

УДК 550.4

СОСТАВ ГАЗОВ МЕЖПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ТЕХНОГЕННЫХ ТЕЛ

С.Б. Бортникова¹, О.Л. Гаськова², А.А. Томиленко², А.Л. Макасы¹, Е.А. Фурсенко¹,
Н.А. Пальчик², И.В. Даниленко², Н.А. Абросимова¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

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

Приведены результаты исследований включений во вторичных сульфатах (антлерит, смесь копиапита и кокимбита) и арсенатах (эритрин и пикрофармаколит), сформированных на поверхности техногенных тел — складированных отходах обогащения сульфидных (Беловский и Урской отвалы) и арсенидных (карты захоронения комбината Тувакобальт) руд. В составе газовой-жидких включений (ГЖВ) определен широкий круг компонентов, основные из которых вода и углекислый газ. В меньшем, но измеряемом количестве обнаружены углеводороды, О-содержащие органические соединения, N- и S-содержащие газы. Во включениях пикрофармаколита (арсенат-арсенид кальция и магния), кроме того, обнаружен арсин H_3As . ГЖВ вторичных минералов отражают состав межпоровой среды в теле отходов при том или ином доступе атмосферных газов, поступающих в свободном виде и с сезонными осадками в тело отходов. Сочетание генерируемых на месте и проникающих газов определяет многообразие неорганических и биотических взаимодействий в техногенных телах. Присутствие углеводородов и О-содержащих органических соединений, вероятнее всего, связано с бактериальными преобразованиями органического вещества (остатков растительности, древесины, микроводорослей, грибов). Вместе с тем такие соединения, как сероуглерод и диоксид серы, указывают на активные неорганические реакции разложения сульфидной матрицы.

Газово-жидкие включения, межпоровая среда, техногенные тела

COMPOSITION OF GASES IN THE INTERPOROUS SPACE OF TECHNOGENIC BODIES

S.B. Bortnikova, O.L. Gaskova, A.A. Tomilenko, A.L. Makas', E.A. Fursenko,
N.A. Pal'chik, I.V. Danilenko, N.A. Abrosimova

We present results of studies of inclusions in secondary sulfates (antlerite and a mixture of copiapite and coquimbite) and arsenates (erythrite and picropharmacolite) formed on the surface of technogenic bodies, such as stored waste from the enrichment of sulfide (Belovo and Ursk waste heaps) and arsenide (disposal maps of the Tuvakobalt plant) ores. A wide range of components were identified in the gas-liquid inclusions, the main ones being water and carbon dioxide. Hydrocarbons, oxygen-containing organic compounds, and nitrogen- and sulfur-containing gases were found in smaller but measurable amounts. Arsine H_3As was also detected in inclusions in picropharmacolite (calcium and magnesium arsenate-arsenite). The gas-liquid inclusions in secondary minerals reflect the composition of the interporous space in the waste body, filled with particular atmospheric gases entering the body in free form and with seasonal precipitation. The combination of in situ generated and penetrating gases determines the diversity of inorganic and biotic interactions in technogenic bodies. The presence of hydrocarbons and oxygen-containing organic compounds is, most likely, associated with bacterial transformations of organic matter (residual vegetation, wood, microalgae, and fungi). At the same time, carbon disulfide and sulfur dioxide are indicators of active inorganic reactions of decomposition of the sulfide matrix.

Gas-liquid inclusions, interporous space, technogenic bodies

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие органических соединений (ОС), в том числе углеводородов (УВ), в гидротермальных растворах обсуждается давно. Наиболее известное проявление нефтей в кальдере Узон (п-ов Камчатка) многие исследователи толковали как доказательство абиогенного происхождения углеводородов [Бескровный и др., 1970, 1971; Бескровный, Лебедев, 1971; Калинин, 1975]. Однако, опираясь на современные аналитические методы, была показана унаследованность изотопного состава углерода, структуры и состава нефтяных углеводородов кальдеры Узон от липидов живого вещества, которые накаплива-

© Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Томиленко А.А., Макасы А.Л., Фурсенко Е.А., Пальчик Н.А., Даниленко И.В.,
Абросимова Н.А. ✉, 2024

✉ e-mail: AbrosimovaNA@ipgg.sbras.ru

лись в плиоцен-нижнечетвертичных осадках кальдеры [Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011]. Определено, что углеводороды в термальных водах Приамурья и Камчатки образовались в результате деструкции растительных остатков и живых организмов [Потурай, 2018, 2019; Потурай, Компаниченко, 2019]. В целом показано, что углеводороды и другие органические соединения в термальных растворах и рудных флюидах имеют биогенное происхождение [Migdisov et al., 2017; Fiebig et al., 2019]. В статье Н.Д. Толстых и соавторов [2022] путем анализа газовой-жидких включений в минералах эпitherмальных золоторудных месторождений Камчатки определено участие органических соединений, включая углеводороды, в рудообразующем процессе и переносе Au и Se.

Для активных низкотемпературных процессов, которые идут в техногенных телах, донных осадках и почвах, чаще всего изучаются биологические превращения серосодержащих соединений. С точки зрения метаболических путей обсуждается процесс диссимиляционного восстановления сульфатов, связанный с анаэробным дыханием, при котором конечным акцептором электронов (окислителем) служит сульфат. Сульфатредукторы — это группа разнообразных прокариотов, включающая в том числе и таких представителей, которые, наряду с сульфатным «дыханием», способны реализовывать и другие пути диссимиляции питательных субстратов. Акцепторами электронов в этом случае могут быть фумараты (соли фумаровой кислоты $C_4H_4O_4$), нитраты и нитриты (денитрификация), трехвалентное железо (железистое дыхание) и диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$ [Plugge et al., 2011].

Проведено довольно много микробиологических исследований подземных вод в зоне глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов (РАО) [Сафонов и др., 2018; Safonov et al., 2021]. В обзорной работе [Nordstrom et al., 2015] отмечается, что проблемы рудничного дренажа впервые детально обозначены в 70-е годы прошлого века, опубликовано более сотни результатов микробиологических исследований сульфидных отходов и хвостов выщелачивания руд. Выявлено 86 родов и видов биоты, обитающей в водах с $pH < 4.5$. Построено филогенетическое древо прокариотических 16S рРНК генов после исследования вод кислотного рудничного дренажа и на участках биовыщелачивания руд.

Техногенные тела (хвостохранилища и отвалы складированных отходов горно-рудной промышленности) являются источниками разнообразных летучих компонентов, выносящих многие химические элементы в атмосферу [Yurkevich et al., 2019; Bortnikova et al., 2019; Бортникова и др., 2021; Bortnikova et al., 2021a, 2021b]. При этом о составе межпоровой среды в насыпных хвостохранилищах, а тем более о прямых определениях состава ГЖВ во вторичных гипергенных минералах, известно немного. Однако анализ корреляций между химическим составом воды, газов и представленностью ключевых таксонов микробиоты позволит в будущем выявить главные факторы, определяющие формирование специфических микробных сообществ, способных к жизнедеятельности в таких агрессивных условиях.

Цель данной работы состояла в изучении процессов формирования состава поровых растворов и газов путем определения состава включений во вторичных минералах — сульфатах и арсенатах, образованных на поверхности складированных отходов сульфидных и арсенидных руд на испарительном барьере. Принципиально важно, что «запечатанные» во включениях компоненты отражают состав той среды, при участии которой были сформированы эти вторичные фазы. Кроме того, были определены летучие и труднолетучие компоненты в воздухе над изучаемым массивом техногенного вещества, перемещение которых в атмосферу является результатом миграции парогазовой фазы из порового пространства во внешнюю среду.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для идентификации и определения состава такого нетрадиционного объекта, как межпоровая среда техногенного тела, применен ряд взаимодополняющих методов, позволяющих комплексно охарактеризовать состав газовой-жидкой фазы в межпоровом пространстве отвалов.

Пробоподготовка. Для определения состава включений первым был выбран антлерит (гидроксо-сульфат меди $Cu_3(SO_4)(OH)_4$) из пробы выцветов на поверхности Беловского отвала (рис. 1, а).

Под бинокуляром была отобрана монофракция этого минерала массой около 200 мг. Второй образец представлял собой смесь высоководных сульфатов железа копиапита ($Fe^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$) и кокимбита ($Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), собранных на Урском отвале (см. рис. 1, б). В дальнейшем для краткости смесь Fe-сульфатов обозначается как копиапит, поскольку именно этот минерал преобладал в пробе. На старых траншеях комбината Тувакобальт были обнаружены обильные выцветы арсенатов эритрина ($Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$) и пикрофармаколита ($Ca_4Mg(AsO_3OH)_2(AsO_4)_2 \cdot 11H_2O$), которые были собраны для определения состава включений (см. рис. 1, в—д). В лаборатории арсенаты разделены на отдельные фракции.

Анализ воздуха над техногенным веществом методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с прямой флэш термодесорбцией (определение внешних газовых аномалий в приземном слое атмосферы). Перед изучением минералогии арсенатов и анализом ГЖВ в них было проведено определение труднолетучих компонентов в составе вторичных минералов, преимущественно представ-

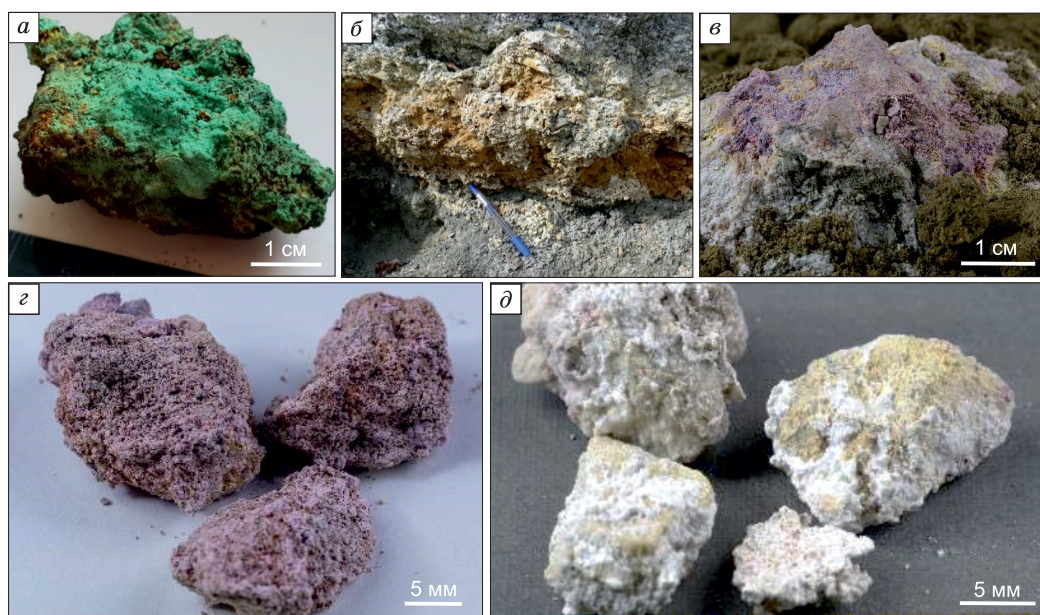


Рис. 1. Фотографии вторичных сульфатов (а — англерит, б — копиапит) и арсенатов (в — линза арсенатов в веществе отходов, г — эритрин, д — пикрофармаколит) для определения состава включений.

Фото из личного архива Н.В. Юркевич (а) и С.С. Волюнкина (б—д).

ленных эритрином и пикрофармаколитом. Без предварительной пробоподготовки небольшая навеска вещества вторичных арсенатов (~ 1 мг) размещалась и позиционировалась в пробоотборном устройстве — тонкостенной металлической трубке диаметром 2 мм.

При вводе пробы пробоотборная трубка подключается к магистрали с гелием и после продувки и удаления воздуха вводится в массивный инжектор, нагретый до температуры около 300—350 °С. При этом она сопрягается с входным концом хроматографической колонки. Ввиду низкой тепловой массы происходит мгновенный нагрев частиц пробы, труднолетучие вещества переходят в газовую фазу и с потоком газа-носителя гелия без потерь переносятся в хроматографическую колонку, чему на хроматограмме отвечает узкий пик.

Режим газовой хроматографии (ГХ) разделения: ГХ колонка — HP-5MS (0.32 мм × 1 мкм × 15 м); температурный режим — изотерма 170 °С. Ранее с помощью данного метода в породе складированных сульфидных отходов идентифицированы труднолетучие формы циклических селеносульфидов и гексаселенана S_7Se , S_6Se_2 , Se_6 и другие, которые являются нестабильными, подвержены трансформации в аналитическом тракте и представляют сложный объект для анализа с применением метода ГХ-МС.

Отбор проб воздуха над Урским пиритовым отвалом осуществлялся путем концентрирования на пробоотборных трубках, содержащих сорбент Tenax TA (10 мг). Объем воздуха 0.5 л.

Анализ выполнялся с помощью полевого хромато-масс-спектрометра МХМС «Навал» (ООО «СИБЕЛ», г. Новосибирск), ранее разработанного в лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий ИНГГ СО РАН [Makas, Troshkov, 2004]. Полученные хромато-масс-спектрометрические данные обрабатывались с помощью программы AMDIS (Automatic Mass spectral Deconvolution and Identification System), идентификация выполнялась по масс-спектрам электронной ионизации с помощью библиотеки масс-спектров NIST/EPA/NIH (издание 2014 г.).

Идентификация фаз. Диагностика минералов проводилась методом рентгенофазового анализа (лаборатория геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата ИГМ СО РАН, аналитик Н.А. Пальчик). Съёмка образцов для определения их фазового состава до и после нагревания проводилась на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (излучение $Cu K_\alpha$), напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 30 мА. Снимался плоский препарат в расходящемся пучке рентгеновских лучей. Съёмка проводилась в режиме сканирования в области углов 2θ 2—65° с шагом 0.05° и временем сканирования в точке 4 с, время съёмки одного образца 90—100 мин. Расшифровка дифрактограмм для получения данных о минеральном составе и особенностях химического состава минералов проводилась с помощью Международной базы порошковых данных (PDF).

Анализ включений. После диагностики фазового состава навеска помещалась в фарфоровый тигель и высушивалась в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 100 °С для удаления сорбированной воды. Затем очень быстро, в течение нескольких секунд, образец поступал в лабораторию для анализа.

Образец минерала объемом до 0.06 см³ помещался пинцетом в специальное устройство, включенное онлайн в газовую систему хроматографа перед аналитической колонкой и прогревался при 120—130 °С в течение 90 мин в токе газа-носителя — гелия (чистота 99.9999 %) для удаления сорбированных газов, в том числе атмосферных, с поверхности образца [Бульбак и др., 2020]. Анализ газовой смеси, извлеченной при ударном разрушении образца, выполнялся на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ II MS/Focus GC. Разделение пробы на компоненты осуществлялось в газовом хроматографе на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND при следующих условиях: смесь без деления вводится через 6-портовый 2-позиционный термостатируемый (180 °С) кран (Valco, USA) в аналитическую колонку, скорость постоянного потока He с вакуумной компенсацией составляет 1.7 мл·мин⁻¹, температура GC/MS соединительной линии — 300 °С; колонка выдерживается 2 мин при температуре 70 °С, затем нагревается со скоростью 25 °С·мин⁻¹ до температуры 150 °С, а далее — со скоростью 5 °С·мин⁻¹ до 290 °С и удерживается при этой температуре 60 мин. Процедура подготовки образца к анализу исключает его контакт с какими-либо растворителями и иными возможными загрязнителями. Ввод газовой смеси, извлеченной из образца при его ударном разрушении, осуществляется в онлайн-режиме в токе гелия без концентрирования, включая криофокусировку. Образец для анализа не подвергается пиролизу, а прогревается только для перевода сорбированной на поверхности образца и, возможно, структурной воды, содержащейся в образце, в газовую фазу. Поэтому анализируется газовая смесь фактически *in situ*. Предлагаемая методика не имеет аналогов, прошла апробацию в течение последних трех лет на более чем 2000 образцах различных минералов и горных пород, пригодна для обнаружения следовых содержаний индивидуальных летучих компонентов уже от десятков фемтограмм [Sobolev et al., 2019a, 2019b; Tomilenko et al., 2022; Sonin et al., 2022]. Данная работа представляет собой первый опыт ее использования для получения сведений о составе включений, законсервированных в высоководных кристаллогидратах.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные изменения вторичных минералов при высушивании (нагреве). Полученные рентгенограммы свидетельствовали о полной сохранности структуры антлерита при высушивании (рис. 2).

Высушивание копияпита ведет к частичной потере воды и его преимущественной трансформации в кокимбит. Соотношение копияпита и кокимбита в пробе до нагревания составляло примерно 70 к

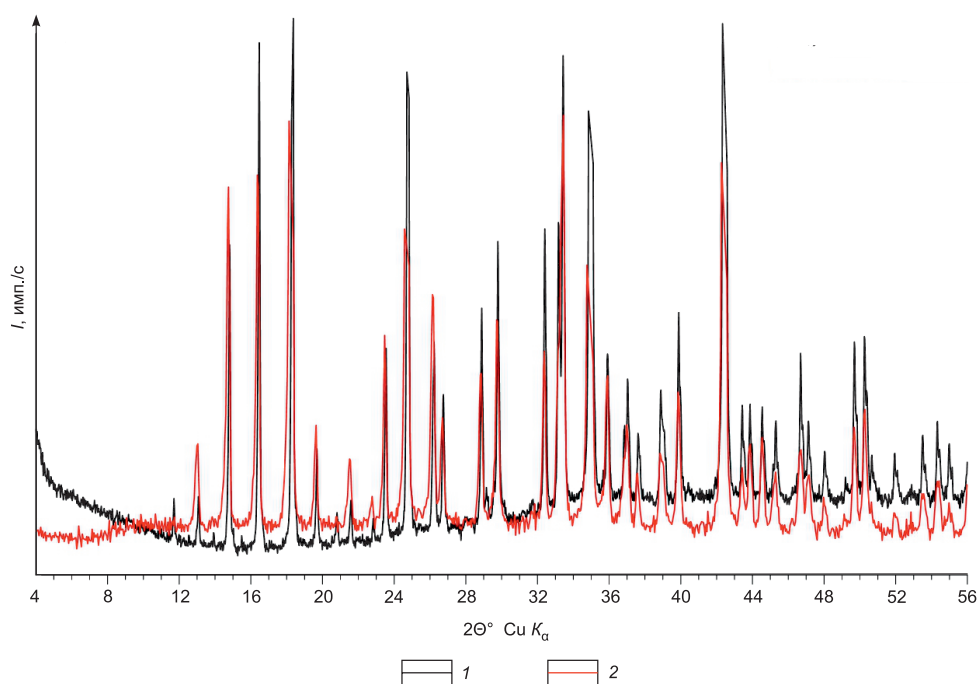


Рис. 2. Рентгенограмма образца антлерита. Обр. БО-1.

Здесь и далее: 1 — до нагревания, 2 — после нагревания.

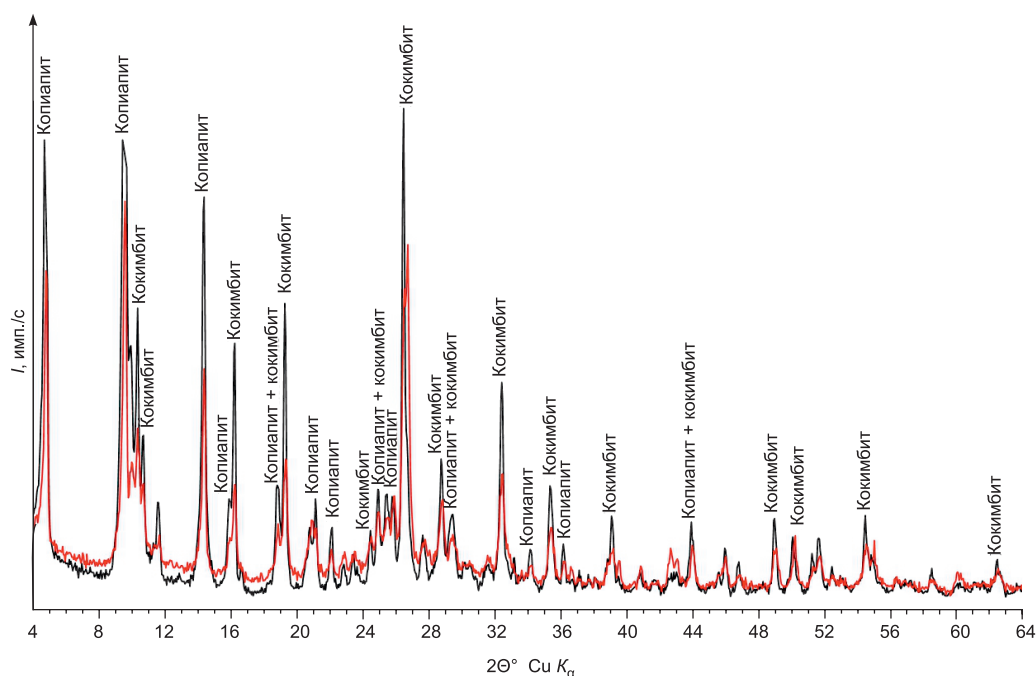


Рис. 3. Рентгенограмма образца смеси железистых сульфатов. Обр. Пир-1.

30 %. После высушивания копияпита его доля в пробе уменьшается примерно до 30 %, а кокимбита увеличивается до 70 % (рис. 3). Из этого можно заключить, что образец частично сохранил свою структуру, хотя пополнился минералом кокимбитом, содержащим только Fe(III).

Эритрин, так же как и антлерит, не претерпел изменений после высушивания (рис. 4).

Образец ХАТ-2 (пикрофармаколит — $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11(\text{H}_2\text{O})$) претерпел существенные изменения при нагревании (рис. 5). Потеря воды привела к изменению структуры и его трансформации в иртермит $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

Состав включений. Методом ГХ-МС был диагностирован широкий ряд ОС во включениях вторичных минералов, отражающий состав среды, в которой они были захвачены (отн. %, без учета

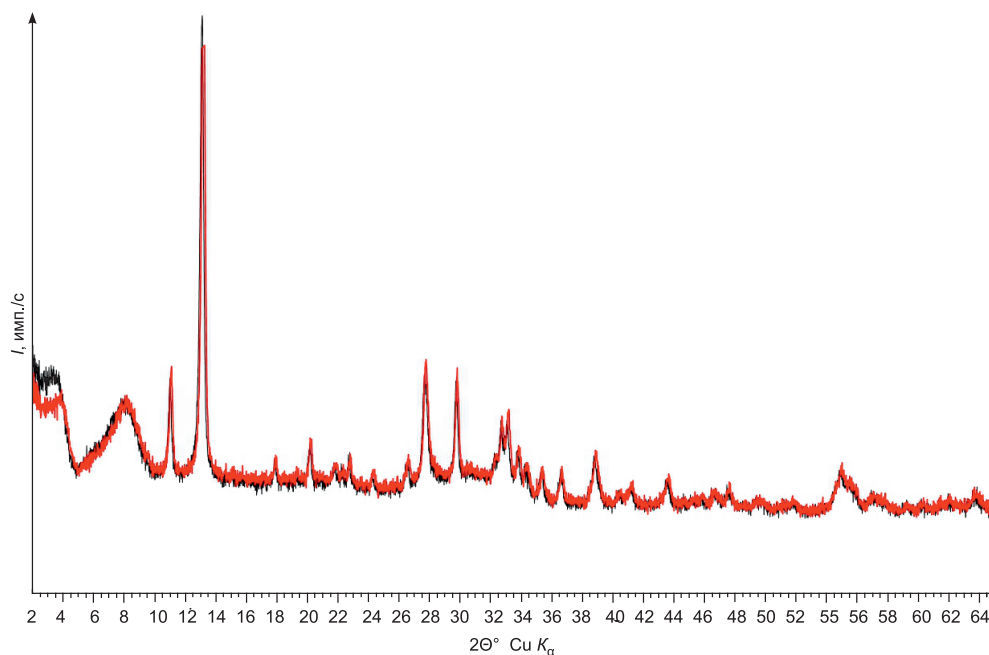


Рис. 4. Рентгенограмма образца эритрина. Обр. ХАТ-1.

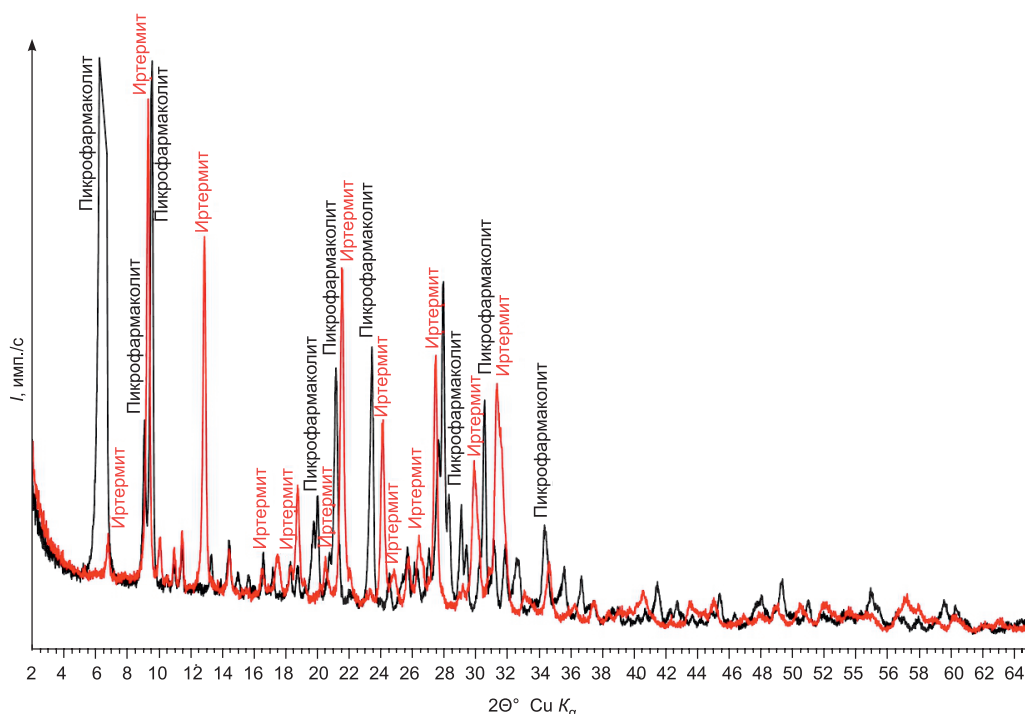


Рис. 5. Рентгенограмма образца пикрофармаколита и продуктов его прогрева. Обр. ХАТ-2.

S-содержащих газов): во включениях в антлерите — 3.8; копиапите — 0.86; эритрине — 6.7; пикрофармаколите — 1.2 (рис. 6, 7). Следует отметить, что основным компонентом во включениях во всех минералах является вода (табл. 1). Наименьшее ее количество определено во включениях, законсервированных гидроксидсодержащим минералом — антлеритом $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ — 29 %. Во включениях в минералах-кристаллогидратах количество воды составляло 89—95 %. Необходимо понимать, что это количество воды сложено из водной фазы включений и из воды, отделяющейся при нагревании препаратов. Очевидно, что доля воды, извлеченной непосредственно из включений копиапита, эритрина и пикрофармаколита, должна быть существенно ниже. Но, к сожалению, точно ее оценить невозможно.

Углеводороды. В составе идентифицированных ОС присутствуют алифатические (*n*-алканы, олефины) и ароматические углеводороды; O-содержащие ОС (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты); N-содержащие ОС (аммоний, ацетонитрил, бензолэтанол, 3-нитроацетат, формамид) (табл. 2). Вероятнее всего, перечисленные органические соединения являются продуктами микробиальной ферментативной переработки биополимеров живого вещества (липидов, белков, углеводов), которые, в свою очередь, являются структурными компонентами как перерабатываемой биомассы (остатки растительности, микроводоросли и т.п.), так и самих редуцентов (бактерии и грибы).

Обнаружение такого обширного списка унаследованных от отмершего живого вещества органических соединений во включениях ставит проблему поиска их источника и механизмов образования. Продуцирование углеводов цианобактериями известно давно и широко обсуждается. В обзоре [Jiménez-Díaz et al., 2017] дается ссылка на исследования, проведенные в 1960—1970-х гг. [Han et al., 1968, 1969], где показано, что цианобактерии продуцируют углеводороды до C_{19} , причем гептадекан является преобладающим *n*-алканом для большинства видов цианобактерий. В статье [Klähn et al., 2014] проанализированы пути биосинтеза цианобактериальных алканов: жирные ацил-АПБ из четных атомов углерода превращаются в жирные альдегиды под действием жирной ацил-АПБ-редуктазы (fatty ACP reductase, FAR). Ацилпереносящие белки — небольшие водорастворимые белки, важный компонент в биосинтезе жирных кислот и поликетидов, связывающие растущую углеродную цепь через свою простетическую группу — остаток 4'-фосфопантетеина.

Таблица 1. Содержание углекислого газа и воды в ГЖВ минералов, отн. %

Компонент	Антлерит	Копиапит	Эритрин	Пикрофармаколит
Диоксид углерода	8.209	2.613	4.041	2.053
Вода	29.450	94.430	89.166	95.643

Таблица 2.

Относительная доля углеводородов в составе ГЖВ

Компонент	Формула	Отн. %
Антлерит		
<i>Парафины</i>		
<i>n</i> -гексан	C_6H_{14}	0.014
<i>n</i> -гептан	C_7H_{16}	0.030
<i>n</i> -октан	C_8H_{18}	0.100
<i>n</i> -нонан	C_9H_{20}	0.059
<i>n</i> -декан	$C_{10}H_{22}$	0.034
<i>Олефины</i>		
3-метил-1-пентен	C_6H_{12}	0.018
<i>Арены</i>		
Бензол	C_6H_6	0.024
Толуол	C_7H_8	0.048
Копиапит		
<i>Парафины</i>		
<i>n</i> -гептадекан	$C_{17}H_{36}$	0.022
<i>n</i> -октадекан	$C_{18}H_{38}$	0.030
<i>Олефины</i>		
3-этил-3-гексен	C_8H_{16}	0.010
(Е)-4-октен	C_8H_{16}	0.012
(Е)-3-октен	C_8H_{16}	0.014
(Е)-2-октен	C_8H_{16}	0.012
<i>Арены</i>		
<i>n</i> -ксилол	C_8H_{10}	0.010
1-этил-3-метилбензол	C_9H_{12}	0.012
Эритрин		
<i>Парафины</i>		
<i>n</i> -ундекан	$C_{11}H_{24}$	0.109
<i>n</i> -додекан	$C_{12}H_{26}$	0.236
<i>n</i> -тридекан	$C_{13}H_{28}$	0.165
<i>n</i> -пентадекан	$C_{15}H_{32}$	0.549
<i>n</i> -гексадекан	$C_{16}H_{34}$	0.148
<i>Олефины</i>		
1-додецен	$C_{12}H_{24}$	0.146
<i>Арены</i>		
толуол	C_7H_8	0.173
этилбензол	C_8H_{10}	0.128
<i>n</i> -ксилол	C_8H_{10}	0.189
Пикрофармаколит		
<i>Олефины</i>		
2-метил-1-пропен	C_4H_8	0.035
1-бутен	C_4H_8	0.048

Установлено, что в аэробных условиях многие бактерии и грибы продуцируют C_2 — C_4 алканы (включая этан, этилен и ацетилен). В статье [Fukuda et al., 1984] впервые описано, что пропан продуцирует *Brevibacterium ammoniagenes*, пропилен — грибы-аскомицеты *Gliocladium roseum* и *Schizosaccharomyces octosporus*, изобутен — базидиальные дрожжи *Rhodotorula minuta*.

Во включениях изученных нами вторичных сульфатов и арсенатов присутствовал специфический, неповторяющийся набор УВ. *n*-алканы были определены во включениях в антлерите (C_6H_{14} — $C_{10}H_{22}$), копиапите ($C_{17}H_{36}$ — $C_{18}H_{38}$), эритрине ($C_{11}H_{24}$ — $C_{16}H_{34}$), тогда как в пикрофармаколите они отсутствовали. Олефины также представлены разным набором соединений: в антлерите — 3-метил-1-

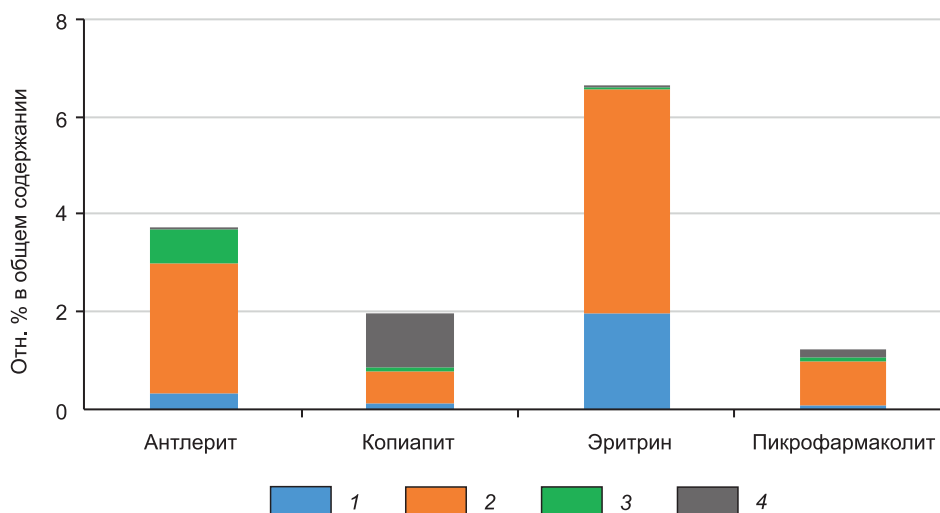


Рис. 6. Процентная доля газовых компонентов во включениях вторичных минералов.

1 — углеводороды, 2 — содержание ОС, 3 — N-содержащие соединения (кроме N_2), 4 — S-содержащие газы.

пентеном (C_6H_{12}); в копиапите — 3-этил-3-гексеном—(Е)-2-октеном (C_8H_{16}); в эритрине — 1-додеценом ($C_{12}H_{24}$), в пикрофармаколите — 2-метил-1-пропеном и 1-бутеном (C_4H_8). Ароматические УВ определены в антлерите (бензол и толуол), копиапите (*n*-ксилол, 1-этил-3-метилбензол), эритрине (толуол, этилбензол и *n*-ксилол). Такие различия в составе УВ включений для разных минералов могут быть обусловлены размером включений, заполненных флюидом (чем больше включения, тем выше молекулярный вес УВ в составе флюида). Образование УВ в условиях хвостохранилищ происходит, очевидно, за счет биотических взаимодействий, так как абиогенный (термогенный) механизм при *PT*-параметрах, отвечающих условиям земной поверхности, исключен. Широкий спектр и специфика УВ, представленных во включениях минералов, могут свидетельствовать о многообразии биохимических реакций — преобразования органических остатков различными бактериальными сообществами и грибами.

Серо-, селен- и мышьяксодержащие газы. Серосодержащие газы представлены сероуглеродом CS_2 (во всех образцах 0.004—0.074 отн. %), карбонилсульфидом COS (во всех минералах, кроме антлерита, 0.003—0.008 отн. %), сероводородом H_2S (во всех, кроме копиапита, 0.002—0.008 отн. %, табл. 3, рис. 8). Кроме того, во включениях в антлерите были диагностированы (отн. %): метилтиофены C_5H_6S (0.008), эритрине — этилтиопропанол $C_5H_{12}S$ (0.018), тиофен C_4H_4S (0.005), диметилсульфид C_2H_6S (0.002), диметилдисульфид $C_2H_6S_2$ (0.005). Таким образом, серосодержащие газы обнаружены не только в сульфатах, но и в арсенатах.

Доли этих газов низки, тем не менее считаем нужным упомянуть их как свидетельство активных взаимодействий сульфидного вещества и бактериального сообщества. Важно, что во включениях арсенатов (эритрина и пикрофармаколита) был обнаружен арсин H_3As (в эритрине — 0.008; в пикрофармаколите — 0.028 отн. %). Сравнительно низкое процентное содержание ОС во включениях пикрофармаколита, возможно, связано с сильным токсическим воздействием арсина на биоту, подавляющим жизнедеятельность и активность бактерий.

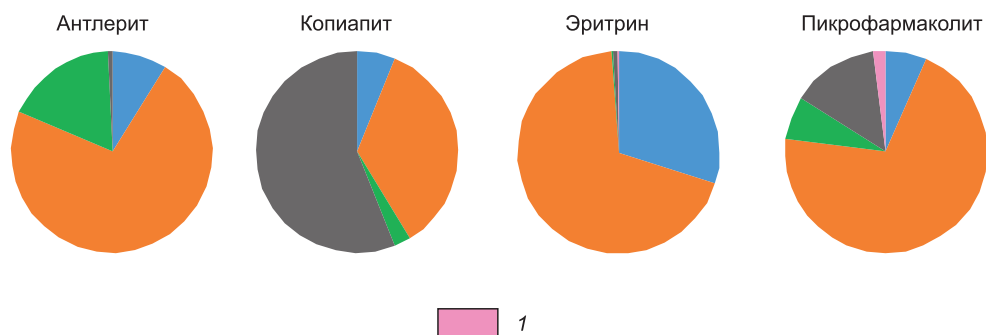


Рис. 7. Детализированные диаграммы соотношений газов во включениях, отн. %.

1 — арсин. Остальные усл. обозн. см. на рис. 6.

Таблица 3.

Содержание серо- и мышьяксодержащих газов в ГЖВ, отн. %

Компонент	Формула	Антлерит	Копиапит	Эритрин	Пикрофармаколит
Сероводород	H_2S	0.002	н.о.	0.008	0.002
Сероуглерод	CS_2	0.011	0.004	0.015	0.074
2-метилтиофен	C_5H_6S	0.005	н.о.	н.о.	н.о.
3-метилтиофен	C_5H_6S	0.003	»	»	»
Диоксид серы	SO_2	н.о.	1.083	»	0.097
Карбонилсульфид	COS	»	0.004	0.003	0.008
Диметилсульфид	C_2H_6S	»	н.о.	0.002	н.о.
Тиофен	C_4H_4S	»	»	0.005	»
2-этилпропан	$C_5H_{12}S$	»	»	0.018	»
Диметилдисульфид	$C_2H_6S_2$	»	»	0.005	»
Арсин	H_3As	»	»	0.008	0.028

Примечание. н.о. — не обнаружен.

Летучие компоненты воздуха. Результаты анализа труднолетучих форм газов, потенциально способных отделяться от вторичных арсенатов, представлены на рис. 9. Основной пик на хроматограмме идентифицирован по масс-спектру электронной ионизации как триоксид мышьяка в форме димера. В пробе также присутствует диоксид серы и молекула S_8 (на хроматограмме не показана).

Известно, что триоксид мышьяка образуется при прокаливании арсенидов металлов или мышьяк-содержащих сульфидов на воздухе и при сжигании мышьяк-содержащих углей. Пары конденсируются в дымоходах и на стенках дымовых труб в виде порошка, который обычно называют «белым мышьяком» [National..., 1977]. Исследований механизмов образования триоксида мышьяка в естественных условиях не удалось обнаружить в научной литературе.

Следует добавить, что в составе парогазовых потоков, продуцируемых веществом Урского отвала (на его поверхности собраны пробы железистых сульфатов) методом газовой хромато-масс-спектрометрии были обнаружены S- и Se-содержащие газы: сероуглерод CS_2 , диметилсульфид C_2H_6S , диметилдисульфид $C_2H_6S_2$, диметилтрисульфид $C_2H_6S_3$, ряд азот- и кислородсодержащих ОС, углеводородов и аллотропы самородной серы S_6 , S_7 , S_8 в количествах, существенно превышающих фоновые значения (табл. 4).

Альдегиды (гексаналь—деканаль) могут быть продуктами бактериальной переработки биополимеров липидов, например, восков, входящих в состав покровных тканей растительных организмов [Peters et al., 2005; Семенов, Карцев, 2009а, 2009б], а пиридин, фенол, бензойная кислота являются структурными элементами биополимеров растительных клеток [Семенов, Карцев, 2009а, 2009б]. Образование диметилдисульфида и бензилнитрила происходит при активном участии бактерий и грибов [Etschmann et al., 2002; Stefels et al., 2007]. Метилирование селена с формированием диметилселенида за счет разложения растительных остатков упоминается в статье Н.А. Голубкиной с соавторами [2017] со ссылкой на обзор [Rosenfeld, Beath, 2013].

Кроме того, на качественном уровне в составе этих отходов идентифицированы труднолетучие формы циклических селеносульфидов и гексаселенана (S_7Se , S_6Se_2 , Se_6), которые являются нестабиль-

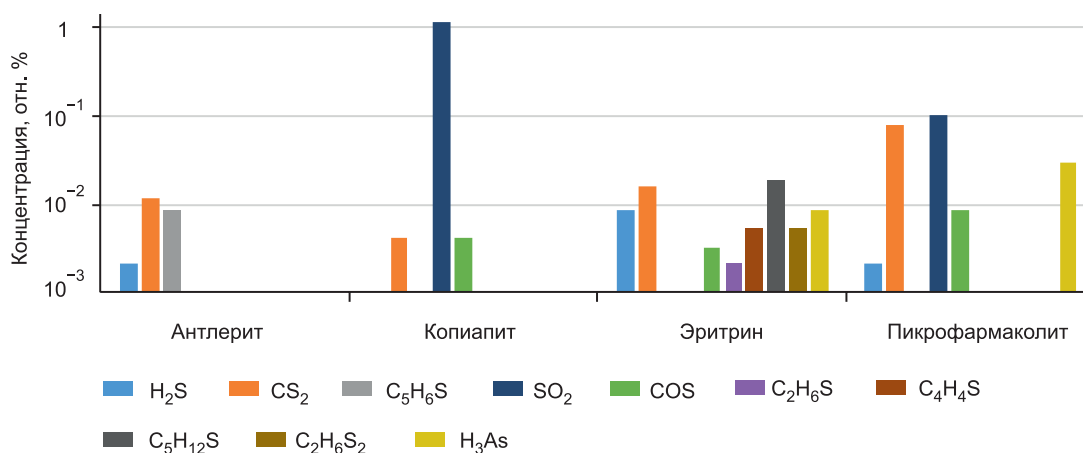


Рис. 8. Состав и относительная процентная доля серосодержащих газов в ГЖВ исследуемых образцов.

Таблица 4. Концентрация газов над Урским отвалом кварц-пиритовой сыпучки, мкг/м³

Компонент	Формула	Отвал	Фон
Сероуглерод	CS ₂	57.00	40.00
Диметилселенид	C ₂ H ₆ Se	51.75	0.00
Диметилдисульфид	C ₂ H ₆ S ₂	2.28	0.00
Диметилтрисульфид	C ₂ H ₆ S ₃	0.26	0.00
Пиридин	C ₅ H ₅ N	15.00	0.00
N,N-диметилформамид	C ₃ H ₇ NO	45.00	0.00
N,N-диметилацетомид	C ₄ H ₉ NO	4.20	0.00
N,N-диметилбензамид	C ₉ H ₁₁ NO	6.00	0.00
Фенол	C ₆ H ₅ OH	3.04	0.23
Бензонитрил	C ₇ H ₅ N	17.20	0.00
Бензилнитрил	C ₈ H ₇ N	0.38	0.00
2-пиридинкарбонитрил	C ₉ H ₆ N ₂	0.80	0.00
Бензолпропаннитрил	C ₉ H ₉ N	0.21	0.00
1,2-бензолдикарбонитрил	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O	1.02	0.00
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	0.07	0.00
Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	0.47	0.36
Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	0.84	0.25
Гексаналь	C ₆ H ₁₂ O	3.20	0.80
Октаналь	C ₈ H ₁₆ O	3.16	1.02
Нонаналь	C ₉ H ₁₈ O	9.80	1.14
Деканаль	C ₁₀ H ₂₀ O	3.97	0.99
3-метилбутановая кислота	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.12	0.24
Пентановая кислота	C ₅ H ₁₀ O ₂	1.04	0.08
Бензойная кислота	C ₇ H ₅₆ O ₂	2.74	0.13
Самородная сера	S ₆ , S ₇ , S ₈	1.60	0.00

ными, подвержены трансформации в аналитическом тракте и представляют сложный объект для анализа с применением метода ГХ-МС.

Из этих результатов следует, что парогазовые компоненты из межпорового флюида выходят на поверхность в значительных количествах, образуя аномалии по многим веществам.

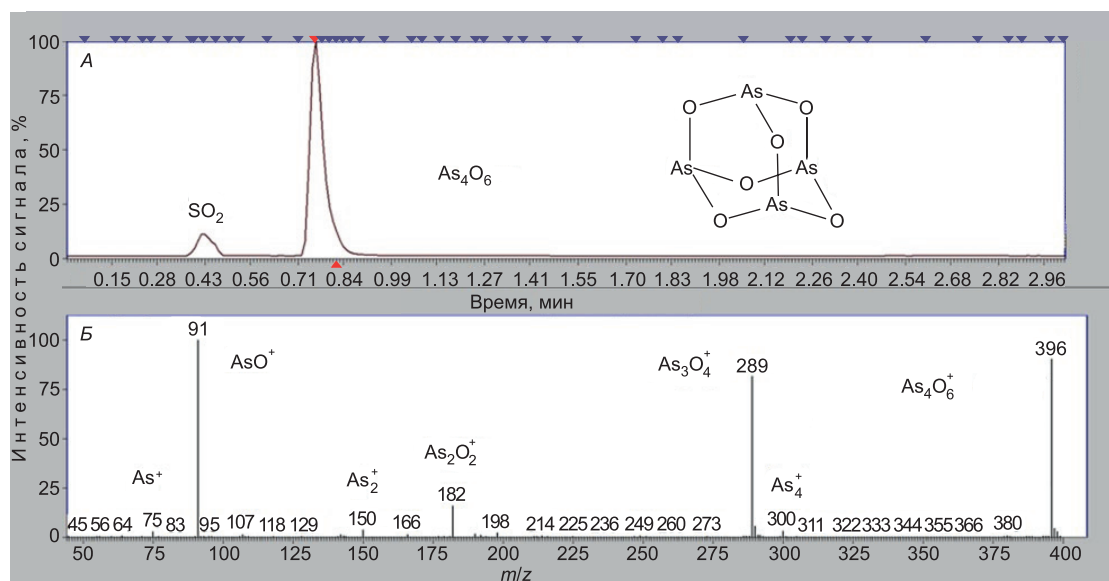


Рис. 9. Результаты анализа частиц породы методом ГХ-МС с прямой флэш-термодесорбцией.

А — хроматограмма по полному току; Б — масс-спектр, соответствующий основному пику со временем выхода 0.8 мин.

Наконец, следует обсудить вопрос о механизмах взаимодействия вода—органическое вещество—поверхность минерала. На наш взгляд, из недавних обзоров наиболее обстоятельной является работа [Kleber et al., 2021]. Изложенная авторами концепция сводится к тому, что минералы защищают органическое вещество от разложения в окружающей среде. Происходят разнообразные взаимодействия, при этом минералы адсорбируют органические соединения на поверхности и/или участвуют как катализаторы органических реакций. Минералы могут служить окислительно-восстановительными партнерами ОС посредством прямого переноса электронов или путем образования активных форм кислорода, которые затем окисляют ОС. Образования вторичных фаз создают уникальные микросайты-матрицы, в которых обитают разнообразные микробные сообщества, присутствуют газ и раствор. Адсорбция ОС на границе минерал—вода происходит с большой скоростью, а для многих органических соединений достигается за время, не превышающее суток. Так появляются в техногенных системах разнообразные УВ, фиксируемые во включениях в минералах.

ВЫВОДЫ

Исследование состава газовой-жидких включений во вторичных минералах проведено на примере характерных новообразованных фаз, собранных на Урском отвале отходов переработки колчеданно-полиметаллических руд из зоны окисления (смесь водных сульфатов железа копиапита и кокимбита), Беловском отвале клинкеров пирометаллургического извлечения цинка из сфалеритового концентрата (антлерит), карт захоронений отходов гидрометаллургического передела арсенидных руд Хову-Аксинского месторождения (эритрин, пикрофармаколит).

В составе газовой-жидких включений во вторичных сульфатах и арсенатах присутствует широкий круг компонентов. Основной компонент во включениях в антлерите — азот, во включениях в копиапите — вода, составляющая 94 %, в то время как во включениях в антлерите процентная доля воды — 29 %. В случае копиапита большая доля воды обусловлена отделением молекул кристаллогидратной воды при его частичной трансформации в кокимбит. Следующими по распространенности газами являются диоксид углерода и азот. При этом на Урском отвале в составе флюида заметная доля принадлежит диоксиду серы.

Обнаружены разнообразные органические соединения: *n*-алканы, арены, олефины, альдегиды, карбоновые кислоты, составляющие небольшую, но заметную долю в общем составе флюида. Их присутствие свидетельствует о функционировании в материале отходов микробиологического сообщества, продуцирующего углеводороды, и его активном участии в формировании состава межпоровой среды.

Присутствие в составе газовых включений, наряду с углеводородами, S-, O-, N- и Se-содержащих органических соединений, которые наследуются от биополимеров живого вещества, указывает на сложный характер процессов в техногенных телах, в которых минеральные превращения и неорганические реакции идут в тесной взаимосвязи с биотическими взаимодействиями. Первые данные, полученные на этом пути, ставят проблему детального исследования включений в сульфатах, формирующихся на/в техногенных телах разного геохимического состава, кислотности и степени окисленности, а также определения таксономического разнообразия штаммов грибов и бактерий, способных продуцировать те или иные вещества.

В совокупности можно утверждать, что в данной работе впервые предложен набор прецизионных методов исследования, позволяющих диагностировать компонентный состав включений во вторичных минералах, образующихся в условиях техногенного гипергенеза. Он применялся для получения сведений о составе ГЖВ на хвостохранилищах разного типа и показал свою эффективность. Интерпретация механизмов формирования специфичных составов ГЖВ, в том числе обнаружение неповторяющегося набора УВ в разных минералах, позволяет выделить новый объект изучения геохимии техногенеза — поровая среда техногенных тел насыпного типа. Это гетерогенная система «раствор + газ», которая функционирует в поровом пространстве техногенных тел, активно взаимодействуя с твердым веществом и мигрируя при сезонных температурах окружающей среды, с образованием контрастных аномалий на прилегающих к хранилищам и удаленных территориях.

Работа выполнена в рамках проектов ИНГГ СО РАН № 0266-2022-0028 и ИГМ СО РАН № 122041400243-9.

ЛИТЕРАТУРА

Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон на Камчатке // Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 4, с. 953—956.

Бескровный Н.С., Главатских С.Ф., Лебедев Б.А., Набоко С.И., Чеглецова Е.А. Металлы и нефть в гидротермальных растворах кальдеры Узон // Современные металлообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, ИВ СО АН СССР, 1970, с. 21—22.

Бескровный Н.С., Набоко С.И., Главатских С.Ф., Ермакова В.И., Лебедев Б.А., Талиев С.Д. О нефтеносности гидротермальных систем, связанных с вулканизмом // Геология и геофизика, 1971 (2), с. 3—14.

Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Еделева А.В., Саева О.П., Грахова С.П., Карин Ю.Г. Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область // Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, 2021, т. 332, № 2, с. 26—35, doi: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-201-203.

Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко М.О., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский край, Россия) по данным беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (11), с. 1535—1560, doi: 10.15372/GiG2020145.

Голубкина Н.А., Полубояринов П.А., Синдирева А.В. Селен в продуктах растительного происхождения // Вопросы питания, 2017, т. 86, № 2, с. 63—69, doi: 10.24411/0042-8833-2017-00034.

Калинко М.К. Генезис микронепфтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка) // Преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов. М., 1975, с. 50—58 (Тр. ВНИГНИ, вып. 175).

Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) — уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (8), с. 986—990.

Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах Дальнего Востока разных типов и обстановки // Изв. Том. политех. ун-та, 2018, т. 329, № 11, с. 6—16.

Потурай В.А. Органическое вещество в полуостровных и континентальных гидротермальных системах Дальнего Востока: Автореф. дис.... к.г.-м.н. Биробиджан, 2019, 19 с.

Потурай В.А., Компаниченко В.Н. Состав и распределение предельных углеводородов в термальных водах и пароводяной смеси Мутновского геотермального района и кальдеры Узон (Камчатка) // Геохимия, 2019, т. 64, № 1, с. 79—88.

Сафонов А.В., Захарова Е.В., Назина Т.Н., Позизов А.В., Зубков А.А. Российский опыт микробиологических исследований подземных вод в зоне глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы, 2018, № 3 (4), с. 39—49.

Семенов А.А., Карцев В.Г. Основы химии природных соединений. Т. 1. М., МБФНП, 2009а, 624 с.

Семенов А.А., Карцев В.Г. Основы химии природных соединений. Т. 2. М., МБФНП, 2009б, 424 с.

Толстых Н.Д., Бортников Н.С., Шаповалова М.О., Шапаренко Е.О. Роль органических соединений в образовании эпitherмальных золото-серебряных месторождений Камчатки, Россия // ДАН, 2022, т. 507, № 2, с. 171—178.

Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.B. Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka // Org. Geochem., 1998, v. 29 (1—3), p. 421—428.

Bortnikova S., Abrosimova N., Yurkevich N., Zvereva V., Devyatova A., Gaskova O., Saeva O., Korneeva T., Shuvaeva O., Pal'chik N., Chernukhin V., Reutsky A. Gas transfer of metals during the destruction of efflorescent sulfates from the Belovo plant sulfide slag, Russia // Minerals, 2019, v. 9 (6), Article 344, doi: 10.3390/min9060344.

Bortnikova S.B., Devyatova A.Yu., Yurkevich N.V., Grakhova S.P., Ogudov A.S., Zubtsovskaya N.A., Edelev A.V., Volynkin S.S. Gas anomalies in the air above the sulfide tailings and adjacent soils in Komsomolsk settlement (Kemerovo Region, Russia) // Water Air Soil Pollut., 2021a, v. 232, Article 412, doi: 10.1007/s11270-021-05290-1.

Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Gaskova O.L., Devyatova A.Yu., Novikova I.I., Volynkin S.S., Mytsik A.V., Podolinnaya V.A. Element transfer by a vapor-gas stream from sulfide mine tailings: from field and laboratory evidence to thermodynamic modeling // Environ. Sci. Pollut. Res., 2021b, v. 28, p. 14927—14942, doi: 10.1007/s11356-020-11529-x.

Etschmann M.M.W., Bluemke W., Sell D., Schrader J. Biotechnological production of 2-phenylethanol // Appl. Microbiol. Biotechnol., 2002, v. 59, p. 1—8, doi: 10.1007/s00253-002-0992-x.

Fiebig J., Stefánsson A., Ricci A., Tassi F., Viveiros F., Silva C., Lopez T.M., Schreiber C., Hofmann S., Mountain B.W. Abiogenesis not required to explain the origin of volcanic-hydrothermal hydrocarbons // Geochem. Perspect. Lett., 2019, v. 11, p. 23—27, doi: 10.7185/geochemlet.1920.

Fukuda H., Fujii T., Ogawa T. Microbial production of C₃- and C₄-hydrocarbons under aerobic conditions // Agric. Biol. Chem., 1984, v. 48 (6), p. 1679—1682.

Han J., McCarthy E.D., Calvin M., Benn M.H. Hydrocarbon constituents of the blue-green algae *Nostoc muscorum*, *Anacystis nidulans*, *Phormidium luridum* and *Chlorogloea fritschii* // J. Chem. Soc., 1968, v. 40, p. 2785—2791, doi: 10.1039/J39680002785.

Han J., Chan H.W., Calvin M. Biosynthesis of alkanes in *Nostoc muscorum* // J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5156—5159.

Jiménez-Díaz L., Caballero A., Pérez-Hernández N., Segura A. Microbial alkane production for jet fuel industry: motivation, state of the art and perspectives // Microb. Biotechnol., 2017, v. 10, p. 103—124.

Klähn S., Baumgartner D., Pfreundt U., Voigt K., Schön V., Steglich C., Hess W.R. Alkane biosynthesis genes in cyanobacteria and their transcriptional organization // Front. Bioeng. Biotechnol., 2014, v. 2, p. 24.

Kleber M., Bourg I.C., Coward E.K., Hansel C.M., Myneni S.C.B., Nunan N. Dynamic interactions at the mineral–organic matter interface // Nat. Rev. Earth Environ., 2021, v. 2, p. 402—421.

Makas A.L., Troshkov M.L. Field gas chromatography — mass spectrometry for fast analysis // J. Chromatogr. B, 2004, v. 800 (1—2), p. 55—61.

Migdisov A.A., Guo X., Xu H., Williams-Jones A.E., Sun C.J., Vasyukova O., Sugiyama I., Fuchs S., Pearce K., Roback R. Hydrocarbons as ore fluids // Geochem. Perspect. Lett., 2017, v. 5, p. 47—52.

National Research Council. Arsenic: medical and biological effects of environmental pollutants. Washington, D.C., National Academies Press, 1977, doi: 10.17226/9003.

Nordstrom D.K., Blowes D.W., Ptacek C.J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update // Appl. Geochem., 2015, v. 57, p. 3—16.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. 2nd ed. New York, Cambridge University Press, 2005, v. 1, 2, 1132 p.

Plugge C.M., Zhang W., Scholten J.C.M., Stams A.J.M. Metabolic flexibility of sulfate-reducing bacteria // Front. Microbiol., 2011, v. 2, Article 81.

Rosenfeld I., Beath O.A. Selenium geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition. New York, London, Academic Press, 2013, 411 p.

Safonov A.V., Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Boldyrev K.A., Shvartseva O.S., Khvashchevskaya A.A., Popova N.M. Biogeochemical modelling of uranium immobilization and aquifer remediation strategies near NCCP sludge storage facilities // Appl. Sci., 2021, v. 11 (6), Article 2875.

Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // Appl. Geochem., 2009, v. 24 (2), p. 303—309.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // Geochim. Cosmochim. Acta, 2019a, v. 266, p. 197—219.

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya pipe in Yakutia, Russia // Engineering, 2019b, v. 5 (3), p. 471—478, doi: 10.1016/j.eng.2019.03.002.

Sonin V., Tomilenko A., Zhimulev E., Bul'bak T., Chepurov A., Babich Y., Logvinova A., Timina T., Chepurov A. The composition of the fluid phase in inclusions in synthetic HPHT diamonds grown in system Fe—Ni—Ti—C // Sci. Rep., 2022, v. 12, Article 1246, doi: 10.1038/s41598-022-05153-7.

Stefels J., Steinke M., Turner S., Malin G., Belviso S. Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling // Biogeochemistry, 2007, v. 83, p. 245—275, doi: 10.1007/s10533-007-9091-5.

Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Timina T.Yu., Shaparenko E.O., Simonov V.A., Laptev Yu.V. Composition of volatiles of sulfide deposits and carbonate structures in submarine hydrothermal fields of the Mid-Atlantic Ridge // Mar. Geol., 2022, v. 444, Article 106713, doi: 10.1016/j.margeo.2021.106713.

Yurkevich N., Bortnikova S., Abrosimova N., Makas A., Olenchenko V., Yurkevich N., Edelev A., Saeva O., Shevko A. Sulfur and nitrogen gases in the vapor streams from ore cyanidation wastes at a sharply continental climate, Western Siberia, Russia // Water Air Soil Pollut., 2019, v. 230, Article 307, doi: 10.1007/s11270-019-4363-y.