литологический восстановительный барьер). В нижней части разреза (почвенный слой) видимого золота не обнаружено, но повышенные его содержания до 0.42-0.35 г/л связаны с образованием органических высокомолекулярных соединений типа гумусовых кислот.

Впервые детально изучены морфология и состав самородного золота, выделенного из различных горизонтов разреза «лежалых» продуктов переработки колчеданно-полиметаллических руд. Показано, что морфология золотины несет на себе следы гипергенных преобразований: на поверхности зерен наблюдаются ступенчатые структуры роста, присутствуют нано- и микрочастицы Au в виде губчатых наростов, расположенных на поверхности зерен барита или собственно самородного золота, часто в пленках гидроксидов Fe, Mn, Al. Морфология частиц золота и скульптуры поверхности его зерен, состав примесей и пленок (в составе которых отмечены Te, Se, Hg, а также Ag-Au-Se-фазы) позволяют относить его к гипергенному.

Физико-химические процессы, происходившие в течение 80 лет в техногенных сульфидсодержащих отвалах колчеданно-полиметаллических руд Ново-Урского и Белоключевского месторождений, привели к существенному перераспределению благородных металлов (Au, Ag) за счет активного взаимодействия в системе вода-порода. Наличие золотосодержащих сульфидных минералов, а также малая размерность их зерен, способствовали более быстрым процессам окисления и осаждения золота при смене Eh-pH условий. Физико-химическое моделирование показало возможность реализации предложенной схемы образования гипергенной зональности. Рассчитаны вариации концентраций золота в разных Eh-pH условиях, изменяющиеся от геохимически незначимых величин (ниже уровня определения) до десятков мг/л (в кислых окисленных поровых растворах).

Работа выполнена по госзаданию ИГМ СО РАН и в рамках проекта ФНИ ИНГГ СО РАН № 0331-2016-0031.

ЛИТЕРАТУРА

- Амосов Р.А., Васин С.Л.** Золотые микрофоссилии // Руды и металлы, 1993, № 3, с. 101-107.
- Болгов Г.П.** Сульфиды Салаира, Урская группа полиметаллических месторождений // Изв. Томск. Инд. ин-та, 1937, т.53 (11), с. 45-96.
- Воробьев А.Е., Хоноре Т.** Сравнительный анализ свойств нанорельефа различных золотосодержащих сульфидов // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования, 2016, № 1, с. 80-84.
- Дербилов И.В.** Ново-Урское полиметаллическое месторождение // Матер. по геол. Зап.-Сиб. края, 1937, вып. 42, 58 с.
- Дистанов Э.Г.** Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, 351 с.
- Зеркалов В.И.** Минералогия и геология колчеданных медно-цинковых месторождений Сев.-Вос. Салаира // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.г.-м.н. Томск, ТПИ, 1962, 20 с.

Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Прудников С.Г. Золотоносные коры выветривания юга Сибири. Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2006. 339 с.

Калинин Ю.А., Ковалев К.Р., Наумов Е.А., Кириллов М.В. Золото коры выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) // Геология и геофизика, 2009, Т. 50, №3, с. 241-257.

Ковалев К.Р. Особенности формирования руд колчеданно-полиметаллических месторождений Северо-Восточного Салаира и Восточной Тувы. Дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, 1969. 283 с.

Куимова Н.Г., Моисеенко В.Г. Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте // Литосфера, 2006, № 3. с. 83-95.

Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Густайтис М.А. Распределение золота и серебра в потоке рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Строение литосферы и геодинамика: материалы XXV Всерос. мол. конференции, 2013, с. 60-62.

Оленченко В.В., Кучер Д.О., Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Еделев А.В., Гора М.П. Вертикальное и латеральное распространение высокоминерализованных растворов кислого дренажа по данным электротомографии и гидрогеохимии (Урской отвал, Салаир) // Геология и геофизика, 2016, Т. 57, № 4, с. 782-795

Рослякова Н.В., Щербаков Ю.Г., Агеенко Н.Ф., Портянников Д.И., Бортникова С.Б., Радостева Н.Е. Условия золотоносности колчеданно-полиметаллических месторождений // Условия образования, принципы прогноза и поисков золоторудных месторождений. Тр. ИГиГ, 1983, вып. 533, с. 31-65.

Рихванов Л.П. и др. Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горнодобывающих предприятий с учетом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов. Новосибирск, изд-во СО РАН, 2017. 437 с.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика, 2014, т. 55, № 2, с. 350-369.

Черепнин В.К. К вопросу о составе и генезисе руд Урских месторождений Салаира // Изв. Томск. политехн. ин-та, 1953, т. 90, с. 56-68.

Шваров Ю.В. NCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемы Windows // Геохимия, 2008, №8, с. 898-903.

Щербакова И.Н., Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богущ А.А. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Химия в интересах устойчивого развития, 2010, Т. 18, № 5, с. 621-633.

Юркевич Н.В., Карин Ю.Г., Кулешова Т.А. Состав отвала Белоключевского месторождения золота по данным электромагнитного сканирования и геохимического опробования // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвящ. 130-летию со дня рожд. проф. М.И. Кучина, 2017, Т. 1, с. 853-855.

Янченко О.М., Ворошилов В.Г., Тимкин Т.В., Мартыненко И.В., Зиани М. Морфология и состав золота кор выветривания Томь-Яйского междуречья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019, Т. 330, № 3, с. 84-92.

Gas'kova O.L., Bortnikova S.B., Airiyants A.A., Kolmogorov Y.P., Paskov M.V. Geochemical features of an anthropogenic impoundment with cyanidation wastes of gold-arsenopyrite-quartz ores // GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL, 2000, v. 38, №. 3, p. 281-291.

Gustaytis M.A., Myagkaya I.N., Chumbaev A.S. Hg in snow cover and snowmelt waters in high-sulfide tailing regions (Ursk tailing dump site, Kemerovo region, Russia) // CHEMOSPHERE, 2018, V.202, с. 446-459.

Reith F., Fairbrother L., Nolze G., Wilhelmi O., Parsons E.; Wakelin St. A., Pring A., Hough R., Southam G., Brugger J. Nanoparticle factories: Biofilms hold the key to gold dispersion and nugget formation // *Geology*, 2010, 38 (9), p. 843-846.

Hadri H.E., Louie S.M., Hackley V.A. Assessing the interactions of metal nanoparticles in soil and sediment matrices – a quantitative analytical multi-technique approach // *Environ. Sci.: Nano*, 2018, 5, c. 203-2014.

Karthikeyan S., Beveridge T.J. *Pseudomonas aeruginosa* biofilms react with and precipitate toxic soluble gold // *Environ. Microbiol.*, 2002, 4, c. 667.

Kirillov M.V., Bortnikov S.B., Gaskova O.L., Shevko E.P. Authigenic gold in stale tailings of cyanide leaching of gold–sulfide–quartz ores (Komsomol'skii gold-extracting factory, Kemerovo Region) // *Doklady Earth Sciences*, 2018, 481 (2), p. 1091-1094.

Korobushkina E.D., Karavaiko G.I., Korobushkin I.M. In environmental biogeochemistry // *Ecology Bulletin* 35, ed Hallberg R, 1983, p. 325-333.

Lazareva E.V., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: In-situ accumulation of elements // *Science of the Total Environment*, 2019, 660, p. 468-483.

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow // *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 160, p. 16–30.

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: Reprecipitation on natural peat // *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 165, p. 8-22.

Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. Redistribution of elements between wastes and organic-bearing material in the dispersion train of gold-bearing sulfide tailings: Part I. Geochemistry and mineralogy // *Science of the Total Environment*, 2017, p. 581–582.

Southam G., Lengke M.F., Fairbrother L., Reith F. The biogeochemistry of gold // *Elements*, 2009, V. 5, p. 303–307.

Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Olenchenko V.V., Abrosimova N., Saeva O.P., Karin Yu.G. Study of water-rock interaction in sulfide mining tailings using geochemical and geoelectrical methods // *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, T. 17, p. 112-115.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Сыпучка – сыpучкa

Техногенно-минеральные образования (ТМО) – technogenic mineral formation

Продукты переработки руд – waste dumps, mine wastes, mine tailings

Отвал – dump, mine dump, waste, waste heap

Горизонт вторичного обогащения – the horizon of secondary enrichment

Колчеданно-полиметаллические месторождения – massive sulfide and polymetallic deposit

Хвостохранилище – tailings pond, waste storages

«Железная шляпа» – gossan

Типоморфные признаки – tyromorphic features

Перколяция – percolation

Кристаллогидраты – crystallohydrate

Рис. 1. Общий вид разрезов с выделенными горизонтами опробования и распределением содержания золота (данные атомно-абсорбционного анализа).
а – отвал Ново-Урского месторождения; б – отвал Белоключевского месторождения.

Рис. 2. Морфологические типы золота из горизонта вторичного обогащения отвала Ново-Урского месторождения.
1 – горизонт 1; 2 – горизонт 2.

Фиг. 3. Морфология и скульптуры поверхностей золота из отвала Ново-Урского месторождения.
а – ассоциация губчатого (новообразованного) золота, массивного золотом и захваченного зерна барита; б – включение зерна халькопирита; г – нарост Ag-Au-Se-фазы на поверхность частицы; д – скопления зерен микронного размера на поверхности золота; е – единичные зерна микронного размера, в результате такого роста образуется «сетчатая» поверхность; ж – наросты на поверхности золота разной формы.

Рис. 4. Ступенчатые структуры роста золота из отвалов Ново-Урского месторождения.
а – общий вид частицы кристаллического облика с элементами роста или отпечатков (?); б – ув. фрагмент «а» с микрослоистостью; в – более грубая ступенчатость; г – кристалл золота с нанослоистостью.

Рис. 5. Распределение золота и серебра в твердом веществе и поровых растворах разреза.

Рис. 6. Морфологические типы золота из отвала Белоключевского месторождения.

Рис. 7. Морфология и скульптуры поверхностей золота из отвала Белоключевского месторождения.
а – углубление на поверхности зерна, которое заполнено частицами золота нано- и микронного размера; б, в – тонкослоистая поверхность; г – бугорчатый рельеф; д – отпечатки (?) кристаллов и их граней, которые заполнены нано-частицами (ув. фрагмент е).

Рис. 8. Внутреннее строение золотин из отвалов Белоключевского (а, б) и Ново-Урского (в, г) месторождений.
а – золотина с включениями зерен барита; б – ажурные края; в – наросты золота нано- и микронного размера на поверхности основной частицы; г – контакт основного (уже перекристаллизованного) золота с золотом губчатой формы.

Таблица 1. Схема физико-химического моделирования, составленная на основе минералогического и химического анализа составов образцов зон окисления для отвала Ново-Урского месторождения

Выделенные зоны разреза	Состав твердых фаз реальный	Вес. % главных оксидов
Верхняя часть горизонта 1	Барит, пирит, кварц, сульфаты <i>Fe, Cu</i>	<i>SiO₂</i> 14.35; <i>Fe₂O₃</i> 3.47; <i>BaO</i> 55.05; <i>SO₃</i> 24.19; ППП 2.32
Нижняя часть горизонта 1	Кварц, пирит, барит, сульфаты <i>Fe, Cu, CaCO₃</i>	<i>SiO₂</i> 7.11; <i>Fe₂O₃</i> 8.05; <i>BaO</i> 4.22; <i>SO₃</i> 18,29; <i>Al₂O₃</i> 1.2; <i>CaO</i> 34.2; ППП 25.29
Горизонт 2	Кварц, гидроксиды железа, ярозит, барит, глинистые минералы, гипс	<i>SiO₂</i> 40.19; <i>Fe₂O₃</i> 13.26; <i>BaO</i> 10.88; <i>SO₃</i> 10.92; <i>Al₂O₃</i> 6.22; <i>CaO</i> 5.86; ППП 10.42
Горизонт 3	Кварц-альбит-хлоритовые сланцы, глинистые минералы, обильные гидроксиды железа, почва	<i>SiO₂</i> 63; <i>Fe₂O₃</i> 10; <i>BaO</i> 0.3; <i>SO₃</i> 0.3; <i>Al₂O₃</i> 12; <i>CaO</i> 0.7; <i>Na₂O</i> 1.6, <i>K₂O</i> 1.8; ППП 9 (среднее)

Таблица 2. Результаты моделирования условий устойчивости минеральных ассоциаций и количеств золота и серебра, вовлеченных в миграцию и переотложение

pH	9.35		2.4		1.6		7.78		8.2	
Eh	-0.36		0.2		1.1		0.18		-0.22	
Silver	9.27E-04	0.21%	0	0	0	0	9.27E-04	0.17%	9.27E-04	1.60%
Gold	5.08E-05	0.02%	5.08E-07	0.00%	1.15E-07	0.00%	5.08E-04	0.17%	5.08E-04	1.60%
Quartz	1.66E-01	21.22%	1.78E-01	25.93%	1.82E-01	24.92%	1.66E-01	16.56%	4.84E-02	46.62%
Cuprite							2.72E-03	0.65%	0	0
Пирит	4.17E-02	10.62%								
Sphalerite	1.03E-02	2.12%								
Chalcocite	0	0	2.72E-03	1.05%						
Chalcopyrite	5.45E-03	2.12%	0	0						
Аргентит			4.64E-04	0.28%						
Goethite					2.79E-02	5.65%	4.71E-02	6.94%	1.67E-03	2.37%
Calcite							8.21E-03	1.36%		
Smithsonite							9.12E-03	1.90%		
Гипс							7.91E-02	22.57%		
Baryte	1.29E-01	63.69%	1.29E-01	72.74%	1.29E-01	68.27%	1.29E-01	49.70%		
Kaolinite									3.81E-03	15.77%
Chlorite									3.59E-03	32.04%
ЯрозитК					1.01E-03	1.15%				
Раствор, мг/л										
Ag	5.51E-08		2.27E-06		1.00E+02		4.65E-06		3.61E-12	
Al	0		3.39E+02		2.48E+02		0		2.10E-04	
Au	4.07E-11		2.40E-08		6.77E+01		5.49E-08		7.13E-14	
Ba	2.92E+00		3.90E-03		4.74E-03		4.80E-03		0	
Ca	0		1.44E+02		0		6.67E+02		0	
Cu	5.58E-11		1.33E-04		3.46E+02		2.78E-02		0	
Fe	1.39E-03		2.63E+03		9.03E+02		3.52E-05		6.17E-03	
S	6.84E-01		3.25E+03		3.29E+03		8.13E+02		1.07E+02	
Si	3.87E+00		2.82E+00		2.82E+00		2.85E+00		2.91E+00	
Zn	2.80E-06		6.71E+02		6.71E+02		7.44E+01		0	

