

УДК 550.41

РОЛЬ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ КРИОГЕНЕЗА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. Б. Птицын¹, Т. И. Маркович², В. А. Павлюкова¹, Е. С. Эпова¹

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита

²Институт геологии ОИГГМ СО РАН, г. Новосибирск

Результаты лабораторных экспериментов по взаимодействию сульфидной руды с водным раствором при положительной и отрицательной температурах свидетельствуют, что содержащиеся в атмосфере Земли кислотообразующие компоненты (оксиды серы и азота) являются существенным фактором повышения подвижности химических элементов в коре выветривания вообще и особенно в зоне мерзлоты.

Ключевые слова: геохимия криогенеза, сульфиды, медные месторождения, зона окисления, эксперимент.

В последнее время заметно увеличилось количество публикаций, посвященных воздействию кислотных выпадений на компоненты природной среды. Причем, кроме ставших уже привычными сернокислых дождей, усиливается влияние соединений азота. Прогноз изменения содержания кислотообразующих компонентов в атмосфере Земли (Graedel et al., 1995) свидетельствует об актуальности исследований влияния добавок оксидов азота на сернокислотное выщелачивание химических элементов из различных компонентов литосферы, в том числе при отрицательной температуре. Хозяйственная деятельность человека также влияет на естественный круговорот азота в биосфере и вносит заметные изменения в биогеохимические процессы (Тютюнова, 1987; Степановских, 2003). Это обеспечивает дополнительное поступление азота в поверхностные и подземные воды.

В зоне окисления сульфидных месторождений сернокислые растворы могут возникать вследствие как кислотных дождей, так и экзотермического окисления сульфидов. Из литературы известно, что рН таких растворов может снижаться до весьма низких значений: достаточно часто – до 2, а в отдельных случаях – менее 1. В результате создаются условия для высокой подвижности тяжелых металлов и других элементов. Роль азотистых соединений как катализаторов сернокислотного выщелачивания сульфидов при положительных температурах установлена одним из авторов ранее (Маркович, 1999). Резкая интенсификация химических реакций с участием соединений азота при отрицательных температурах по сравнению с поло-

жительными показана в работах (Takenaka et al., 1992, 1996).

Условия криогенных зон окисления сульфидных месторождений благоприятствуют как образованию, так и сохранению хорошо растворимых в воде сульфатных минералов, в частности кристаллогидратов (Удокан....., 2003; Юргенсон, 1996). Специфика криоминералообразования в условиях зон окисления изучена пока недостаточно.

Целью данной работы было сопоставление процессов химического (сернокислотного) выветривания сульфидных руд в отсутствие и в присутствии соединений азота при положительной и отрицательной температурах. Для достижения этой цели были проведены комплексные экспериментальные исследования.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились с обогащенной сульфидной рудой Удоканского медного месторождения: Cu – 20,50%; Fe₂O₃ – 12,96%; FeO – 9,87%; S_{общ.} – 6,89%; S_{сульф.} – 0,14%; Ag – 199,33 г/т (анализ выполнен в ЛИЦИМС, г. Чита, аналитик Т. Г. Шевченко), а также с синтетическим Cu₂S. Твердая фаза в опытах была представлена фракцией -0,063 мм.

Эксперименты проводились при комнатной (293–298 К) и отрицательной (253 ± 0,5 К) температурах. Продолжительность опытов 5, 15, 30, 60 и 90 сут.

Выщелачивание руды осуществлялось в прозрачных полиэтиленовых и полипропиленовых сосудах, что позволяло визуально следить за происходящими изменениями. В экспериментах использовались сосуды разного объема в целях выяснения влияния соотношений твердой и

жидкой фаз на протекание процессов окисления. Соотношение Т : Ж при этом составляло 1 : 5 и 2,5 : 1. Масса навески руды во всех случаях составляла 5 г.

Растворы анализировались на содержание меди после полного оттаивания и фильтрования на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы «Перкин Элмер» 303 ОВ с приставкой MHS-20 в Аналитическом центре Объединенного института геологии, геофизики и минералогии СО РАН (исполнитель – инженер-химик В. Н. Ильина).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты экспериментов, усредненные по нескольким параллельным опытам, представлены в табл. 1–3.

Таблица 1. Концентрация меди (мг/л) в растворе после выщелачивания удоканской сульфидной руды в зависимости от времени опыта, Т : Ж = 1 : 5

Table 1. The copper concentration (mg/l) in the solution (post-leached Udokan sulfide ore) versus the experiment time, s : l = 1 : 5

Температура	Раствор	рН _{исх.}	Длительность опыта, сут				
			5	15	30	60	150
293К	H ₂ SO ₄ +HNO ₂	2,18	239	38	19,6	4,4	1,7
	H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	2,25	24	13,6	10,9	27	14
253К	H ₂ SO ₄ +HNO ₂	2,18	322	294	245	240	175
	H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	2,25	123	114	116	101	91

Таблица 2. Концентрация меди в растворе (мг/л) после выщелачивания удоканской сульфидной руды, Т : Ж = 1 : 5, время опыта 90 сут

Table 2. The copper concentration (mg/l) in the solution (post-leached Udokan sulfide ore) versus pH, s : l = 1 : 5, the experiment time 90 days

Температура	рН _{исх.} (p-p H ₂ SO ₄)				рН _{исх.} (p-p H ₂ SO ₄ +HNO ₂)			
	0,65	1,16	1,67	2,22	0,65	2,15	1,78	2,3
293 К	11113	3507	11	1,7	16528	2040	7,8	3,1
253 К	3260	2500	760	87	9623	3587	830	94,5

Таблица 3. Концентрация меди в растворе (мг/л) после выщелачивания синтетического Cu₂S, Т : Ж = 2,5 : 1

Table 3. The copper concentration (mg/l) in the solution after leaching synthetic Cu₂S, s : l = 1 : 5

Раствор	рН _{исх.}	Длительность опыта, сут				
		1	5	15	30	150
H ₂ SO ₄	1,36	<u>139,3</u>	<u>102,4</u>	<u>51,5</u>	<u>82,5</u>	<u>14,2</u>
		804,6	50,3	54,7	40,4	23,3
H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	1,92	<u>102,4</u>	<u>46,7</u>	<u>26,7</u>	<u>34,8</u>	<u>7,2</u>
		219,1	58,9	17,4	40,5	12,4
H ₂ SO ₄ +HNO ₂	1,05	<u>99,1</u>	<u>26,2</u>	<u>29,5</u>	<u>19,7</u>	<u>10,4</u>
		385,1	44,8	42,5	36,3	28,1

Примечание. В числителе – для температуры 293 К, в знаменателе – 253 К.

Анализ полученного экспериментального материала позволяет сделать следующие выводы.

Сернокислотное выщелачивание сульфидных руд при отрицательной температуре протекает

не менее, а подчас даже более интенсивно, чем при нормальных условиях, что подтверждает выводы, сделанные нами ранее (Птицын, 1992).

Добавление к сернокислому раствору азотистой кислоты в ряде случаев существенно интенсифицирует процесс выщелачивания сульфидных руд. В других же случаях этот эффект отсутствует. Благоприятному влиянию HNO₂ на процесс сернокислотного выщелачивания сульфидных руд способствуют отрицательные температуры. Определенное влияние оказывает также соотношение Т : Ж. Этот вопрос требует дальнейшего исследования на большем количестве объектов и в более широком диапазоне условий.

Следует обратить внимание на сложную динамику развития процесса во времени, которая

пока не получила объяснения. Систематически наблюдаемое в различных опытах уменьшение концентрации меди в растворе со временем при выщелачивании природных руд свидетельствует о наличии некоторых параллельных процес-

сов, приводящих, например, к нейтрализации кислых растворов и, соответственно, к выпадению меди из раствора. В принципе причиной выпадения меди может быть и уменьшение окислительного потенциала вследствие побочных реакций.

При взаимодействии сернокислого раствора с сульфидными рудами при отрицательных температурах образуются растворы с весьма высокими концентрациями тяжелых металлов (в нашем случае – меди). Это свидетельствует о возможности существенного перераспределения меди (и других элементов) в криогенной зоне окисления, что важно не только для понимания фундаментальных вопросов геохимии криогенеза, но и в прикладном плане – при производстве поисково-разведочных работ в зоне многолетней мерзлоты.

Полученные экспериментальные данные авторами неоднократно перепроверены. В частности, значительная часть опытов проводилась параллельно в Институте геологии ОИГГМ СО РАН (г. Новосибирск) и в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита).

Изложенное свидетельствует о том, что содержащиеся в атмосфере Земли кислотообразующие компоненты, прежде всего оксиды серы и азота, являются существенным фактором повышения подвижности химических элементов в коре выветривания вообще и зоне мерзлоты в особенности. Очевидно, что атмосфера, подвергаясь активной антропогенной трансформации, содержит и другие вещества, способные повлиять на геохимические процессы в литосфере, а также на устойчивость различных зда-

ний и сооружений. Исследование этих вопросов представляется весьма актуальным, особенно с учетом глобальных изменений природной среды и климата.

ЛИТЕРАТУРА

Маркович Т. И. Процессы гидрохимического окисления сульфидов тяжелых металлов с участием азотистой кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 1999. – 24 с.

Птицын А. Б. Геохимические основы геотехнологии металлов в условиях мерзлоты. – Новосибирск: Наука, СО, 1992. – 120 с.

Степановских А. С. Прикладная экология: охрана окружающей среды: учеб. для вузов. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2003. – 751 с.

Тютюнова Ф. И. Гидрогеохимия техногенеза. – М.: Наука, 1987. – 335 с.

Юргенсон Г. А. Особенности формирования зоны окисления в условиях многолетнемерзлых пород // Проблемы рудообразования, поисков и оценки минерального сырья. – Новосибирск: Наука, 1996. – С. 52–57.

Удокан: геология, рудогенез, условия освоения / А. Б. Птицын, Л. В. Замана, Г. А. Юргенсон и др. – Новосибирск: Наука, 2003. – 162 с.

Graedel T. E., Benkovitz C. M., Keene W. L. et al. Global emission inventories of acid-related compounds // *Water, Air, Soil Pollut.* – 1995. – Vol. 85. – P. 25–36.

Takenaka N., Ueda A., Daimon T. et al. Acceleration mechanism of chemical reaction by freezing: The reaction of nitrous acid with dissolved oxygen // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, No 32. – P. 13874–13884.

Takenaka N., Ueda A., Maeda Y. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution // *Nature.* – 1992. – Vol. 358. – P. 736–738.

Поступила в редакцию 14.02.2005 г.

THE PART OF RAINFALL AT CRYOGENIC PROCESSES IN TO OXIDATION ZONES OF SULFIDE DEPOSITS

A. B. Ptitsyn, T. I. Markovich, V. A. Pavlyukova, E. S. Epova

The results of laboratory experiments on sulfide ore – water solutions interaction at temperature higher and below 0°C indicate that acid-forming components (sulfur and nitrogen oxides) inherent in atmosphere of Earth are essential factor for increase of chemical elements mobility at weathering crust among at permafrost.

Key words: cryogenesis geochemistry, sulfides, copper deposits, oxidation zone, experiment.