

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОЛОГИИ И КРИОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Эпова Екатерина Сергеевна

**ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ КРИОГЕННОЙ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ НА
ПРИМЕРЕ УДОКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

25.00.36 – Геоэкология (науки о Земле)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор А.Б. Птицын

Чита-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1 Геоэкологическая характеристика района Удоканского месторождения	9
1.1 Геолого-географическое описание	9
1.2 Особенности формирования криогенной зоны гипергенеза	19
1.3 Минералого-геохимическая характеристика руд и пород Удоканского месторождения меди	29
2 Экспериментальное исследование процессов окисления удоканских медных руд	46
2.1 Методика проведения экспериментов	46
2.2 Анализ экспериментальных данных	54
3 Геоэкологические проблемы отработки сульфидных месторождений, приуроченных к зоне распространения многолетнемерзлых пород	78
3.1 Геоэкологические аспекты поведения химических элементов в условиях криогенной зоны окисления	78
3.2 Возможные геоэкологические последствия разработки Удоканского месторождения	103
Заключение	113
Список использованных источников и литературы	115

Введение

Актуальность работы определяется недостаточной изученностью специфики протекания геохимических процессов в условиях криолитозоны, в том числе зоны окисления сульфидных месторождений. Данных по геохимии элементов в условиях многолетнемерзлых пород, которые составляют более 60% территории России, на сегодняшний день явно не достаточно.

Одним из приоритетов современного общества должно быть сохранение благоприятной экологической обстановки. Однако техногенно-преобразованные системы, как правило, характеризуются избыточным содержанием токсичных элементов, в том числе, тяжелых металлов. Поэтому одним из важнейших аспектов проблемы сохранения окружающей среды, является изучение подвижности тяжелых металлов в условиях природно-техногенного ландшафта.

В связи с планируемой разработкой Удоканского месторождения исследование геохимических особенностей поведения элементов в условиях криолитозоны приобретает важное значение в прогнозе геоэкологических последствий. Освоение месторождения, с формированием сульфидсодержащих массивов вскрышных пород и забалансовых руд приведёт к интенсификации процессов окисления, как за счет доступа поверхностных вод и свободного кислорода, так и в результате значительного увеличения химически активной поверхности, поскольку горнопромышленные отвалы часто состоят из высокодисперсного рудного материала. Широкое распространение процессов окисления сульфидов способствует изменению уровня кислотности природных вод, что, в свою очередь, активизирует подвижность меди и других тяжелых металлов.

Региональная специфика северного Забайкалья, в свою очередь, определяет необходимость изучения подвижности рудных и сопутствующих элементов в условиях многолетнемерзлых пород. Таким образом, предстоящая (как предполагается, карьерная) разработка Удоканского месторождения не только значительно преобразует ландшафт местности, но и как следствие,

повлечет за собой изменение химического состава почв, поверхностных и подземных природных вод, растительности.

Экспериментальное изучение окислительного выщелачивания сульфидных и окисленных медных руд в условиях отрицательных температур позволяет смоделировать протекание гипергенных процессов в условиях многолетнемерзлых пород, а также выявить наиболее значимые их факторы.

Целью данной работы является определение подвижности химических элементов в условиях криогенной зоны окисления Удокана и прогноз геоэкологических последствий предстоящего освоения месторождения.

Основные задачи исследования:

1. Изучить влияние температурного режима, кислотности раствора, и прочих факторов на интенсивность протекания процессов окисления.
2. Выявить основные компоненты состава кислых рудничных вод при освоении месторождения.
3. Получить сравнительные данные по подвижности химических элементов удоканских пород и руд.
4. Дать геоэкологическую интерпретацию полученных данных.
5. Предложить возможные пути снижения негативного воздействия сернокислого рудничного дренажа на окружающую среду.

Объектом данного исследования являются сульфидные и окисленные руды Удоканского месторождения.

Предметом изучения являются криогеохимические процессы как геоэкологический фактор зоны гипергенеза.

Фактический материал и методы исследований:

В основу данной работы положены материалы, отобранные автором и коллегами, общепринятыми методами, во время полевых сезонов 1982 и 2010 годов на территории участка Западный и Наминга Удоканского месторождения меди (пробы руд, пород, воды, растений). Отобранные образцы руд делились, в соответствии с выделенными технологическими сортами руды на сульфидные

(с содержанием окисленных минералов 0 – 30 %) и окисленные (70 – 100 %) (Месторождения Забайкалья, 1995).

Протекание процессов окисления руд Удоканского месторождения исследовалось методом экспериментального моделирования.

В процессе работы по теме диссертации использовались следующие аналитические методы:

- потенциометрические;
- титрометрические;
- атомно-адсорбционная спектрофотометрия и масс-спектрометрия;
- минералогический анализ.

Основа работы. В основу диссертации положены результаты полевых и экспериментальных исследований, проведенных автором в период с 2001 по 2013 год, в лаборатории геохимии и рудогенеза ИПРЭК СО РАН (г. Чита) и лаборатории экогеологии ОИГГМ СО РАН (г. Новосибирск). За время работы было проведено 456 экспериментов, отобрано и подготовлено 100 проб руды.

Основные защищаемые положения:

1. Экспериментально показано, что в сернокислых растворах в условиях низких температур подвижность таких элементов как Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr выше, а Ca, Be, Mn, Y, Cr, Co, Ni, Sr, K, Na ниже, чем при высоких температурах.

2. Главным фактором криогенного окислительного выщелачивания руд является объем незамерзающего раствора, зависящий от исходной кислотности и температуры.

3. Методами экспериментального моделирования оценены возможные геоэкологические последствия отработки Удоканского медного месторождения: активный вынос Cu, Pb, Be, Ag, Cd, Al и ряда других потенциально опасных элементов в составе кислых рудничных вод.

Достоверность научных положений обусловлена представительным объёмом проведенных экспериментов, использованием современных

аналитических методов и обработкой результатов методами математической статистики.

Новизна результатов исследований состоит в том, что впервые экспериментально доказано существенное возрастание подвижности ряда химических элементов (Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr) в условиях криогенной зоны окисления Удоканского месторождения, а также сокращение объемов извлечения таких элементов, как Ca, Be, Mn, Y, Cr, Co, Ni, Sr, K, Na; установлено влияние на процесс криогенного выщелачивания руд Удоканского месторождения объема незамерзающей жидкой фазы определяемой исходной кислотностью растворов; на основании данных экспериментального моделирования дан предварительный прогноз геохимического преобразования территории в результате разработки Удоканского месторождения.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные экспериментальные данные могут быть использованы в криогеотехнологических методах добычи, при разработке новых геохимических методов поиска месторождений полезных ископаемых в криолитозоне, при оценке и прогнозировании масштабов загрязнения окружающей среды подвижными формами тяжелых металлов в результате разработки Удоканского месторождения и его аналогов.

Личный вклад автора. По теме исследования лично автором было проведено 216 экспериментов, в процессе постановки которых была усовершенствована методика; сернокислые растворы после выщелачивания были проанализированы автором на содержание меди с помощью ускоренного метода фторо-йодометрического титрования, а также кислотность растворов и в части опытов содержание Cu и Ag определялись автором методом потенциометрии; во время полевых и лабораторных работ было отобрано и подготовлено 50 проб рудного материала; были обработаны и проанализированы полученные данные.

Апробация работы. Основные результаты исследовательской работы были представлены на: Международном совещании «Экологические проблемы

и новые технологии комплексной переработки минерального сырья» («Плаксинские чтения», Чита, 2002); международной конференции «Сергеевские чтения» (Москва, 2002); Второй Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2004); Второй международной научной конференции «Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов» (Иркутск, 2005); XVIII-ом Всероссийском совещании по подземным водам востока России (Иркутск, 2006); Всероссийской конференции, посвященной 50-летию Сибирского отделения РАН и 80-летию чл. - корр. РАН Ф.П. Кренделева (Улан-Удэ, 2007); VII-ом Международном симпозиуме «Проблемы инженерного мерзлотоведения» (г. Чита, 2007); Международном симпозиуме «Изменение климата Центральной Азии: социально-экономические и экологические последствия» (Чита, 2008); конференции молодых учёных «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2009); III Всероссийском симпозиуме с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование» и IX Всероссийских чтениях памяти акад. А.Е. Ферсмана (Чита, 2010); Всероссийском форуме с международным участием «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от В.А. Обручева, М.А. Усова, Н.Н. Урванцева до наших дней» (Томск, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 21 печатная работа в том числе, 4 в рецензируемых журналах, одна коллективная монография.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка. Диссертационная работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 15 таблиц. Список литературы и источников включает 159 наименований.

В первой главе дается общая характеристика Удоканского месторождения, в том числе минерально-геохимическая, также рассматриваются особенности образования и развития зоны окисления с учетом специфики многолетнемерзлых пород.

Во второй главе описана методика постановки экспериментов и приведен анализ полученных данных, который позволил выявить совокупность основных факторов, влияющих на интенсивность процесса окислительного выщелачивания, и определить воздействие каждого в отдельности.

В третьей главе раскрываются геоэкологические аспекты перспективной разработки Удоканского месторождения, приводятся некоторые рекомендации по возможным методам снижения техногенного воздействия.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.г.-м.н. А.Б. Птицыну за руководство и помощь в процессе написания диссертации, д.г.-м.н. Г.А. Юргенсону за работу с микрофотографиями шлифов и аншлифов руд Удоканского месторождения и советы. Также автор выражает признательность к.г.-м.н. О.В. Еремину за содействие в постановке экспериментов и химику-аналитику О.В. Глушениковой за помощь в проведении титриметрического анализа, к.х.н. Т.И. Маркович (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) и В.А. Абрамовой за эффективное сотрудничество.

1 Геоэкологическая характеристика района Удоканского месторождения

1.1 Геолого-географическое описание района

Удоканское месторождение меди было открыто в 1949 году Е.И. Буровой и К.К. Денисовым в центральной части Удоканского хребта, который расположен в Каларском районе, на севере Забайкальского края. Границы хребта заходят на территорию Якутии и Амурской области (рисунок 1). Район Удоканского месторождения с момента его открытия был детально исследован и описан (Кренделев и др., 1983; Чечеткин и др., 2000; Наркелюн и др., 1968; Удокан, 2003 и т.д.).

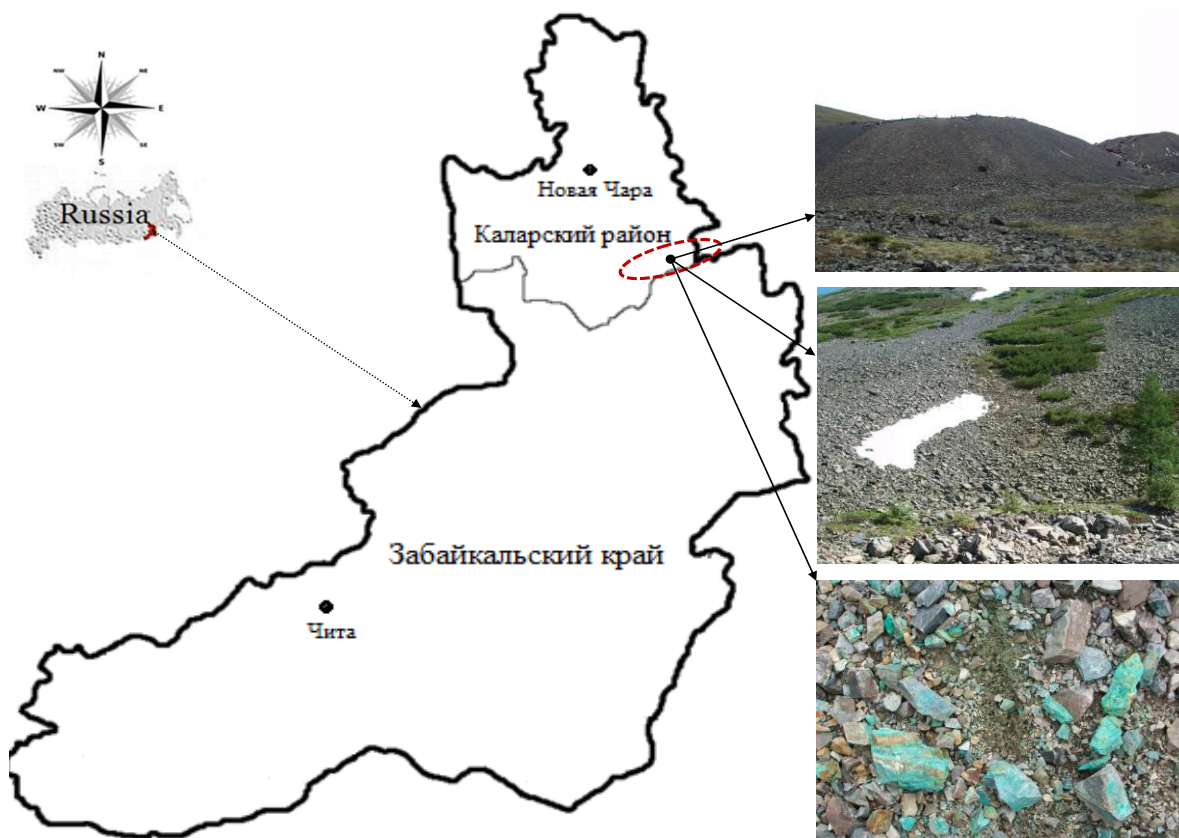


Рисунок 1 – Карта-схема расположения хребта Удокан

Данное месторождение относится к одним из крупнейших в мире стратиформным месторождениям медистых песчаников и расположено в восточной части Олекмо-Витимской горной страны, в центральной части Кодаро-Удоканской металлогенической зоны (рисунок 2), локализовано в

Намингинской брахисинклинали, вытянутой в северо-западном направлении (Геологические исследования..., 1999; Салихов, 2008).

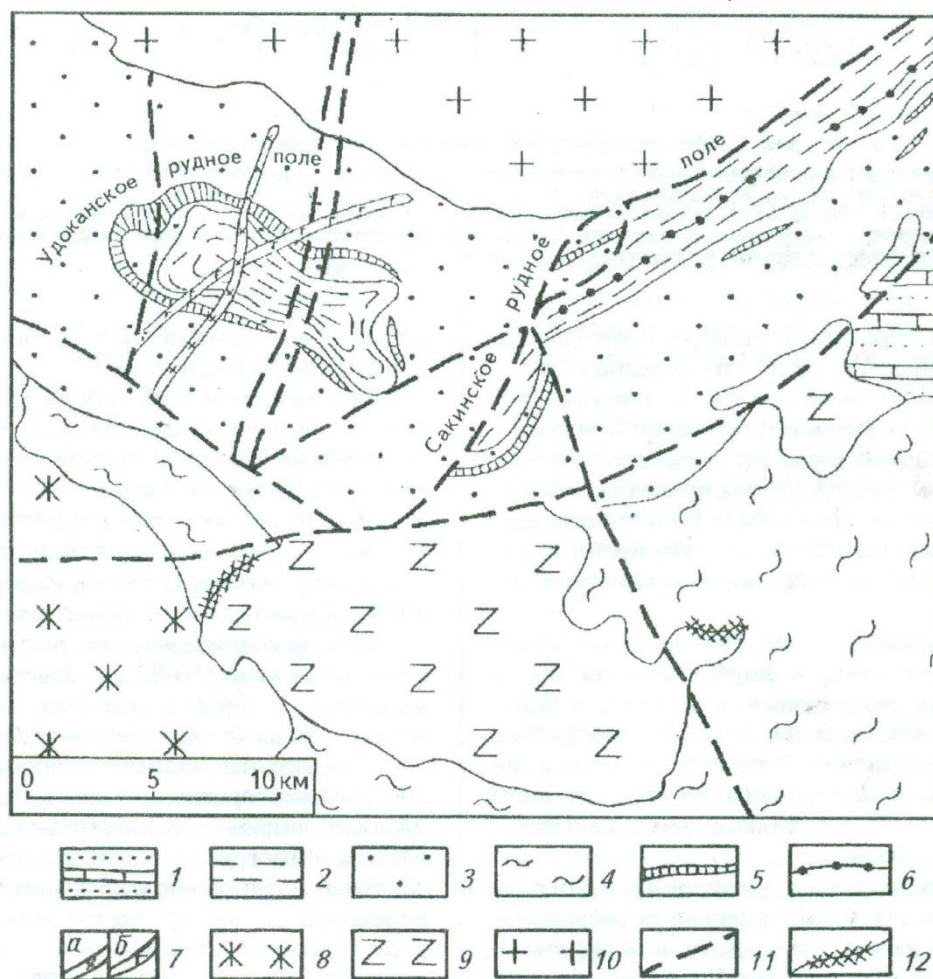


Рисунок 2 – Позиция Удоканского рудного поля в геологических структурах Намингинского рудного района (по Месторождения Забайкалья, 1995)

1 – отложения венд-раннекембрийской пестроцветной терригенно-карбонатной формации Каларской впадины; 2-4 – осадочно-метаморфизованные формации раннепротерозойского удоканского комплекса: 2 – намингинской свиты, 3 – сакуканской свиты, 4 – чинейской серии (бутунской, александровской и читкандинской свит); 5 – горизонты медистых песчаников в составе сакуканской свиты; 6 – горизонты медистых песчаников и алевролитов в составе намингинской свиты; 7 – дайки лампрофиров (а) и габбро-диабазов (б); 8 – граниты и граносиениты ингамакитского интрузивного комплекса; 9 – габброиды чинейского интрузивного комплекса; 10 – граниты и гранодиориты кодарского интрузивного комплекса; 11 – разрывные нарушения; 12 – комплексное благороднометалльно-медное оруденение в эндо- и экзоконтактах массива габброидов чинейского интрузивного комплекса

Ядро данной структуры сложено породами намингинской свиты, крылья – сакуканской свиты (рисунок 3). Последняя, в пределах месторождения, расчленена на нижнюю (талаканскую) свиту, среднюю и верхнюю подсвиты. Рудовмещающей является верхнесакуканская подсвита, в которой выделяются подрудная, рудная и надрудная пачки (Бакун и др., 1958; Наркелюн и др., 1968).

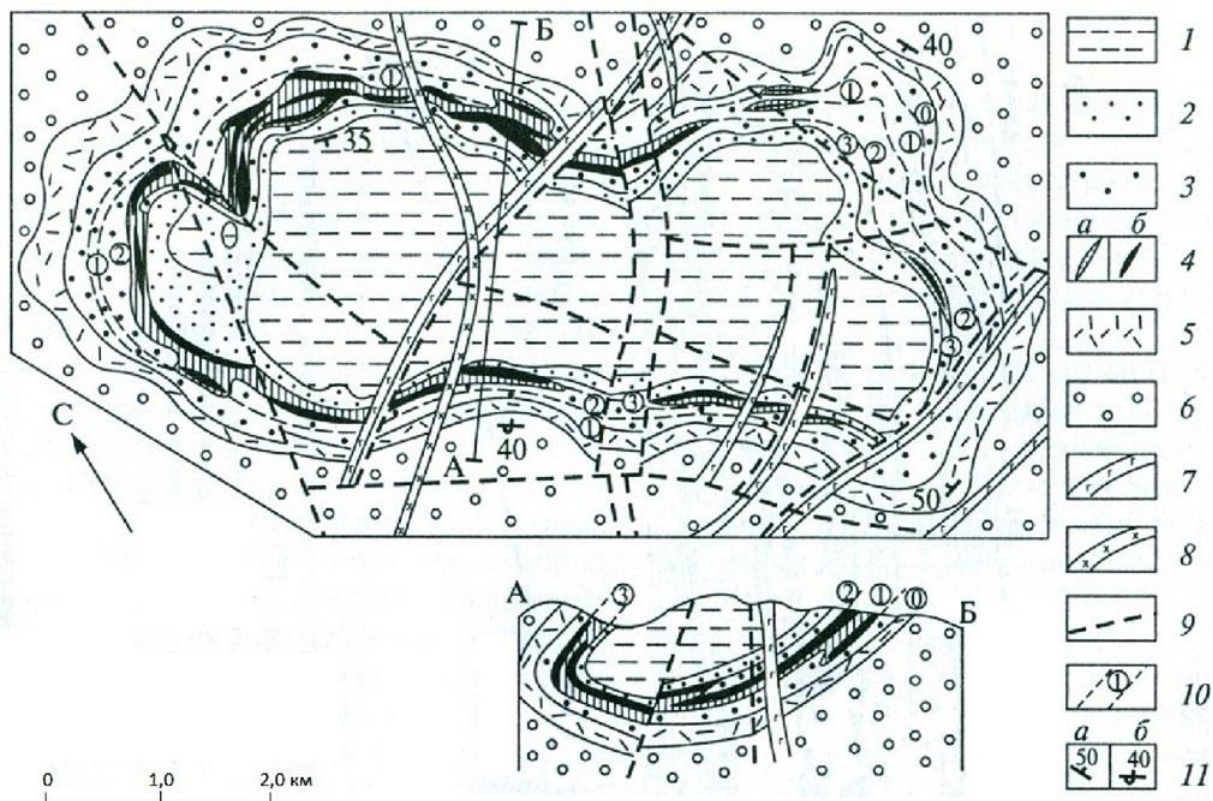


Рисунок 3 – Геолого-структурная схема Удоканского месторождения (по Месторождения Забайкалья, 1995)

1 – песчано-аргиллит-алевритовые отложения намингинской свиты; 2-5 – алевролит-аргиллит-песчаные отложения верхнесакуканской подсвиты: 2 – надрудная толща, 3 – рудная толща, 4 – горизонт медистых песчаников (а) и рудные тела медистых песчаников (б), 5 – подрудная толща; 6 – песчаные отложения средней сакуканской подсвиты; дайки: 7 – габбро-диабазов, 8 – лампрофиров и кварцевых порфиров; 9 – разрывные нарушения; 10 – рудоносные стратиграфические уровни и их номера (цифры в кружках); 11 – элементы залегания пород: а – нормальное залегание, б – опрокинутое залегание

На северо-западе брахисинклиналь имеет асимметричную форму – с северо-восточным и юго-западным падением крыльев к шарниру складки под углами 10-30 и 30-70 градусов, соответственно. К юго-востоку, в центральной части месторождения угол падения северо-восточного крыла увеличивается до 40-80°, а юго-западное крыло приобретает опрокинутое падение под углом 40-50°. У юго-восточного замыкания брахисинклиналь сохраняет симметричную форму с падением крыльев к шарниру складки (Месторождения Забайкалья, 1995).

К крупным разрывным нарушениям, пересекающим брахисинклиналь, относятся залеченные дайками габбро-диабазов огромные (мощностью более 100 м) трещины отрыва и разлома (рисунок 3). Главная и Водораздельная дайки пересекают складку с юго-запада на северо-восток и делят ее на три основных блока: западный, центральный и восточный. Помимо мощных разрывных нарушений в рудовмещающих отложениях развита сеть более мелких тектонических трещин (Месторождения Забайкалья, 1995).

Рудоносная пачка сложена метаморфизированными кварцево-полевошпатовыми, полевошпатово-кварцевыми песчаниками и метаалевролитами с кварцево-слюдистым цементом (биотит, мусковит, стильпномелан) в кварцитовидных песчаниках, или с кальцитовым цементом в известковистых песчаниках, а также железистыми песчаниками, и связана постепенными переходами с залегающей выше намингинской свитой, выделяется по проявлению в метаморфизованных песчаниках видимой вкрапленности минералов меди, что соответствует её содержанию 0,1% (Удокан, 2003).

По минерагеническому районированию Удоканское месторождение расположено в Алданской рудной провинции, в редкометалльно-железо-медном минерагеническом поясе, приурочено к докембрийским структурам. По запасам меди (порядка 20 млн.т.) это месторождение занимает второе место в России (после Норильского) (Кулаков, 2002). Удоканское месторождение меди располагается в междуречье реки Чара и р. Нижний Ингамакит. Хребет Удокан

на северо-запад от своей осевой линии понижается и постепенно переходит в Чарскую котловину. На юго-востоке хребет круто обрывается в долину реки Нижний Ингамакит (рисунок 4) (Шестернев, Ядрищенский, 1990).

Удоканское месторождение медистых песчаников находится в зоне многолетней мерзлоты с мощностью от 65 м под водотоками до 1000 м под водоразделами. Температура мерзлых пород у подножий в среднем составляет от $-1,5^{\circ}\text{C}$ до -5°C , с повышением понижается до -7°C – -9°C . Мощность сезонно-талого слоя от 0,5 до 3 м в зависимости от состава пород и экспозиции склона. Зона годовых колебаний температур 20 – 30 м (Птицын, 1992; Железняк, 1992; Кулаков, 2002; Удокан, 2003).



Рисунок 4 – Юго-восточный склон хребта Удокан, долина р. Нижний Ингамакит

По геоморфологическому районированию территория Удоканского хребта расположена в области Станового нагорья. На юго-западе эта область лежит за пределами Каларского района, на юге ограничивается южными подножиями Нижнекаларского и Каларского хребтов и совпадает, в основном, с долиной реки Калар (рисунок 5). Становое нагорье – это обширное поднятие на

северо-восточном фланге Байкальской рифтовой зоны и самая активная в неотектоническом отношении территория, как в Каларском районе, так и во всем Забайкальском крае. Палео- и современные сейсмологические данные свидетельствуют о том, что эпицентры, а также наибольшая частота сильных землетрясений, расположены в Байкальской рифтовой зоне и в том числе в ее северо-восточной части – Становом нагорье. (Дегтев, 1991; Кулаков, 2002).

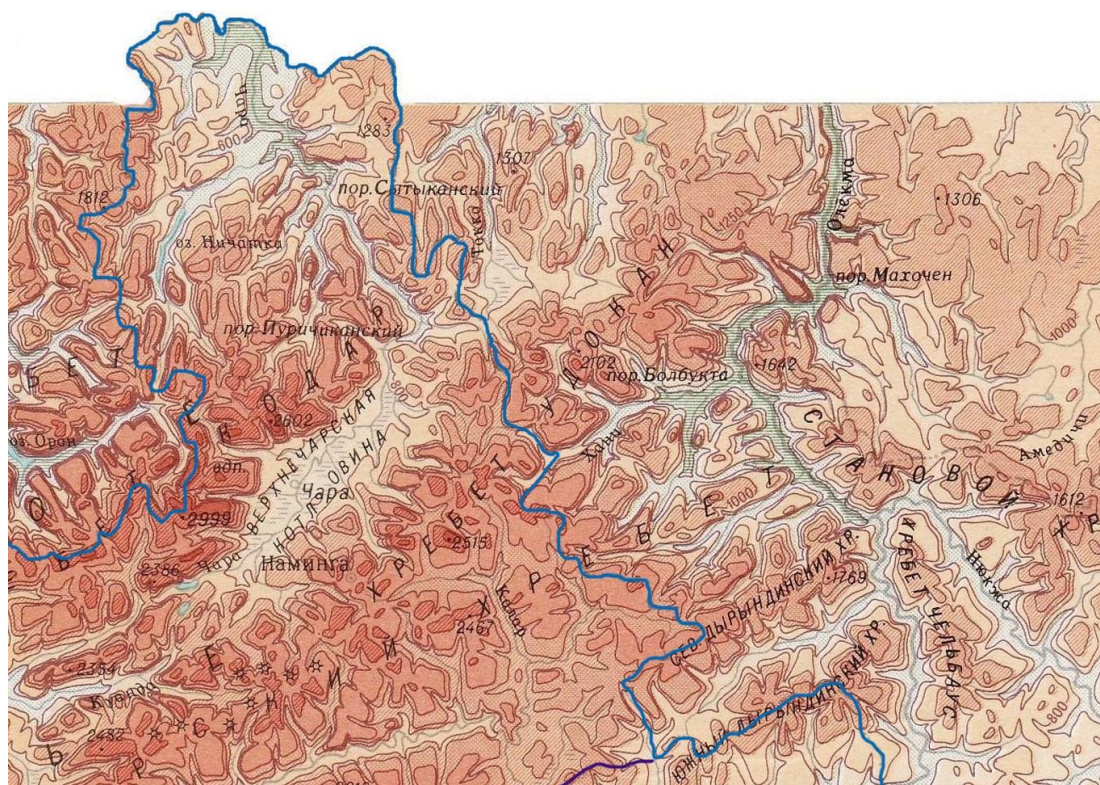


Рисунок 5 – Расположение хребта Удокан (Атлас Забайкалья, 1967)

Близкое расположение хребтов Удокан и Каларский, ставит вопрос об их разграничении. По одним данным хребет Удокан удлиняют далеко на запад до Нижнекаларского и Южно-Муйского хребтов (Дегтев, Задорожный, 1988), по другим данным хребет Удокан начинается от верховий рек Калар и Намаракит и тянется до правобережья реки Олекма, заходя на территорию республики Саха, и имеет общую протяженность около 200 км (Атлас Читинской области и Агинского бурятского автономного округа, 1997).

В пределах центральной части хр. Удокан преобладают экосистемы бореально-таежного комплекса. Широтно-зональный тип ландшафта таежный, представленный среднетаежным подтипом, характеризующийся

преобладанием лиственничных лесов, часто с примесью мелколиственных. Группа высотно-поясных типов ландшафтов включает три типа: лесной (горно-таежный), подгольцовый и гольцовый. Граница между таежным и подгольцовым поясами располагается на высоте 1250 – 1550 м. В лесном поясе преобладает тайга лиственничная с хорошо развитым кустарничковым ярусом с лишайниковым и лишайниково-зеленомошным покровом. Подгольцовый пояс до 1650-1920 м представлен редколесьем, зарослями кедрового стланика (*pinus pumila*), изредка криволесье – береза карликовая (*betula fruticosa*) и ольховник карликовый (*duschekia fruticosa*). Наибольшую площадь территории хр. Удокан (до 60%) занимают гольцовые геоэкосистемы (Удокан, 2003).

Фауну Каларского района составляют типичные виды таежной тайги, а также некоторые транзитные виды. Местообитания видов подчиняются вертикальной зональности. В горно-таежной зоне обитают изюбрь (*Cervus Elaphus*), кабарга (*Moschus moschiferus*), рысь (*Lynx lynx*), россомаха (*Gulo gulo*), глухарь (*Tetrao urogallus*), рябчик (*Bonasa bonasia*), несколько видов хищных птиц; в долинах рек обитают водоплавающие птицы. В предгольцовой зоне – северный олень (*Rangifer tarandus*), черношапочный сурок (*Marmota camtschatica*), куропатки. Некоторые виды, такие как медведь (*Ursidae*), горностай (*Mustela erminea*), ласка (*Mustela nivalis*), а также мелкие млекопитающие встречаются во всех зонах (Кулаков, 2002; Отчет о предварительной экологической и социальной оценке проекта Удокан, 2010 [Электронный ресурс]).

Географическое положение Северного Забайкалья, в котором находится Удоканское месторождение, а также горный характер рельефа обусловили своеобразные черты климата и его неоднородность внутри описываемого района. Особенности влияния рельефа на климат не могут быть сведены только к проявлению вертикальной зональности. Сюда нужно отнести и наличие котловинного эффекта, крутизну и экспозицию склонов (Шестернев, Ядрищенский, 1990; Плюхин, 1990).

Для исследуемой территории характерен ультраконтинентальный тип климата, что определяется величинами радиационного баланса. Продолжительность солнечного сияния составляет около 2163 часа в год. При этом самый солнечный месяц – июнь, наименьшее количество солнечных дней в декабре, что характерно для всей территории Каларского района (Дегтев, 1991). Именно на летние месяцы приходится совпадение значительной продолжительности солнечного сияния и наибольшего количества атмосферных осадков, что сокращает время необходимое для развития растений и частично компенсирует непродолжительный вегетационный период (Дулепова, 1985).

Главный климатообразующий фактор – солнечная радиация во многом зависит от экспозиции и крутизны склона. Так южные склоны хребта Удокан получают на 30-40% больше солнечной радиации, чем горизонтальная поверхность, а на северные склоны ее приходится в 2 раза меньше. Суммарная радиация в пределах Удоканского хребта 3560 – 3970 МДж/м² в год. Наибольшие ее значения приходятся на летние месяцы, наименьшая – на декабрь (Шестернев, Ядрищенский, 1990).

Частично солнечная радиация поглощается земной поверхностью, частично отражается, значения поглощенной и отраженной радиации отличаются в разное время года, так в зимний период отражается до 90%, а в летний период растительным покровом отражается порядка 20%. Такие отличия альбедо заметны в переходные периоды, когда на склонах еще лежит снег, а в долинах уже пробивается трава. Значения поглощенной радиации уменьшается с повышением абсолютной высоты местности, на каждые 100 м подъема на 107-108 МДж/м². В Чарской котловине 2300 МДж/м², на Удокане – 1820 МДж/м², при этом значительная его часть теряется на эффективное излучение (1674-1883 МДж/м²), а также на испарение и турбулентный теплообмен. Затраты тепла на испарение достаточно высокие, за счет большой увлажненности почв и грунтов, составляют 91,1%. Соответственно, меньше тепла расходуется на турбулентный теплообмен 8,9%. На территории всего

севера Восточного Забайкалья отрицательный радиационный баланс наблюдается уже после 10 октября, до появления устойчивого снежного покрова, поэтому начало сезонного промерзания грунтов опережает его появление. Максимальные отрицательные значения радиационного баланса отмечаются в декабре, положительные после 10 апреля, при среднемесячных температурах воздуха, колеблющихся от -5°C до -10°C , в это же время наблюдаются радиационные оттепели (Дегтев, 1991; Шестернев, Ядрищенский, 1990).

В целом за год радиационный баланс положительный и составляет по данным некоторых авторов $1270 \text{ МДж/м}^2 - 30 \text{ ккал/см}^2$ (Кулаков, 2002), по другим данным $15 - 21 \text{ ккал/см}^2$ (Плюхин, 1990).

Длительные метеорологические наблюдения на станции Наминга и Удокан (у подножия хребта Удокан и на высоте 1570 м над уровнем моря), позволили выявить основные климатические характеристики данного района. Так среднегодовые температуры на территории месторождения около $-11,3^{\circ}\text{C}$, самый холодный месяц январь ($-37,3^{\circ}\text{C}$), самый теплый июль ($+14,7^{\circ}\text{C}$). Годовое количество осадков 594 мм, основная часть из них приходится на летние месяцы (июнь-август) – 344 мм, минимальное количество осадков выпадает в зимний период (с ноября по март) в среднем 8 мм в месяц. С повышением высоты количество осадков повышается, а частота возникновения штилей снижается. Повторяемость штилей в районе Удоканского месторождения достигает 74%. В целом для данного района характерно преобладание северного, северо-восточного и юго-западного направлений ветра. По данным метеостанции Наминга среднегодовая скорость ветра с учетом штилей составляет 2,6 м/с. (Отчет о предварительной..., 2010 [электронный ресурс]; Плюхин, 1990).

В связи с установлением сибирского антициклона в зимний период данный район отличается устойчивой стратификацией атмосферы, что определяется горным рельефом местности. Средняя мощность и интенсивность температурных инверсий в зимнее время составляет соответственно 0,6-0,8 км

и 5-14°C. Инверсии холодного периода очень устойчивы, общее число дней с инверсиями составляет 85-95% в год (Отчет о предварительной..., 2010 [электронный ресурс]).

Снежный покров оказывает также большое влияние на климатические особенности в зимний период, главным образом за счет его большой отражательной способности. В Чарской котловине продолжительность залегания снежного покрова в среднем составляет 176 дней, с ростом абсолютной высоты местности она увеличивается, так на хребте Удокан около 185 дней. Распределение снежного покрова на склонах гор за счет частых метелей, в отличие от котловин, где преимущественно преобладает штилевая погода, способствует формированию многометровых наметов на подветренных склонах и сдуванию его с вершин. Такая климатическая особенность создает предпосылки для образования лавин, которые сходят в апреле – июне. При этом, объем отдельных лавин достигает 600 тыс. м³ и более (Алексеев, Фурман, 1976; Плюхин, 1990).

И.П. Мальчиковой был рассмотрен геоэкологический потенциал ландшафтных комплексов (т.е. устойчивости ландшафтов к физико-механическому воздействию и химическому загрязнению), поскольку именно по этим двум основным направлениям предполагаются изменения природных характеристик криогенных ландшафтов. Среди факторов, определяющих устойчивость среды к физико-механическому и химическому воздействию, автор выделяет следующие: пораженность экзогенными геологическими процессами и льдистость пород, сейсмичность, растворимость пород, крутизна склонов, сорбционную способность грунтов, мощность зоны аэрации, защищенность подземных вод, наличие растительности и пр. (Удокан, 2003).

Тот же автор, относит к ландшафтам с высоким природным геопотенциалом уплощенные и полого наклонные вершинные поверхности, плоские возвышенные равнины; к ландшафтам со средним геопотенциалом – высокие моренные равнины, сухие склоны и склоновые шельфы; с низким геопотенциалом – долины малых рек и ручьев, участки крутых и очень крутых

склонов. Последние, менее подвержены химическому загрязнению, однако обладают низкой устойчивостью к физико-механическому воздействию (Удокан, 2003).

1.2 Особенности формирования криогенной зоны гипергенеза

Горные породы в мерзлом состоянии представляют собой сложные по структуре и составу тела. Как правило, они включают в себя четыре основных компонента: скелет – непосредственно порода; газообразная составляющая; твердая фаза – лед и жидкая фаза воды. Последний компонент является динамичным и поэтому важным, определяющим многие свойства многолетнемерзлых пород.

Мерзлые горные породы как физическая система находятся в неравновесном состоянии. В них под влиянием изменений внешней среды изменяются термодинамические и физические параметры – температура, плотность, теплоемкость, удельное электрическое сопротивление и др. (Общее мерзлотоведение, 1978).

Длительное время считалось, что толща многолетнемерзлых пород является зоной химического покоя. Однако, современные данные говорят о том, что в объеме мерзлых пород могут происходить существенные преобразования минерального состава за счет протекания, порой более интенсивного, чем при положительных температурах, химических процессов, об этом свидетельствуют работы С.Л. Шварцева (1973; 1998), Л.К. Яхонтовой, А.П. Грудева (1978), И.А. Тютюнова (1960, 1965), Ф.И. Тютюновой (1987), Г.А. Юргенсона (1966, 1973, 1997), А.В. Иванова (1985, 1989), А.Б. Птицына (1992, 1995, 1996, 2009) и др.

Химические процессы в мерзлых породах возможны благодаря наличию жидкой фазы воды. Взаимодействие воды с поверхностью минеральных частиц, а также наличие в ней растворенных солей, понижают ее температуру замерзания, вследствие этого в мерзлых породах практически всегда присутствует жидкая водная фаза, в виде пленочной влаги, переохлажденных концентрированных растворов и связанной воды (Блох, 1969; Ершов, 2002; Общее мерзлотоведение, 1978; Чеверев, 2003).

Жидкая фаза воды в толще многолетнемерзлых пород может мигрировать под действием разных факторов. Передвижение растворов может происходить под действием градиентов различных параметров (температуры, давления, влажности, концентрации солей и т.д.) в парообразном и жидком состояниях. Так, например, в процессе промерзания дисперсных пород происходит подтягивание влаги к охлаждающему слою, с последующей кристаллизацией ее у фронта промерзания (Блох, 1969; Ершов, 2002).

Обычно рассматривают два механизма движения влаги к границе промерзания – кристаллизационный и пленочный. Первый основан на теории «сил кристаллизации», по которой наличие на поверхности кристаллов льда адсорбированной водной пленки способствует подтягиванию влаги к границе промерзания. Пленочный же механизм, основан на действии градиента влажности, под действием которого происходит миграция влаги к фронту промерзания – от частиц грунта с более толстыми пленками связанной влаги к частицам с тонкими пленками. В дальнейшем на основе представлений о кристаллизационном и пленочном механизмах было сформировано представление о едином кристаллизационно-пленочном механизме, при котором каждая молекула воды передвигается под совместным действием адсорбционных сил, как минерального скелета грунта, так и растущих кристаллов льда (Фельдман, 1988; Ершов, 2002). Миграция влаги в мерзлых грунтах может происходить под действием градиента температуры. Колебания температур в породах на протяжении года обеспечивает миграцию влаги в летнее время вглубь породы, в холодный период соответственно должен быть восходящий поток.

Многолетнемерзлые породы обладают слабой водопроницаемостью, которая зависит как от свойств жидкости, так и от свойств породы. Эта особенность мерзлых грунтов осложняет связь поверхностных и подземных вод, в результате происходит преимущественно сток атмосферных осадков (Общее мерзлотоведение, 1974; Мерзлотоведение, 1981). Однако способность грунта впитывать поверхностные воды зависит и от времени года, поскольку

верхняя часть многолетнемерзлых пород представляет собой сезонно талый слой, как правило 0,5 – 1,5 м вглубь породы. Колебания температур в этом поверхностном активном слое происходят в течение года, также незначительные колебания возможны в течение суток.

Таким образом, благодаря наличию жидкой фазы воды толща многолетнемерзлых пород является зоной активного криогенного выветривания, вследствие чего происходит минеральное изменение пород. Особенностью криогенного выветривания является преобразование монолитных пород до вторичного продукта выветривания благодаря протеканию химических процессов, что еще более усиливается перепадами температур в результате сезонного промерзания и оттаивания, этому способствует и диспергирование пород в результате замерзания свободной воды, циркулирующей в трещинах (Общее мерзлотоведение, 1974).

Одним из доказательств того, что в многолетнемерзлых породах могут происходить процессы гипергенеза является образование минералов в настоящее время. Так, Юргенсон Г.А и Безродных Ю.П. (1966) на основании исследования удоканских пород, пришли к выводу, что окисление сульфидов происходит в настоящее время при отрицательной температуре непосредственно в массиве рудного тела: «...тесный парагенезис льда, водных и безводных сульфатов меди в том числе, когда последние имеют явно более поздний возраст, достаточно убедительно показывает, что процессы минералообразования в горных породах протекают и при отрицательных температурах» (Юргенсон, Безродных, 1966, С. 53).

Одним из важных следствий, вытекающих из экзотермических процессов окисления сульфидов может быть образование теплового поля над зонами окисления сульфидных месторождений, расположенных в условиях распространения многолетнемерзлых пород. Образование теплового поля, в свою очередь, способствует подтаиванию льда и интенсификации окислительных процессов (Сауков, 1975; Юргенсон, Безродных, 1966).

Зона гипергенеза рудных месторождений, называемая зоной окисления, определяется как часть месторождения, находящаяся в сфере действия агентов выветривания и несущая следы физического, химического и минерального изменения первичных руд, а также их текстурно-структурных особенностей (Яхонтова, Грудев, 1987).

Г.В. Нестеренко (1977) в свою очередь определяет зону гипергенеза, или зону окисления как измененную гипергенными процессами приповерхностную часть рудных месторождений и указывает, что изменения, как правило, сводятся к окислению минералов и выносу из них ряда компонентов.

Шварцев С.Л. (1998) уделяет особое внимание роли живого вещества в развитии зон гипергенеза и определяет зону гипергенеза как верхнюю часть континентов, в которой геохимические процессы между водой и горными породами совершаются при активном участии живого вещества, в условиях интенсивного водообмена, что не всегда соответствует природным условиям северных районов.

На сегодняшний день существуют три разных версии происхождения зон окисления сульфидных месторождений, на территории развития многолетнемерзлых пород (Иванов, Базарова, 1985):

Первая версия соответствует классическому представлению о многолетнемерзлых породах как о зоне химического покоя. Согласно этой точке зрения процессы окисления сульфидных минералов могут происходить лишь в теплом климате, соответственно, и существующие зоны окисления были сформированы ещё до резкого похолодания. Согласно этой точке зрения, промерзание пород, полностью предотвращает развитие процессов окисления, и консервирует их на той стадии, которая соответствовала им в период наступления холодов.

Вторая точка зрения, считается более распространенной и указывает на возникновение зоны окисления, как продукта современных гипергенных процессов, протекающих при отрицательных температурах.

Третья точка зрения на возникновение зон окисления сульфидных месторождений в криосфере объединяет две первые, указывая на некоторую возможность протекания окислительных процессов в криогенной зоне окисления, но с учётом того, что основная часть зоны окисления была сформирована при положительных температурах.

По мнению Юргенсона Г.А. и Безродных Ю.П. (1966) развитие зоны окисления на Удоканском месторождении имеет свои специфические характеристики и делится на два этапа: доледниковый и современный каждый из которых, в свою очередь, характеризуется определенными условиями образования и представлен разными рудными ассоциациями. При этом, современная приповерхностная зона окисления имеет площадной характер развития, древняя же – линейное, поскольку приурочена к зонам тектонических разломов, на сегодняшний день она значительно сократилась в результате эрозии (Юргенсон, Безродных, 1966; Окисленные руды..., 1987).

Минеральные комплексы, синхронные криогенезу, в основном состоят из сульфатов, типоморфными признаками, которых являются кристаллогидратные формы, устойчивые в условиях дефицита воды в жидкой фазе. Минеральные ассоциации докриогенной зоны окисления представлены преимущественно карбонатами. Сульфаты докриогенной эпохи относятся преимущественно к основным, т.е. содержащим гидроксильную группу (Юргенсон, 1997).

Собственно зона окисления, как правило, подразделяется на 4 подзоны: 1) поверхностный слой, 2) подзона окисленных руд, 3) зона окисленных выщелоченных руд, 4) зона богатых окисленных руд. Из них хорошо выделяется лишь поверхностный слой; остальные проявляются не всегда и не отчетливо. *Поверхностный* слой обычно имеет мощность меньше метра и представляет наиболее измененную часть рудного тела, из которой часто оказываются выщелочены, даже относительно малоподвижные элементы. *Подзона окисленных руд* – область распространения окисных производных руд. Следующая за ней – *зона окисленных выщелоченных руд* – характеризуется заметно пониженным содержанием того или иного металла против его среднего

содержания в зоне окисления. *Подзона богатых окисленных руд* располагается в нижней части зоны окисления, как правило, ниже зоны вторичного сульфидного обогащения (Нестеренко, 1977).

Смирнов С.С. (1951) выделяет три стадии развития зон окисления сульфидных меторождений:

- начальная стадия, определяется начальными изменениями эндогенных сульфидов, когда количество новообразованных сульфатов еще не велико;
- на средней стадии гипергенный материал преобладает над гипогенным, сульфатов много, хотя сульфиды еще присутствуют, но в меньшем количестве, на этой стадии происходит вынос подвижных элементов, а также могут образовываться новые минералы – карбонаты, фосфаты и пр.
- конечная стадия, характеризуется полным (или почти полным) отсутствием сульфидов, уменьшается и количество сульфатов, вместо них развиваются карбонаты, гидросиликаты и др.

Подобная последовательность минеральных ассоциаций может прослеживаться на геологическом разрезе месторождения снизу вверх. Таким образом, для зоны окисления сульфидных месторождений характерна ярко выраженная вертикальная зональность (Щербина, 1972). В приповерхностном слое располагается зона полного окисления, которая характеризуется малой мощностью вследствие выноса рудных компонентов в результате выщелачивания и, соответственно, сокращения объема рудной массы (Беус и др., 1976).

Развитие зоны окисления в условиях многолетнемерзлых пород, способствует образованию свойственных ей минералов, а также распространению вторичного ореола рассеяния, благодаря миграции водных растворов в толще мерзлых пород по зонам трещиноватости. Это в свою очередь, ведет к тесной ассоциации уже окисленных руд с первичными минералами месторождения.

На месторождениях с развитой зоной окисления может образовываться зона вторичного сульфидного обогащения, которая располагается в верхней части первичных руд и обусловлена переотложением некоторых металлов (серебра, меди, железа), выщелоченных из зоны окисления (Нестеренко, 1977).

Отмеченная зональность нередко нарушается в связи с разрушением верхних горизонтов, наложением молодых зон окисления на более древние и перестройкой последних. Гипсометрический фактор играет одну из главнейших ролей в размещении различных по степени окисленности руд на месторождении и имеет большое практическое значение в определении пространственного распространения геолого-технологических типов руд, которые выделяются по содержанию в них окисленных минералов.

Окисленные руды месторождений характеризуются чрезвычайно разнообразным минеральным составом и по количеству минералов обычно заметно превосходят первичные рудные ассоциации (Семенов, 2003). Причиной диспропорции между количеством минералов в первичных и окисленных рудах являются особенности физико-химической обстановки в зонах гипергенеза рудных месторождений, которая характеризуется разнообразием кислородсодержащих анионов в гипергенных водах, активностью гидратационных процессов, переменной ролью окислительных факторов (Яхонтова, Грудев, 1978).

Минеральный состав окисленных руд находится в прямой зависимости от известковистости рудовмещающих пород (Зиновьев, 1985). Известно, что карбонаты являются реактивной средой, участвующей прежде всего в обменных реакциях вод зоны окисления. С другой стороны они нейтрализуют кислые растворы зоны гипергенеза и регулируют pH вод. Помимо того, что карбонаты становятся своеобразным коллектором рудного вещества в зоне окисления, их присутствие сказывается также на минеральном составе окисленных руд и на строении зоны гипергенеза (Яхонтова, Грудев, 1978).

Известно, что литологические характеристики пород влияют на состав подземных вод, и наиболее интенсивно в верхней трещиноватой зоне активного

водообмена, это влияние уменьшается с глубиной, по мере падения скорости движения вод и пористости пород (Голева, 1977; Яхонтова, Грудев, 1978).

Взаимодействие сульфидов с природными растворами и кислородом может приводить к формированию агрессивных сернокислотных растворов, способствующих дальнейшему преобразованию минерального состава первичных руд и пород. Преобразование сульфидных минералов происходит в результате воздействия на них многих химически активных агентов выщелачивания (Птицын и др., 1983; Dubrovsky et al., 1985; Kelly et al., 1988; Ritchie 1994).

В условиях поверхности главными внешними агентами химического выветривания руд и пород являются вода в жидкой фазе и кислород. Поэтому основная масса окисленных руд располагается ближе к поверхности и занимает верхние слои месторождений. Процессы окисления могут происходить и в толще глубинных руд, поскольку кислород и жидкие растворы, проникают по зонам трещиноватости. Так свободный кислород в породах определяется до глубины 200 – 300 м (Германов, 1956).

По причине высокой активности кислорода и воды в условиях зоны гипергенеза, для последней характерно преобладание кислородсодержащих соединений, прежде всего солей кислородных кислот (сульфатов, карбонатов, арсенатов, фосфатов и др.) и окислов (гидроокислов). Косвенно об этом свидетельствует заметное повышение весового процента кислорода в составе гипергенных образований (Яхонтова, Грудев, 1978; Рыженко, Крайнов, 2002).

Наиболее активное участие в процессах окисления кислород и вода принимают в приповерхностных слоях месторождений, поскольку именно эта зона в условиях многолетнемерзлых пород, характеризуется наибольшим количеством кислорода и более высокой влажностью, по сравнению с внутренними зонами (Олейников, Шварцев, 1968)

Тем не менее, по мнению С.Л. Шварцева (1998), наиболее активную составляющую процессов зоны гипергенеза представляют собой подземные воды, они во многом определяют характер физико-химических, химико-

биологических и геологических процессов, протекающих в пределах этой зоны, и вызывают разрушение, миграцию, переотложение и новообразование веществ. Это является причиной широкого развития зон окисления на месторождениях с теплым и влажным климатом (Нестеренко, 1977). Тем не менее, зоны окисления интенсивно развиваются и в районах с суровыми климатическими условиями. Данные зоны окисления по некоторым физико-химическим параметрам (например, небольшое содержание свободной влаги в многолетнемерзлых породах) схожи с аридными (Юргенсон, 1997). В условиях таких зон гипергенеза вторичное оруденение представлено маловодными и безводными минералами (Юргенсон, Безродных, 1966; Юргенсон, 1997).

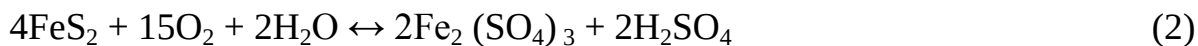
Л.К. Яхонтова и А.П. Грудев (1978), считают главнейшим фактором, определяющим характер развития зоны гипергенеза минеральный состав первичных руд месторождения. Чем он разнообразнее, тем сложнее протекают процессы их окисления, тем труднее расшифровка этих процессов. Контактное минералогическое взаимодействие минералов друг с другом в различных комбинациях существенно влияет на величины их электродных потенциалов, а, следовательно, непосредственно определяет возможность окисления каждого минерала в данных условиях и создает различные по степени окисляемости минеральные ассоциации.

Химический состав вод, циркулирующих в зоне гипергенеза, относится к числу факторов, определяющих направление и интенсивность развития процессов окисления, поскольку подавляющая их часть совершается при непосредственном участии водной фазы (Шварцев, 1978). Образование серной кислоты в поровых растворах связано с окислением сульфидных минералов, таких как пирит, пирротин и др. (Перельман, 1972; Яхонтова, Грудев, 1978; Черепнин, Бернатонис, 1981; Иванов, Базарова, 1985; Птицын, 1992; Cornelius et al, 1958; Nordstrom, 1982):



Пирит окисляется достаточно интенсивно и в дистиллированной воде, главным выщелачивающим агентом в которой является кислород. Однако при

достаточном количестве кислорода может образовываться и трехвалентное железо (Птицын, 1992; Bigham, Nordstrom, 2000; Valente, Gomes, 2009):



Пирротин также при достаточном количестве кислорода может окисляться с образованием свободной серной кислоты (Макаров, 1998):



В протекании процессов гипергенного изменения первичных руд важное значение имеет также текстурно-структурная характеристика последних – степень структурной однородности породы, наличие или отсутствие неоднородности, характер пористости рудной массы. Механизм окисления минералов осуществляется, прежде всего, в порах и на уровне микротрещин, куда проникают окисляющие растворы. Передвижение вод, их экстрагирующее воздействие на компоненты минерала, перенос веществ полностью контролируется характером пористости руд, т.е. связано с их микротекстурной характеристикой (Яхонтова, Грудев, 1978).

По мнению С.Л. Шварцева (1998) такие факторы, как количество атмосферных осадков, температура воздуха, рельеф местности, тип горных пород оказывают определенное влияние на геохимию формирующихся зон, характер этого влияния проявляется через такие параметры, как биологическая продуктивность ландшафта, интенсивность водообмена, направленность преобразования органического вещества и характер геохимической среды. В конечном же итоге определяющими оказываются всего три ведущих фактора: климатический, литологический, гипсометрический (Шварцев, 1998).

Л.К. Яхонтова и А.П. Грудев (1978) обращают особое внимание на сульфатность вод зоны гипергенеза, кислотность и высокое содержание таких металлов, как Cu, Zn и Fe. Именно эти элементы, по их мнению, и определяют своеобразие вод гипергенной зоны, затмевая роль других соединений.

Шварцев С.Л. (1998) проводит аналогию между катионным составом вод зоны гипергенеза и составом водовмещающих пород: «катионный состав воды представляет собой разность между составом разрушаемых пород и продуктов

их выветривания, т.е. имеет литогенную природу». Таким образом, для того, чтобы узнать состав подземных вод, мало знать состав первоначальной породы, также важно выяснить, в каком направлении идет ее преобразование.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что и в условиях многолетнемерзлых пород могут происходить процессы минералогенеза и, соответственно, геохимического преобразования территории. Наиболее активны, в этом плане, зоны окисления сульфидных месторождений, в них интенсивно происходят процессы криоминералогенеза, продуктами которых являются преимущественно кристаллогидратные формы сульфатов и карбонатов (Олейников, Шварцев, 1968; Юргенсон, 1973; Удокан, 2003). Криогенные сульфаты присутствуют во всех подзонах зон гипергенеза. В толщах многолетнемерзлых пород они проникают по зонам трещиноватости ниже зоны цементации, в практически неокисленных рудах стенки трещин обрастают пленочными агрегатами, содержащими сульфатные формы меди, что создает локальные криоминералогические участки вторичного сульфатного обогащения с привносом сульфатной меди из верхних горизонтов (Юргенсон, 1997).

1.3 Минералого-геохимическая характеристика руд и пород Удоканского месторождения меди

По содержанию меди руды месторождения относятся к рудам среднего качества с участками как богатых (более 2%), так и бедных руд. В первичных рудах 60-65% меди приходится на долю халькозина, 20-25% – борнита и 10-15% – на халькопирит (Рудные месторождения СССР, 1974). Среднее содержание меди в руде 1,53 % (Кулаков, 2002).

По запасам промышленных типов руд на Удоканском месторождении незначительно преобладают сульфидные – 44,8%; смешанные составляют 38,2%; окисленные – 17% (Прошин и др. 2001).

Рудовмещающими горными породами являются кварцитовидные аркозовые и полимиктовые песчаники (87% объема всех типов пород), известковистые метапесчаники – 8%, а также метаалевролиты и метааргиллиты

– 5% (Фатьянов и др., 2013). При этом, основная масса руд залегает в кварцитовидных песчаниках. Известковистые песчаники, алевролиты и аргиллиты встречаются в виде разобщенных линз и прослоев толщиной от десятков сантиметров до первых десятков метров (Месторождения Забайкалья, 1995).

Кроме меди в рудах встречаются сопутствующие компоненты, такие как молибден, никель, кобальт, цинк, свинец, висмут, ртуть, серебро, золото, железо магнетитовое и др. Основная форма проявления элементов в рудах – собственные минералы, которые распределяются по минеральным зонам (Безродных, Трубачев, 1966; Нарелюн, Салихов, Трубачев, 1983).

В распределении элементов-примесей выявлены довольно четкие закономерности. Серебро, золото и висмут концентрируются в борнит-халькозиновых рудах (рисунок 6), причем первые два металла характерны для халькозина, а висмут приурочен только к борнитам. Свинец и индий связаны с борнитом и халькопиритом. Кроме того, халькопиритовые руды обогащены кобальтом, никелем, молибденом, цинком, селеном; из них кобальт, никель связаны, главным образом, с пиритом. (Месторождения Забайкалья, 1995).

В зоне окисления элементы-примеси распределяются в зависимости от типа рудной ассоциации (Удокан, 2003):

- в карбонатных окисленных рудах преобладает марганец (0,053 – 0,08%), его концентрации гораздо выше, чем других элементов-примесей, уступает ему свинец (его концентрации в пределах 0,004 – 0,006%), затем серебро и никель (в среднем 0,002 – 0,003%), меньше кобальта и молибдена (до 0,001%);

- в окисленных сульфатных рудах содержание марганца резко сокращается и едва достигает (0,014 – 0,029%), что особенно характерно для верхних горизонтов месторождения, как и для свинца, его содержание в поверхностных сульфатных рудах сокращается до (0,002 – 0,003%), в то время как с глубиной увеличивается и даже превышает концентрации в карбонатных рудах в два раза (в сульфатных – 0,012%, против 0,006% – в карбонатных). Авторы связывают это с распределением свинца в первичных рудах.

Содержание серебра в сульфатных рудах гораздо меньше, чем в карбонатных (0,001%), за исключением халькозиновых руд (0,004%). Содержание молибдена сохраняется на том же уровне, что и в карбонатных рудах, также как и кобальта, за исключением халькозиновых руд (0,0035 – 0,0040%).

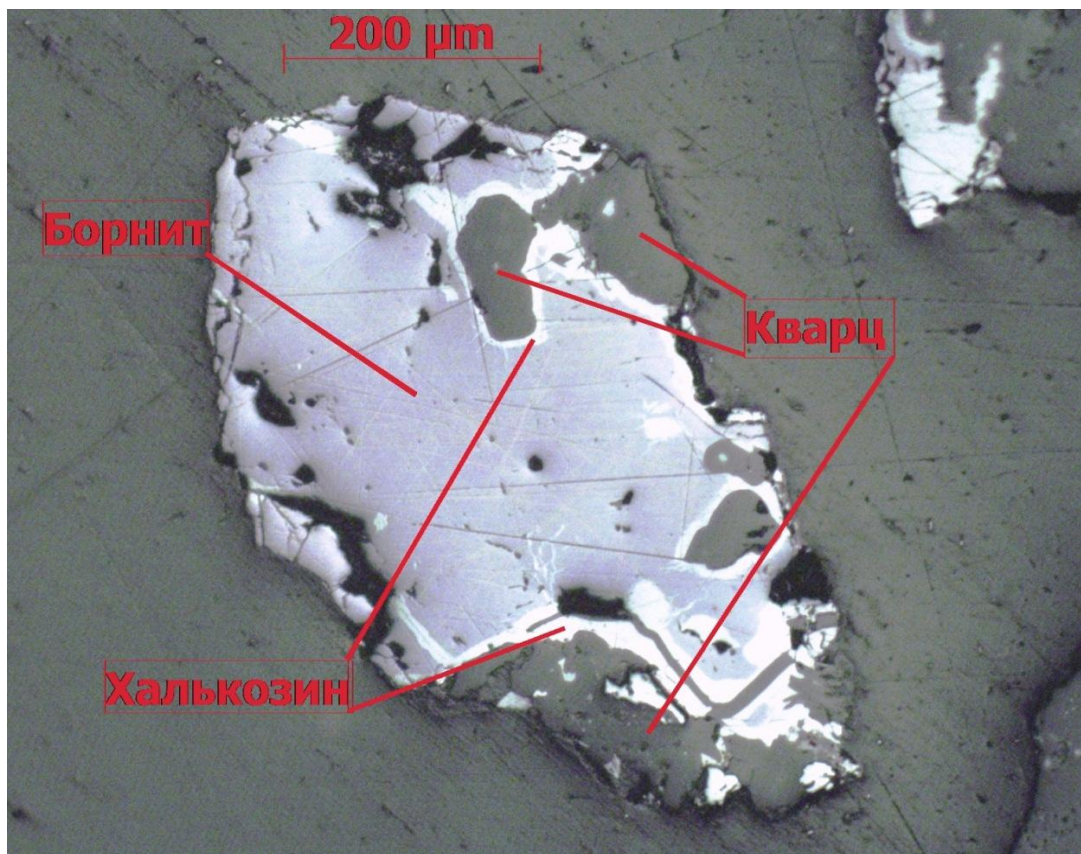


Рисунок 6 – Микрофотография образца борнит-халькозиновой руды в отраженном свете (фото Г.А. Юргенсона)

Таким образом, содержание элементов-примесей в карбонатных рудах выше, чем в сульфатных, что связано с миграционными свойствами элементов в сульфатных водах.

Наиболее распространенные сульфидные минералы месторождения – халькозин (Cu_2S) и борнит (Cu_5FeS_4), более редкие – халькопирит (CuFeS_2) и ковеллин (CuS) (рисунок 7) (Геология рудных месторождений зоны БАМ, 1983).

В зоне окисления распространены: сульфиды – халькозин (Cu_2S) вторичный, ковеллин (CuS), халькопирит (CuFeS_2); основные сульфаты –

брошантит ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), антлерит ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$), гидроокислы железа и марганца; основные карбонаты – малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), азурит ($\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$); оксиды – куприт (Cu_2O), тенорит (CuO); медь самородная и прочие (Наркелюн, Салихов, Трубачев, 1983).

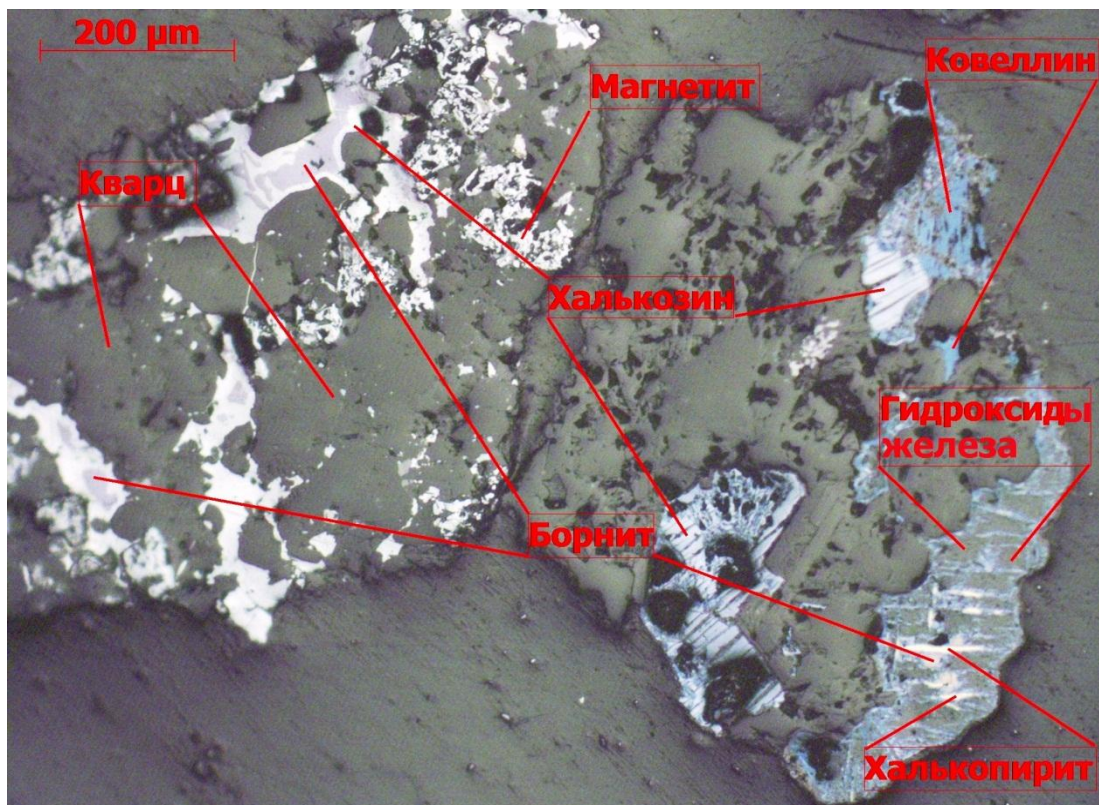


Рисунок 7 – Микрофотография образцов сульфидной руды в отраженном свете (фото Г.А. Юргенсона)

На микрофотоснимке (рисунок 7) в отраженном свете представлена ковеллин-халькозиновая ассоциация, в правой нижней части видны реликты борнита и халькопирита в гидроксидах железа.

По наличию минеральных форм, на месторождении выделяются следующие минеральные ассоциации: халькозин-борнитовые, халькопирит-пиритовые и брошантит-малахитовые (рисунок 8, 9) руды. В количественном отношении на месторождении в промышленных рудах преобладают халькозин-борнитовые, затем брошантит-малахитовые и, наконец, халькопирит-пиритовые руды.

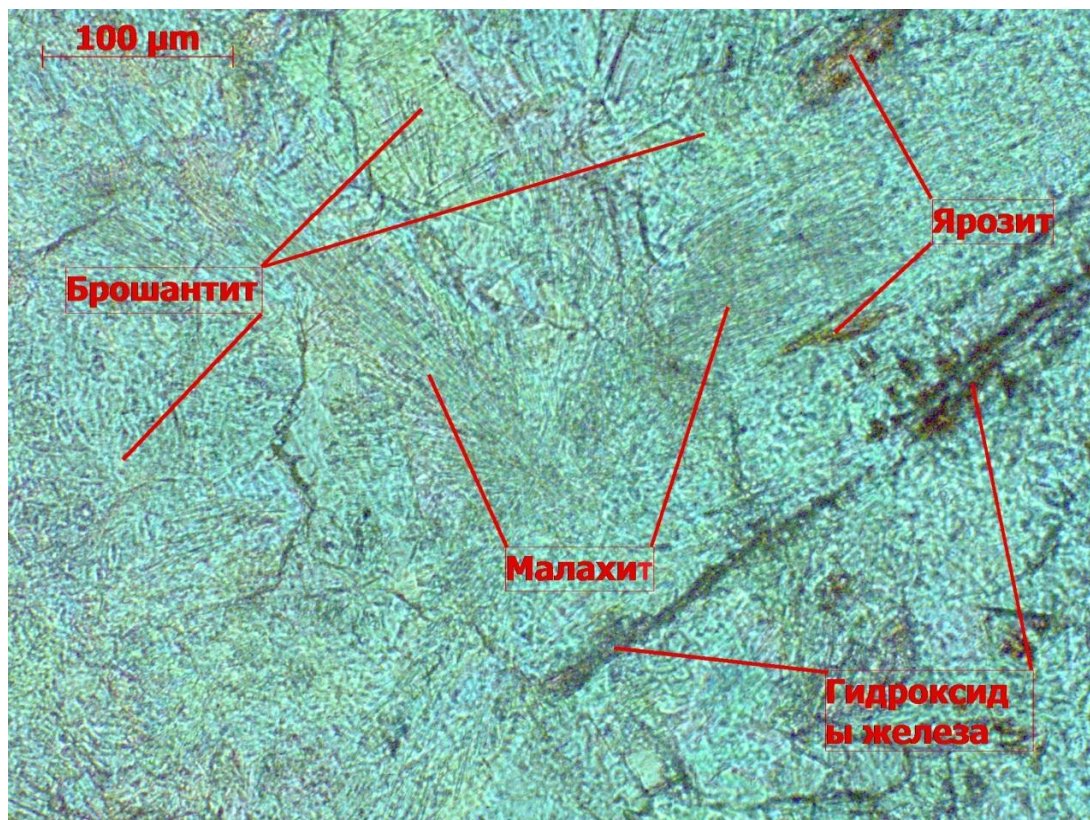


Рисунок 8 – Микрофотография шлифа брошантит-малахитовой руды в поляризованном свете (фото Г.А. Юргенсона)

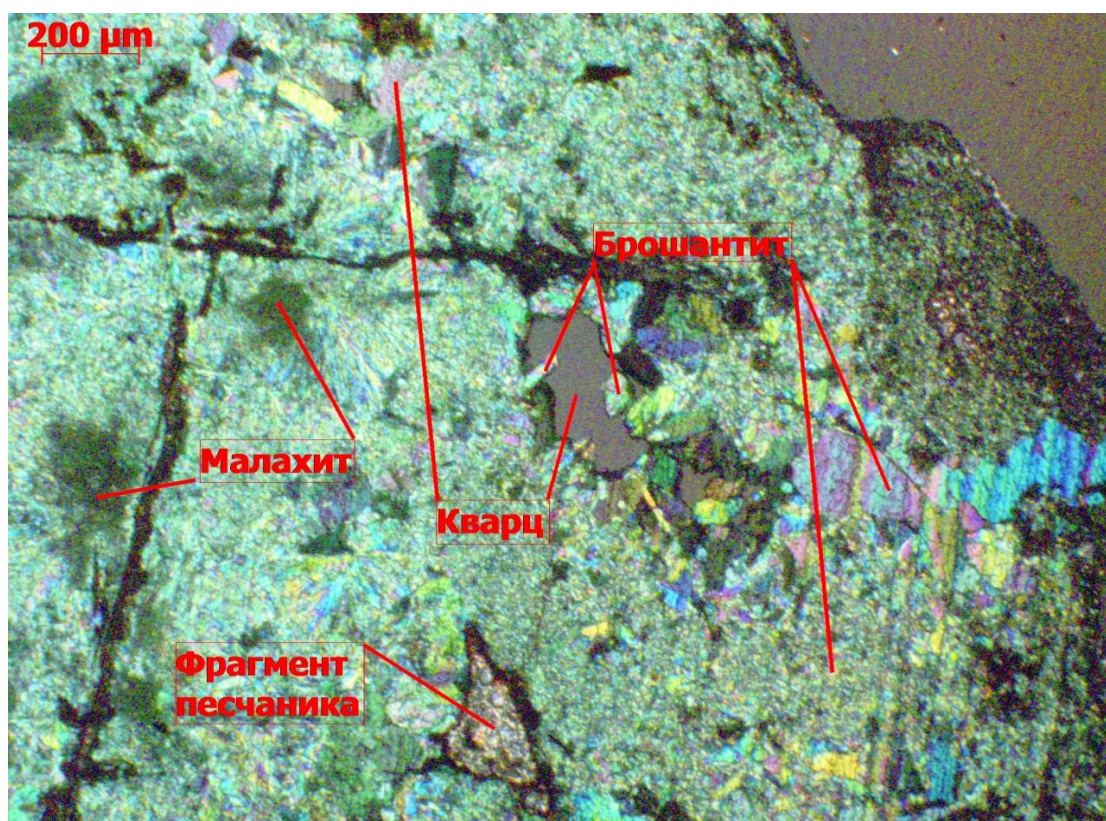


Рисунок 9 – Микрофотография шлифа брошантит-малахитовой ассоциации в поляризованном свете, Николь +. (фото Г.А. Юргенсона)

Среди сульфидных ассоциаций Ф.П. Кренделев выделяет следующую зональность – пирит-халькопиритовые руды сменяются борнитовыми, затем борнит-халькозиновыми и халькозин–ковеллиновыми (Кренделев, 1983).

Первичные руды Удоканского месторождения меди имеют сульфидный состав, подвергшийся впоследствии глубоким вторичным изменениям, среди которых важная роль принадлежит окислительным процессам. В связи с этим, выходы рудных тел на поверхность повсеместно затронуты процессами окисления. Как результат, в верхнем горизонте рудных выходов накапливаются минералы характерные для развитой зоны окисления. Уменьшение мощности рудных тел у поверхности происходит в результате выщелачивания компонентов и сокращения объема рудной массы (Зиновьев, 1985).

Сульфиды в зоне гипергенеза, в присутствии свободного кислорода и углекислоты становятся неустойчивыми и замещаются сульфатами, карбонатами и окислами (Сауков, 1975).

Окисленные руды распространены на всех выходах меденосного горизонта и представлены корочками и землистыми рыхлыми скоплениями зеленого цвета, состоящими из малахита, брошантита и других минералов зоны окисления. Наибольшая степень окисления, в глубинных рудах, характерна для участков интенсивной трещиноватости, примыкающих к разрывным нарушениям. Окисленные минералы меди в зонах разрывных нарушений отмечаются на глубине до 600 м (Рудные месторождения СССР, 1974).

На сегодня признано, что формирование зоны окисления Удоканского месторождения происходило в два этапа – доледниковый и криогенный, более современный (Удокан, 2003).

Древняя кора выветривания на Удоканском месторождении представлена, минералами, характерными для поздних стадий формирования зоны окисления, такими как: малахит, азурит, хризоколла, брошантит, антлерит и др. Для криогенного этапа формирования зоны окисления характерно обилие сульфатных минералов, в том числе содержащих кристаллизационную воду

(таблица 1): гидроантлерит, гидроброшантит, халькантит, гипс, удоканит, познякит, лангит и др. (Удокан, 2003), что схоже с минералообразованием зоны окисления в аридном климате. Такая характерная особенность зоны окисления Удокана обусловлена широким развитием многолетнемерзлых пород и, соответственно, недостатком воды в жидкой фазе.

Таблица 1 – Наиболее распространенные минералы зоны окисления Удоканского месторождения (по Еремину, 2004)

МИНЕРАЛЫ ДРЕВНЕЙ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ	
Название	Химическая формула
Малахит	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\cdot\text{CO}_3$
Азурит	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2\cdot(\text{CO}_3)_2$
Кальцит	CaCO_3
Антлерит	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4[\text{SO}_4]$
Брошантит	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6[\text{SO}_4]$
Гётит	FeOOH
Гематит	Fe_2O_3
Хризоколлы	$\text{Cu}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]\cdot n\text{H}_2\text{O}$
МИНЕРАЛЫ СИНХРОННЫЕ КРИОГЕНЕЗУ	
Гидроантлериты	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4[\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Гидроброшантиты	$\text{Cu}_{15}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{22}\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Халькантит	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Гипс	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бассанит, β -полугидрат	$2\text{CaSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$
Мелантерит	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Гидрогётиты	$\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Псиломелан	$\text{Mn}_2\text{O}\cdot \text{MnO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Фиброферрит	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Бескалиевый ярозит	$(\text{H}_2\text{O}) \text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Сульфат меди и железа	$(\text{Fe,Cu}) \text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
(Zn-Mn) Роценит	$(\text{Zn,Mn,Fe}) \text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Лангит	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (мон.)
Познякит	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (мон.)
Удоканит	$\text{Cu}_8(\text{OH})_{10}[\text{SO}_4]_3\cdot \text{H}_2\text{O}$
Гидробивериты	$\text{Pb} (\text{Cu, Fe, Al})(\text{OH})_6[\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Цианотрихит	$\text{Cu}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Халькофиллит	$\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3[\text{SO}_4]_3(\text{OH})_{27}\cdot 33\text{H}_2\text{O}$
Флюеллит	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Л.Ф. Наркелюн с соавторами (1983) выделяют следующие закономерности в размещении различных типов руд на Удоканском месторождении.

1. В поверхностных слоях – зона окисленных руд. Нижняя граница окисленных руд близко повторяет контуры поверхности месторождения. В зонах тектонических нарушений граница окисленных руд опускается до более значительных глубин. В местах с крутыми склонами окисленные руды отсутствуют, вероятно, скорости эрозии на крутых склонах намного превышают скорости образования окисленных руд. В более пологих формах рельефа окисленные руды присутствуют повсеместно.

2. Ниже окисленных руд располагаются смешанные руды в виде сплошной широкой полосы, нижние границы которой повторяют многие особенности границы распространения окисленных руд и морфологические контуры поверхности месторождения.

3. Сульфидные руды преимущественно находятся в глубоких горизонтах месторождения. Среди сульфидных руд встречаются иногда мелкие поля смешанных руд, а сами сульфидные руды в виде реликтов отмечены среди смешанных и даже окисленных типов руд. Такой характер распределения свидетельствует о неравномерности протекания процессов окисления.

Таким образом, выявляется довольно четкое зональное распределение типов руд в вертикальном разрезе (сверху вниз): окисленные – смешанные – сульфидные. Зона окисления Удокана имеет вид гребенки, окисленные руды уходят вглубь по трещинам, на глубину до 100 м и более (Птицын, 1992).

Зональность указанных типов руд на Удоканском месторождении соответствует выделенным С.С. Смирновым (1955) трем стадиям окисления сульфидных месторождений. Самая верхняя зона является зоной практически полного окисления. Ниже следует зона выщелачивания, представленная обычно осветленными породами, испытавшими на себе воздействие кислотных водных растворов (Щербина, 1972).

Минеральный состав окисленных руд находится в прямой зависимости от известковистости рудовмещающих пород: известковистые песчаники (с высоким содержанием кальцита) содержат малахит, азурит – основные карбонаты меди, неизвестковистые – брошантит и антлерит – основные сульфаты меди (Зиновьев, 1985; Птицын, 1992).

Окислы меди (таблица 2) характерны для зон гипергенеза медных месторождений. Более распространен куприт (Cu_2O) – минерал красного цвета с бурым оттенком, встречается в виде зернистых и кристаллических корочек, а также землистых и пористых масс в смеси с гидроокислами железа, называемых кирпичными медными рудами. Обычно куприт замещается малахитом ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), азуритом ($\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$), хризоколлой ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), т.е. является промежуточным образованием между сульфидом и карбонатом Cu. Тенорит (CuO) – минерал более редкий, чаще обнаруживается в виде промежуточной фазы в ряду куприт – малахит (Яхонтова, Грудев, 1978).

Таблица 2 – Характеристики окислов меди, представленных на Удоканском месторождении (составлено по Набойченко, Смирнов, 1974)

Название минерала	Формула	Содержание меди, %	Тип кристаллической решетки	Твердость (по шкале Мооса)	Плотность, г/см ³
Куприт	Cu_2O	88, 82	Кубическая	3,5 – 4	5,8 – 6,2
Тенорит	CuO	79, 89	Моноклинная	3,5 – 4	5,8 – 6,4

Минеральный состав сульфидных руд Удоканского месторождения является характерным для такого типа месторождений. Основные характеристики сульфидов меди приведены в таблице 3.

Окисление сульфидных минералов приводит к образованию более растворимых сульфатных форм (таблица 4), наличие которых, в свою очередь, является фактором, определяющим pH вод на месторождении. На сульфидных месторождениях в целом, более 1/3 гипергенных сульфатов относятся к солям железа, менее распространены соединения меди, цинка и свинца и др. (Яхонтова, Грудев, 1978). На Удоканском месторождении преобладают сульфаты меди, а также сульфаты окисного и закисного железа.

Таблица 3 – Характеристики сульфидов меди, встречающихся на Удоканском месторождении (составлено по Набойченко, Смирнов, 1974)

Название минерала	Формула	Содержание меди, %	Тип кристаллической решетки	Твердость (по шкале Мооса)	Плотность, г/см ³
Халькопирит	CuFeS ₂	34, 56	Тетрагональная	3 – 4	4,1 – 4,3
Борнит	Cu ₅ FeS ₄	63, 33	Ромбическая	3	4,9 – 5,3
Халькозин	Cu ₂ S	79, 86	Ромбическая	2,5 – 3	5,5 – 5,8
Ковеллин	CuS	66, 48	Слоистая	1,5 – 2	4,6 – 4,7
Дигенит	Cu _{2-x} S	78, 11	Псевдокубическая	2,5 – 3	5,5 – 5,7
Тенантит	3Cu ₂ S·As ₂ S ₃	51,57	Кубическая	3 – 4	4,62

Таблица 4 – Характеристики сульфатов меди, встречающихся на Удоканском месторождении (составлено по Набойченко, Смирнов, 1974)

Название минерала	Формула	Содержание меди, %	Тип кристаллической решетки	Твердость (по шкале Мооса)	Плотность, г/см ³
Халькокианит	CuSO ₄	39,9	Ромбическая	3,5	3,65
Халькантит	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25,5	Триклинная	2,5	2,28
Бутит	CuSO ₄ ·7H ₂ O	22,16	Моноклинная	2 – 2,5	2,1
Антлерит	CuSO ₄ ·2Cu(OH) ₂	53,82	Ромбическая	3,5	3,88 – 3,93
Брошантит	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	56,31	моноклинная	3,5 – 4	3,97 – 4,1

Среди рассматриваемых сульфатов – большинство кристаллогидратные формы, различающиеся только по количеству связанной воды. Сульфаты образуются часто как сезонные или техногенные минералы, представляя выцветы, налеты и порошковатые корочки на стенках горных выработок, на рудных отвалах. Окраска железных купоросов слегка желтоватая, голубоватая. Растворимость в воде высокая. Диагностирование каждого минерального вида в этой группе затруднено из-за большого сходства их друг с другом. Среди сульфатов железа наиболее распространен и обычен мелантерит (Fe⁺²[SO₄]·7H₂O) или его медистая разновидность – пизанит ((Fe⁺², Cu)[SO₄]·7H₂O). Иногда в натечных корочках купоросов можно обнаружить два-три минерала, которые различаются содержанием воды. Одно из основных условий

устойчивости сульфатов закисного железа – пониженный окислительный потенциал среды.

К купоросам относятся легко растворимые в воде нормальные водные сульфаты меди, среди которых более обычен триклинный пятиводный халькантит. Минерал характерен как для горизонта подзоны вторичного обогащения (по халькозину), так и для поверхностных рудных выходов и отвалов. Может рассматриваться в качестве современного сезонного образования. Характеризуется волокнистыми агрегатами яркой синей окраски, которая с поверхности светлеет в связи с изменением водосодержания минерала (Яхонтова, Грудев, 1978; Зиновьев, 1985).

Моноклинный бутит ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) из группы мелантерита похож на халькантит, но по окраске более светлый, голубой. Встречается реже. Может содержать примеси железа и магния. Условия образования и нахождения те же, что и у халькантита (Яхонтова, Грудев, 1978; Зиновьев, 1985).

Л.К. Яхонтова, А.П. Грудев (1978) выделяют вторую группу медистых сульфатов, имеющих более сложный состав. Минералы в ней содержат кроме меди катионы Na, K, Ca, Fe. Девиллин ($\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в виде яблочно-зеленых корочек, развитых в заброшенных выработках на руде и на деревянной крепи. Крёнкиту ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), натрохальциту ($\text{NaCu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) и лейтониту ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) свойственны голубые волокнистого сложения агрегаты. Эти сульфаты ассоциируются с халькантитом, атакамитом ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), антлеритом.

На Удоканском месторождении распространены карбонаты меди (таблица 5), также встречается медь самородная. Последняя характерна для зоны цементации сульфидных пород, как отмечают Л.К. Яхонтова, А.П. Грудев (1978), и встречается в окисленной зоне в виде кристаллов.

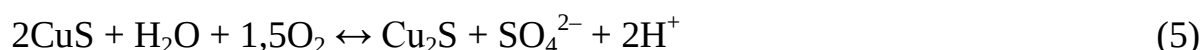
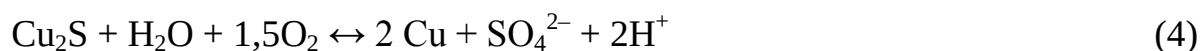
Для вмещающих пород характерна высокая степень известковистости: песчаники содержат кальцит и доломит в качестве цементирующих минералов. Благодаря этому в зоне окисления Удокана широко представлены основные карбонаты меди – малахит, азурит.

Таблица 5 – Характеристики карбонатов меди, встречающихся на Удоканском месторождении (составлено по Набойченко, Смирнов, 1974)

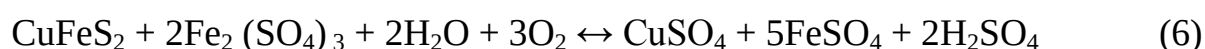
Название минерала	Формула	Содержание меди, %	Тип кристаллической решетки	Твердость (по шкале Мооса)	Плотность, г/ см ³
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,4	Моноклинная	3,5 – 4	3,9 – 4,1
Азурит	$\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3	Моноклинная	3,5 – 4	3,77 – 3,89

Отмечена закономерность размещения карбонатных и сульфатных минералов зоны окисления (Удокан, 2003). Первые преимущественно располагаются в глубинных горизонтах, в то время как, сульфатные минералы чаще встречаются в поверхностных слоях, а также по горизонту штолен. Как известно, сульфаты характерны для начальных этапов развития зоны окисления (Смирнов, 1951).

Таким образом, для Удоканского месторождения меди характерно большое разнообразие минералов меди – сульфиды, оксиды, сульфаты, карбонаты и пр. Все эти минералы отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами. В данный момент месторождение, как геосистема находится в устойчивом состоянии. Его разработка приведет к формированию новой техногенной геохимической системы, в которой вследствие вскрытия глубокозалегающих сульфидных руд интенсифицируются окислительные процессы, приводящие к формированию кислых растворов, за счет окисления сульфидов (Колонин, Птицын, 1974; King, 1966):



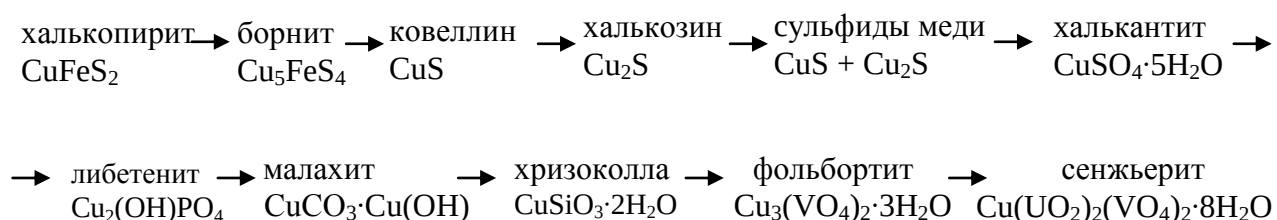
Продукты реакции окисления пирита (уравнение 2) являются активными реагентами преобразования других сульфидов (Голева, 1977; Crase, 1980; Valente, Gomes, 2009):



В результате вышеописанных процессов pH грунтовых и поверхностных вод подобных техногенных ландшафтов опускается до 2 и ниже, что является

благоприятным условием для образования ореолов рассеивания рудных элементов, в том числе и меди (Давиденко, 1998).

По мнению В.В. Щербины (1972) процесс выветривания главнейших породообразующих минералов происходит стадийно, согласно принципу Оствальда, образуется ряд промежуточных соединений. Такие соединения нестабильны и неустойчивы в нормальных условиях, А. Е. Ферсман (1922) называл такие промежуточные соединения – мутабильными. Для медных сульфидных месторождений, подверженных процессам окисления, характерен следующий ряд минеральных преобразований (Щербина, 1972):



Описанный минеральный состав Удоканского месторождения и механизмы его преобразования, позволяют прогнозировать геохимическую трансформацию данной территории, вследствие вскрытия рудных пластов и интенсивного протекания окислительных процессов.

Состояние запасов руд Удоканского месторождения по российской классификации оценивается в 1516339 тыс.т. балансовых руд, к которым относятся руды с содержанием меди более 0,6%; 449129,2 тыс.т. забалансовых руд с содержанием меди 0,2-0,6%. К пустой породе относятся руды с содержанием менее 0,2% меди (Отчет о предварительной ... , 2010 [Электронный ресурс]).

С учетом того, что наиболее распространенным сульфидным минералом месторождения является халькозин, при окислении одной тонны пустой породы будет образовываться около 850 мл серной кислоты.

Разработку месторождения ООО «БГК» планирует вести открытым способом (официальный сайт Байкальской горной компании [Электронный ресурс]). Предполагается организация трех карьеров с вывозом пустых пород в

отвалы. Карта-схема расположения объектов при разработке месторождения представлена на рисунке 10 (Отчет о предварительной ..., 2010 [Электронный ресурс]).

Всего при разработке месторождения в отвалы будет перемещено 414206,42 тыс. м³ пустых пород с учетом коэффициента рыхления 1,3 (Прошин и др., 2001). При средней плотности горных пород кеменской серии 2650 кг/м³ (Удокан, 2003), масса будет равна 1097647 тыс.т. Исходя из этих данных максимально возможное образование серной кислоты будет равно 929707 тыс. литров.

Безусловно, количество кислоты при окислении сульфидсодержащих отвалов будет существенно меньше в виду того, что не вся масса пустых пород имеет такое содержание сульфидов меди. Кроме того, часть серной кислоты нейтрализуется при реакции с карбонатами.

Тем не менее, данные расчеты позволяют утверждать, что окисление отвалов пустых пород будет способствовать образованию кислых дренажных вод и формированию сернокислого ландшафта на достаточно большой территории. В свою очередь, рассеивание рудных элементов посредством кислых рудничных вод, приведет к геохимическому преобразованию территории и ухудшению экологической обстановки в регионе.

Формированию сернокислого ландшафта также будет способствовать добыча полезных компонентов (в частности меди) с использованием серной кислоты, поскольку складирование отработанных шламов планируется в хвостохранилище (Отчет о потенциальной ... , 2010 [Электронный ресурс]).

Длительность существования техногенного сернокислого ландшафта трудно прогнозировать, в связи с тем, что не известны темпы окисления сульфидов (Елпатьевский, Елпатьевская, 1999). Однако, применение методов экспериментального моделирования и приведенных выше расчетов позволяет оценить максимальное количество образующейся серной кислоты и потенциальные объемы выноса подвижных элементов.

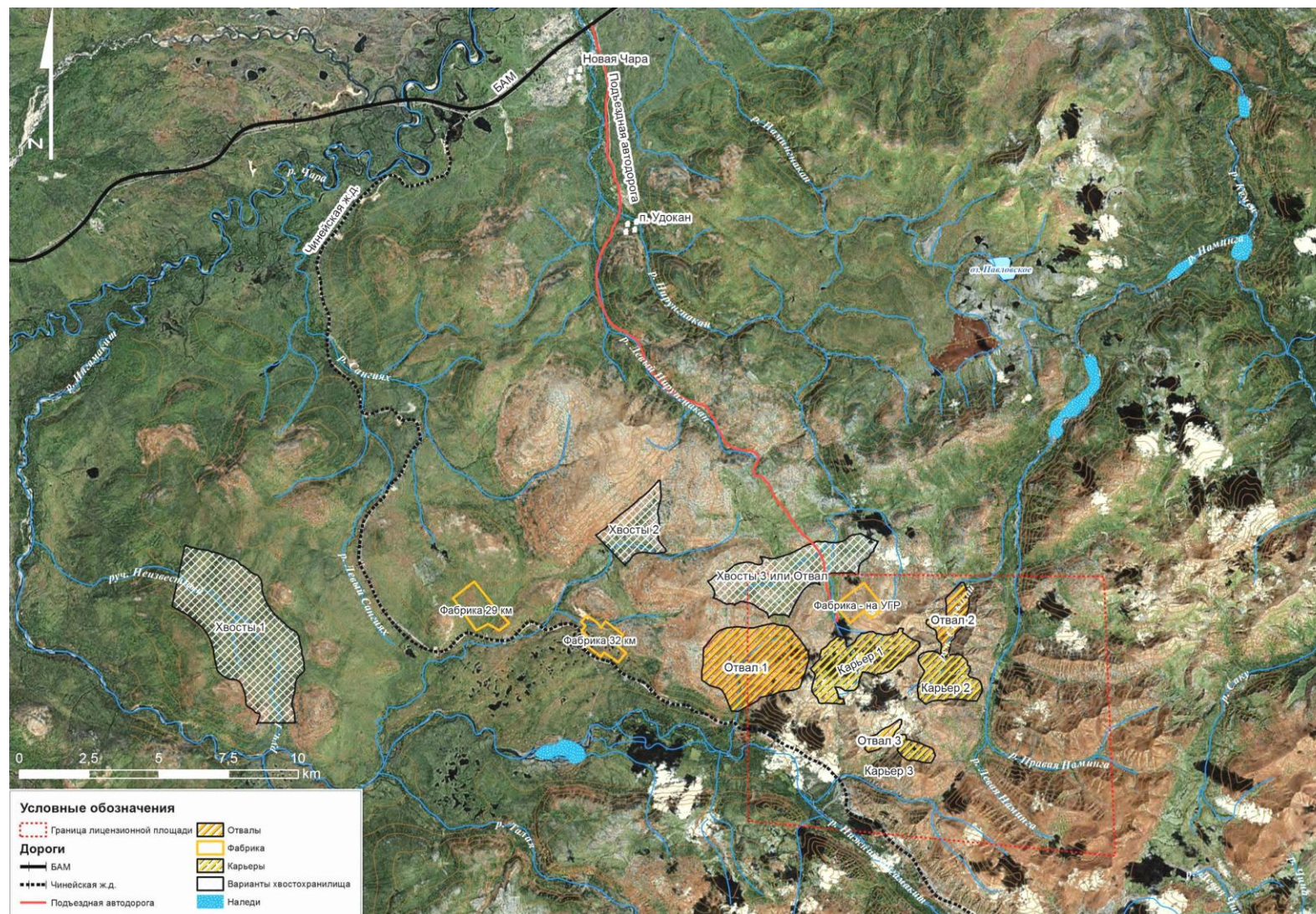


Рисунок 10 – Общее расположение объектов промышленного комплекса на Удоканском месторождении (по Отчет о предварительной ..., 2010 [Электронный ресурс])

При оценке потенциальных экологических и социальных воздействий и рисков, связанных с разработкой месторождения Удоканское, в числе прочих, указываются такие аспекты как «Формирование кислых стоков и выщелачивания металлов из отвалов пустой породы и склада забалансовой руды» и «Дренаж из хвостохранилища», что приведет к отрицательному воздействию на водную флору и фауну бассейна реки Чара из-за загрязнения водотоков металлами и изменения кислотности (Отчет о потенциальной ... , 2010 [Электронный ресурс]).

Для внедрения необходимых дополнительных мероприятий с целью минимизации данных рисков предполагается:

1. Изучить потенциал образования кислых стоков и выщелачивания металлов - провести тестирование и моделирование данных процессов;
2. Исследовать водную флору и фауну бассейна реки Чара;
3. Организовать системы дренажа с отвалов пустой породы и складов забалансовой руды;
4. Провести частичную (прогрессивную) рекультивацию отвалов по мере их формирования;
5. Установить оборудование по очистке стоков с обеспечением его работы после закрытия предприятия;
6. Установить мониторинговые скважины для отслеживания и перехвата распространения загрязнения;
7. Исследовать инженерные условия и гидрологический режим на площадках для потенциального размещения хвостохранилища;
8. Предусмотреть дополнительную изоляцию хвостохранилища в случае его размещения в долине ручья Неизвестный в результате высокой проницаемости основания.

Как видно на рисунке 10 вся территория Удоканского месторождения покрыта обширной сетью водотоков, соответственно расположение таких объектов как отвалы и хвостохранилища представляется потенциально опасным с геохимической и геоэкологической точки зрения.

Удоканское медное месторождение станет одним из крупнейших когда-либо освоенных месторождений меди в мире. Байкальской горной компанией (БГК) планируется введение в эксплуатацию промышленного комплекса с объемом переработки 36,3 млн.т. руды в год (Официальный сайт Байкальской горной компании [Электронный ресурс]).

Введение в эксплуатацию такого мощного промышленного объекта приведет к разрушению на обширной территории естественных природных комплексов. БГК планируется проведение рекультивации на нарушенных территориях. Однако, как показывает опыт разработки Норильского промышленного комплекса, расположенного в сходных климатических и геоморфологических условиях, восстановление растительных сообществ в зоне распространения многолетнемерзлых пород, а значит и рекультивация идет крайне медленно, что усугубляется полным уничтожением и без того скудного почвенного покрова на больших площадях (Скворцов, Яхеев, 2012).

2 Экспериментальное исследование процессов окисления удоканских медных руд

2.1 Методика проведения экспериментов

Методология постановки экспериментов по выщелачиванию сульфидных и окисленных руд, была заимствована из разных источников, описывающих предыдущий опыт проведения подобных исследований (Иванов, Базарова, 1985; Маркович, 1999; Птицын, Сысоева, 1995; Птицын, Куляпина, 1996). В ходе проведения исследовательской работы методика совершенствовалась.

Эксперименты по выщелачиванию удоканской руды проводились в период с 2001 по 2013 годы на базе лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии (ИПРЭК СО РАН) и лаборатории экогеологии Института геологии и минералогии (ИГМ СО РАН), всего в ходе исследований было поставлено 456 опытов.

Для проведения лабораторных исследований использовались прозрачные пластиковые сосуды, удобные при замораживании растворов и наблюдения.

Важным условием являлась герметичность используемых сосудов, поскольку предшествующий опыт проведения подобных экспериментальных работ (Птицын, Сысоева, 1995) показал, возможность подтягивания влаги по капиллярам льда к поверхности за счет испарения, и кристаллизации сульфатов меди на стенках сосуда.

Для приготовления реагента – выщелачивающего сернокислого раствора, использовались дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72) и серная кислота марки ОСЧ (96%). Уровень кислотности растворов определялся двумя pH-метрами: Radelkis Laboratory Divital pH-meter OP-211/1 с использованием pH-электрода совместно с электродом сравнения и АНИОН-7000 с помощью комбинированного электрода ЭСК-10601/4 (рисунок 11).

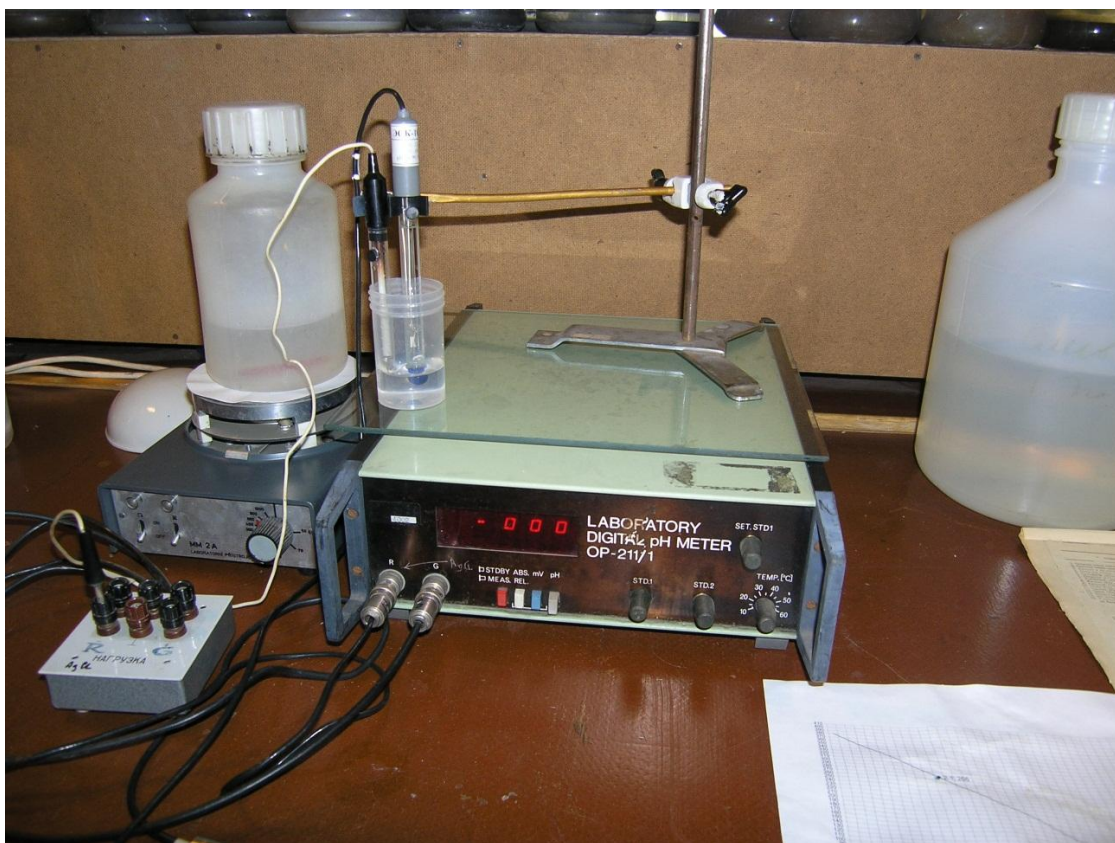


Рисунок 11 – Установка для измерения pH растворов

Для выщелачивания руд применялись сернокислые растворы разного уровня кислотности ($\text{pH}=0.6$, $\text{pH}=1$, $\text{pH}=2$, $\text{pH}=3$), выбор такого диапазона содержаний H^+ в исходных растворах был основан на литературных данных о кислотности дренажных рудничных вод, которая соответствует $\text{pH}=1\div 2$, а по некоторым данным значительно ниже 1 (Nordstrom, 1991; Перельман, Касимов, 1999; Sidenko et al., 1998; Bigham, Nordstrom, 2000; Habbard et al., 2009 и пр.).

Образцы руды для экспериментов были отобраны на Удоканском месторождении с участков Наминга из отвалов штольни №2 – сульфидная борнит-халькозиновая руда, из отвалов штолен №3 и №3а участка Западный – окисленная брошантит-малахитовая руда.

Минералогический анализ образцов руд проводился в ЛИЦИМС (г. Чита) аналитиком Е.И. Ищук, результаты представлены в таблице 6.

Химический анализ образцов руд (таблицы 7, 8) выполнен в ЗАО «СЖС Восток лимитед» методом масс-спектрометрии с индуктивно

связанной плазмой на спектрометре Perkin Elmer NexION 300D, общие сера и углерод определялись методом инфракрасной абсорбции на газоанализаторе LECO CS230 SHNS.

Таблица 6 – Результаты минералогического анализа руд Удоканского месторождения

№ п/п	Сульфидная руда		Окисленная руда	
	Минералы	Содержание, %	Минералы	Содержание, %
1	Кварц	40,41	Кварц	37,66
2	Полевые шпаты	34,23	Полевые шпаты	18,23
3	Борнит	9,87	Брошантит	37,28
4	Халькозин	8,36	Малахит	3,18
5	Магнетит	6,6	Антлерит	2,17
6	Лимонит	0,43	Азурит	1,21
7	Брошантит	≤0,1	Халькозин	0,27
8	Ильменит		Хризоколла	Ед.зн.
9	Халькопирит		Борнит	Ед.зн.

Таблица 7 – Состав руд Удоканского месторождения, мас. %

Образец руды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Сульфидная	64,24	0,82	9,33	12,16	0,03	0,48	0,77	2,66	2,4	0,11
Окисленная	59,3	0,3	9,16	4,83	0,04	0,32	0,84	2,09	2,01	0,11

Таблица 8 – Микрокомпонентный состав руд Удоканского месторождения, г/т

Тип руды	Cu	Zn	Pb	Ba	Be	Cd	Cr	Mo	V	Sr	Ni	Co	Ag	Zr
Сульфидная	2·10 ⁴	51	11.4	118	1.7	0.2	73	1.7	128	84.6	11.6	6.2	10	333
Окисленная	1,5·10 ⁴	14	9.8	191	1.5	0.2	30	2.7	69	93	11.5	5.6	10	190

Во всех экспериментах использовались дробленые образцы удоканских руд (классы ≤0,063 мм и 0,5÷1 мм в диаметре) (рисунок 12). Основным преимуществом измельченной руды, которое и определило наш выбор, является увеличение химически активной поверхности минералов и,

соответственно, ускорение процесса выщелачивания, чем при реакции с цельным куском руды, как в экспериментах с малахитовой таблеткой (Птицын, Сысоева, 1995).



Рисунок 12 – Образец дробленной окисленной удоканской руды (класс $0,5\div 1$ мм), использованной в экспериментах по выщелачиванию

Эксперименты с измельченной рудой не могут полностью соответствовать естественным условиям выщелачивания выходов рудных тел на поверхность, но достаточно объективно отражают протекание процессов окисления, происходящих в заскладированных горнопромышленных отвалах.

Выщелачивание осуществлялось при разном соотношении твердой и жидкой фаз (т:ж), которое рассчитывалось при сопоставлении массы навески руды (m_n) в граммах, с массой сернокислого раствора (m_p) в граммах

$$т : ж = m_n : m_p \quad (7)$$

Эксперименты проводили при отрицательной (-7°C – что соответствует температурному режиму многолетнемерзлых толщ Удоканского месторождения) и при положительной ($+25^\circ\text{C}$ – соответствует стандартным условиям) температурах. В предварительных экспериментах с сульфидной рудой температура составляла -20°C и $+20^\circ\text{C}$.

Для полного смачивания рудной поверхности образцы растворов встряхивались, затем часть сосудов помещалась в морозильную камеру, часть оставалась при положительной температуре.

Для получения статистически достоверных экспериментальных данных, каждый опыт проводили в трех повторах.

Концентрация меди в продуктивном растворе определялась методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы "Перкин Элмер" 3030 В с приставкой MHS-20 в Аналитическом центре Объединенного института геологии, геофизики и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), центр аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий Госстандарта России. Исполнитель – инженер-химик В.Н. Ильина.

Полученные нами данные о миграции меди в криогенных условиях позволили предположить, что другие элементы могут вести себя сходным образом в условиях отрицательных температур. Для этого были проведены эксперименты по выщелачиванию сульфидных и окисленных образцов удоканских руд, растворы которых исследовались методом атомно-эмиссионной спектрофотометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрофотометре Perkin Elmer Optima 5300 DV на содержание 31 химического элемента в аккредитованной лаборатории «СЖС Минералз Сервис Восток Лимитед» (г. Чита).

В части экспериментов концентрация меди в продуктивном растворе, определялась автором с помощью метода ускоренного фторо-йодометрического титрования, предпочтительного для слабокислых растворов (Подчайнова, Симонова, 1990; Основы аналитической химии, 2001). Метод основан на взаимодействии иона Cu^{2+} с избытком йодида калия и титровании выделившегося йода тиосульфатом натрия. Данная методика определения концентрации меди дает возможность предварительно связывать элементы примеси в растворе, такие как железо, серебро и пр., бифторидом аммония, что не позволяет примесям оказывать воздействие на

количество используемого титранта, соответственно, и концентрация меди определяется достаточно точно.

Ускоренный фторо-йодометрический метод определения меди

Определение меди основано на последовательном йодометрическом титровании без отделения мешающих примесей, при этом, железо, олово, алюминий и ряд других элементов, за исключением Mn, связываются в недиссоциирующие комплексы с NH_4F .

Реактивы:

1. Соляно-уксусная смесь:



2. Аммоний фтористый: 60 г NH_4F + 100 мл H_2O ,

- из бифторида: 60 г $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ + 30 мл H_2O + 70 мл NH_4OH ,

3. Крахмал растворимый 0,5 – 1%,

4. Тиосульфат натрия: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,1 н.; 0,05 н.; 0,01 н.,

5. Калия йодид: KJ – 25%.

Ход анализа:

В коническую колбу наливают исследуемый раствор, добавляют 3,5 мл соляно-уксусной смеси, затем приливают 5 мл раствора фторида аммония, тщательно перемешивают, смачивают бесцветной или молочно-белой жидкостью внутренние стенки, затем приливают 10 мл раствора йодистого калия (25%), помешивая раствор добавляют титрант ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до светло-соломенного цвета, добавляют 3-5 мл крахмала и выделившийся I_2 титруют по каплям тиосульфатом натрия до исчезновения сине-фиолетовой окраски, пока раствор не становится прозрачным или молочно-белым.

Схема анализа:

V_a – объем аликвоты

+ 3,5 мл соляно-уксусной смеси.

+ 5 мл фторида аммония

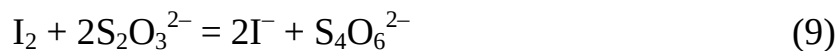
+ 10 мл йодистого калия 25%,

+ тиосульфат натрия 0,02 н.

+ 3-5 мл крахмала,

+ по каплям тиосульфат натрия 0,02 н.

Йодометрическое определение меди основано на реакциях:



Формула:

(Титр по меди = 1,271)

$$\text{Cu} = V_{\text{T}} \cdot 1271 / V_{\text{a}} \quad (10)$$

где, Cu – концентрация меди в мг/л, V_{T} – объем титранта ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), V_{a} – объем аликвоты.

Были выбраны следующие параметры для проведения экспериментов:

– при разном соотношении т:ж

а) т:ж=2,5:1,

б) т:ж=1:5;

– разной продолжительностью взаимодействия раствора с рудой (1, 5, 15, 30, 60 и 90 суток);

– фракция рудной навески массой 5 г

а) $\leq 0,063$ мм,

б) $0,5 \div 1$ мм;

– кислотность растворов (pH=3, 2, 1 и 0,6)

В экспериментах с окисленной рудой использовались образцы с крупностью только $0,5 \div 1$ мм, поскольку ранее проведенные исследования показали, что эта фракция характеризуется наибольшей химической активностью в процессах выщелачивания. Окислительное выщелачивание производилось при соотношении т:ж=1:5 (6 г руды на 30 г раствора), длительность выщелачивания 1, 5 и 15 суток.

Дополнительно были проведены исследования, позволяющие оценить влияние температурного и фазового состояния исходного раствора на интенсивность выщелачивания.

Первоначально в сосуде замораживалось 15 г сернокислого раствора, затем поверх льда помещалась навеска окисленной руды, после чего сосуд вновь помещался в морозильную камеру, с целью охлаждения, далее использовались разные варианты заполнения сосудов:

Вариант I. С целью предотвращения смачивания рудной навески отдельно замораживалось 15 г раствора и затем помещались поверх руды, которая оказывалась между двух блоков льда, не имея непосредственного контакта с жидкой фазой (рисунок 13).



Рисунок 13 – Поверх руды помещен блок замороженного раствора диаметром равным диаметру сосуда

Вариант II. Приливался теплый раствор, комнатной температуры ($+25^{\circ}\text{C}$) объемом 15 мл,

Вариант III. Приливался талый раствор, температура которого составляла ($+5^{\circ}\text{C}$) объемом 15 мл.

Вариант IV. Поверх руды, приливался охлажденный раствор ($0^{\circ}\text{C} \div +0,5^{\circ}\text{C}$), в состоянии «мокрый снег», с мелкими кристалликами льда, но

достаточно легко переливающийся. Такое состояние достигалось постоянным перемешиванием раствора при его охлаждении.

После добавления раствора, сосуды вновь помещались в морозильную камеру и хранились там при $T = -7^{\circ}\text{C}$.

С целью минимизации контакта тающего раствора с рудой процедура размораживания осуществлялась следующим образом: блок замороженного льда с вмороженной рудой из сосуда помещался в воронку с фильтровальной бумагой. Такой метод оттаивания позволяет избежать длительного контакта минеральных зерен с талым сернокислым раствором, соответственно исключает значительные изменения концентрации меди после полного оттаивания.

2.2 Анализ экспериментальных данных

Экспериментальное изучение процессов окислительного выщелачивания, позволяет имитировать их протекание в естественных условиях и выявить наиболее значимые факторы.

Интенсивность извлечения меди и других элементов из сульфидных и окисленных руд Удоканского месторождения зависит от целого ряда условий, наиболее важными из которых являются: температура, соотношение твердой и жидкой фаз, концентрация растворов и длительность их воздействия.

Переход элементов в подвижное состояние в зоне криогипергенеза сульфидных месторождений определяется *криогенным концентрированием* серной кислоты в растворе, как основного выщелачивающего реагента (Птицын и др., 2009).

Значения коэффициента криогенного концентрирования сернокислых растворов, при отрицательных температурах, для используемых значений исходных pH, представлены на рисунке 14, из которого следует, что со снижением кислотности исходных растворов значения данного коэффициента увеличиваются кратно.

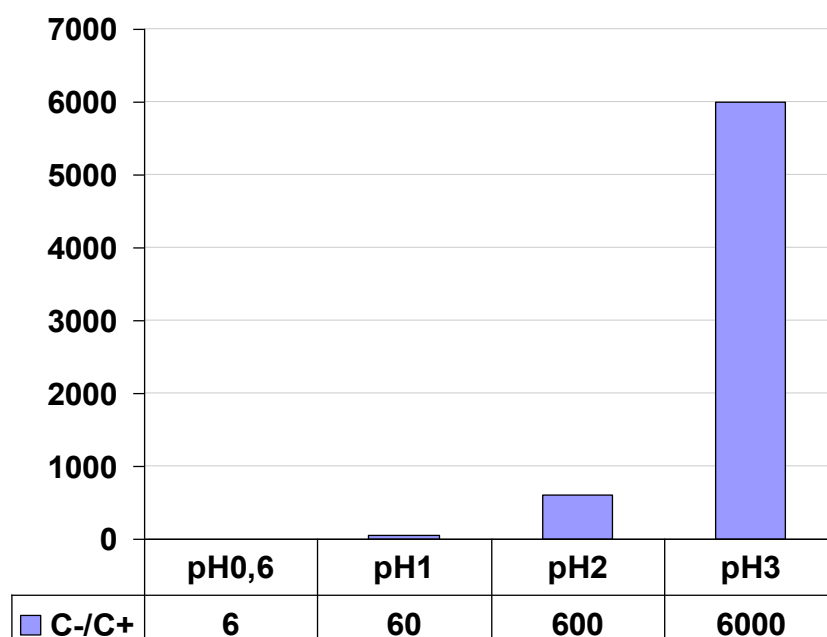


Рисунок 14 – Коэффициент криогенного концентрирования растворов при -20°C с различным исходным pH

Криогенное концентрирование растворов с одной стороны интенсифицирует процессы окисления, в то время как, сами отрицательные температуры снижают скорости реакций согласно уравнению Аррениуса. Преобладание того или иного фактора определяет протекание процессов окислительного выщелачивания (Птицын и др., 2009).

Однако значительное извлечение элементов из руд в условиях низких температур определяется не столько концентрированием серной кислоты в растворе в процессе вымораживания, сколько за счет наличия незамерзающих переохлажденных растворов, объем которых зависит от исходной кислотности.

На диаграмме фазового состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (рисунок 15), показано, что при понижении температуры, например до -20°C , концентрация серной кислоты в переохлажденной жидкой фазе будет всегда одинаковой независимо от исходного уровня pH. При этом объем незамерзающей фазы будет тем больше, чем выше первоначальная кислотность, поскольку на каждую часть серной кислоты приходится определенная доля воды.

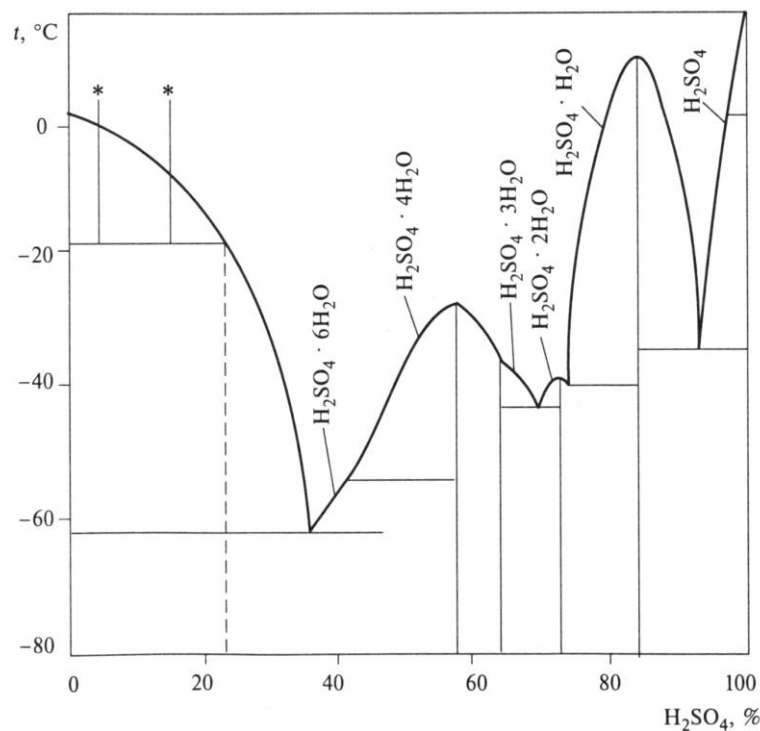


Рисунок 15 – Фазовая диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (Справочник...,1963). Дополнительные линии в левой части диаграммы иллюстрируют механизм буферирования концентрации растворенного вещества (H_2SO_4).

Присутствие незамерзающих сернокислых растворов в условиях многолетнемерзлых пород будет способствовать протеканию процессов окислительного выщелачивания.

Таким образом, наиболее значимым фактором криогенного выщелачивания сульфидных руд является исходная кислотность, определяющая объем реактивного незамерзающего раствора.

Для сравнения интенсивности выщелачивания при положительной и отрицательной температурах нами использовался коэффициент **К**:

$$K = C_{\text{Cu}^-} / C_{\text{Cu}^+} \quad (11),$$

где C_{Cu^-} – концентрация меди в отработанном растворе в экспериментах при $T = -20^\circ\text{C}$, а C_{Cu^+} – концентрация меди в отработанном растворе в экспериментах при $T = +20^\circ\text{C}$.

Этот показатель позволяет оценить влияние разных температур на эффективность процесса окисления.

Значения **К** для экспериментов по выщелачиванию сульфидной руды серноокислыми растворами разной концентрации, при разном соотношении т:ж, длительностью 90 дней, представлены в таблицах 9 - 10.

Таблица 9 – Результаты экспериментов по выщелачиванию меди из сульфидной руды серноокислым раствором и коэффициент **К** (т:ж=1:5)

Концентрация H_2SO_4	$T=-20^{\circ}C$	$T=+20^{\circ}C$	К
	C_{Cu} , г/л	C_{Cu} , г/л	
pH=0,6	3,26	11,11	0,29
pH=1	2,5	3,5	0,74
pH=2	0,76	0,01	76
pH=3	0,09	0,001	90

Таблица 10 – Результаты экспериментов по выщелачиванию меди из сульфидной руды серноокислым раствором и коэффициент **К** (т:ж=2,5:1)

Концентрация H_2SO_4	$T=-20^{\circ}C$	$T=+20^{\circ}C$	К
	C_{Cu} , г/л	C_{Cu} , г/л	
pH=0,6	21,04	22,93	0,92
pH=1	4,91	0,42	11,7
pH=2	0,31	0,02	15,5
pH=3	0,02	0,01	2

Коэффициент **К** показывает, что отрицательные температуры более эффективны при выщелачивании слабоокислыми растворами при достаточном объеме жидкой фазы т:ж=1:5 (рисунок 16).

В целом по экспериментам с недостатком жидкой фазы наибольшие значения коэффициента **К** характерны для опытов с растворами pH=2 (рисунок 17).

Для экспериментов с большим количеством раствора (т:ж=1:5), характерен большой разброс значений **К** от 0,29 до 90, при этом, постепенное увеличение значений показывает обратную зависимость от кислотности исходного раствора, и прямопропорциональную зависимость от коэффициентов криогенного концентрирования, характерных для этих

растворов. Это позволяет предположить определяющее значение фактора *криогенного концентрирования*, когда отрицательные температуры не снижают, а стимулируют протекание процессов окисления.

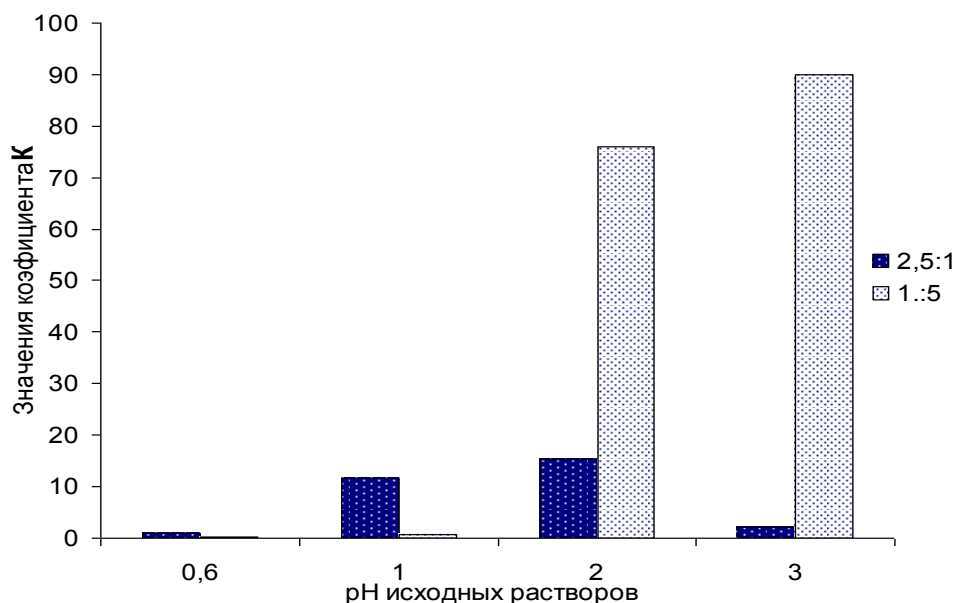


Рисунок 16 – Коэффициент K для экспериментов с разным соотношением твердой и жидкой фаз

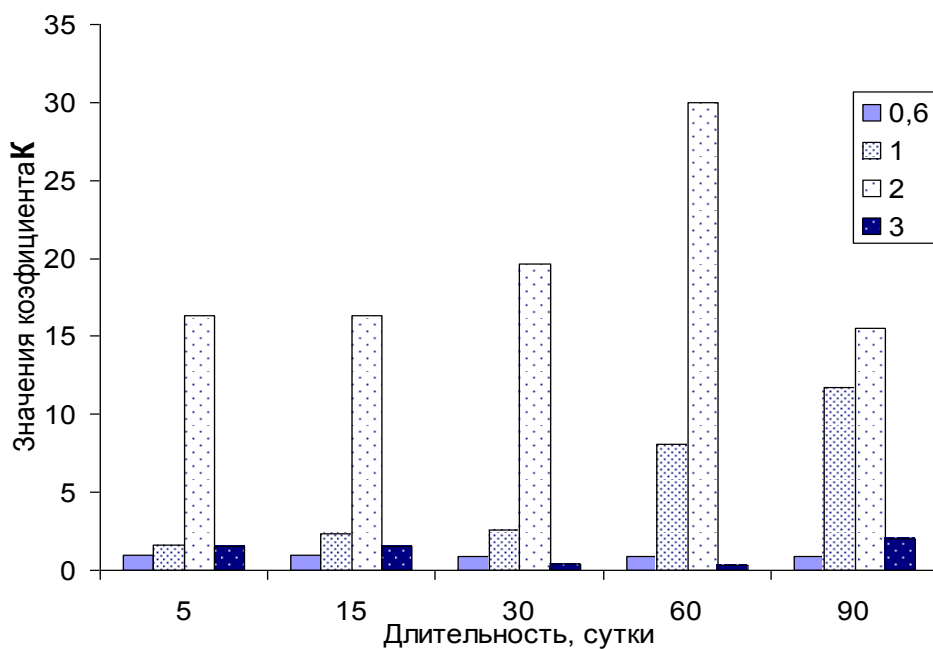


Рисунок 17 – Соотношение значений коэффициента K для экспериментов с т:ж=2,5:1 в зависимости от времени воздействия и концентрации исходного серноокислого раствора

Недостаток жидкой фазы не дает таких значительных увеличений коэффициента K , что может быть обусловлено малым количеством раствора.

Таким образом, интенсивность окислительных процессов в системе «сульфидная руда – сернокислотный раствор», во многом определяется соотношением твердой и жидкой фазы. Экспериментально показано, что окисление сульфидных руд при отрицательных температурах, интенсифицируется при выщелачивании сильнокислыми растворами $\text{pH} \leq 1$ в условиях недостатка жидкой фазы ($\text{т:ж}=2,5:1$), слабокислые растворы наоборот, эффективнее при соотношении $\text{т:ж}=1:5$, о чем свидетельствуют данные на рисунке 18.

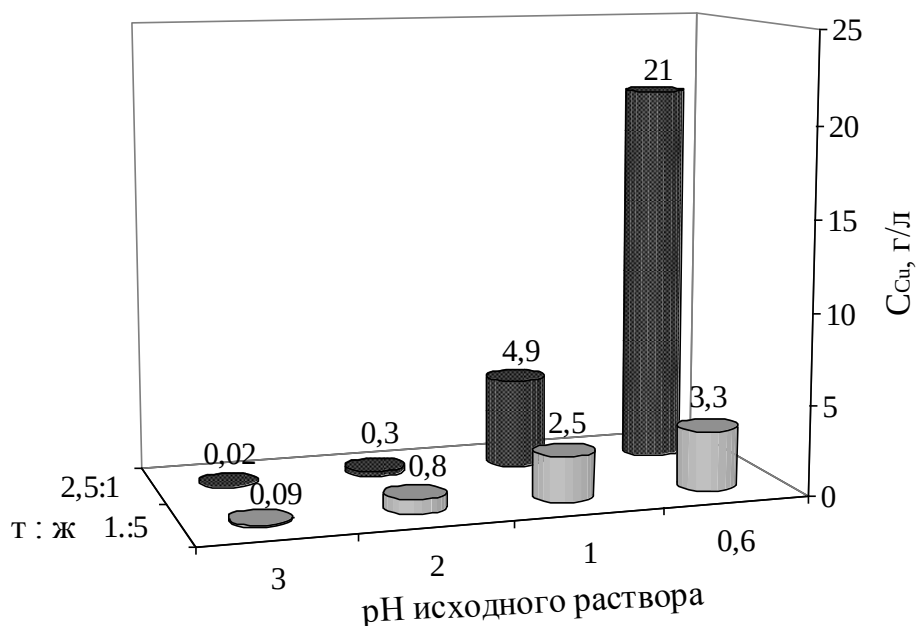


Рисунок 18 – Эффективность выщелачивания меди сернокислыми растворами из сульфидной руды при разном соотношении т:ж ($T=-20^\circ\text{C}$, длительность 30 суток)

Близкие значения концентрации меди в конечном растворе в экспериментах с разным соотношением т:ж позволяют утверждать, что незначительное содержание жидкой фазы, либо ее присутствие в виде пленочных и поровых растворов, не снижает интенсивность протекания процессов окисления сульфидов.

Продолжительность выщелачивания во многом определяет наличие подвижных форм меди в продуктивном растворе, поскольку с течением времени часть меди осаждается. Сводные данные по изменению концентрации меди в продуктивных растворах, в зависимости от длительности окисления сульфидной руды представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Изменение концентрации C_{Cu} , г/л в конечных растворах, в течение времени (т:ж=2,5:1)

рН исходного раствора	Длительность опыта, сутки					$C_{Cu}(5 \text{ дн})/$ $C_{Cu}(90 \text{ дн})$	
	5	15	30	60	90	-20°C	+20°C
0,6	20.3/21.8	20.0/21.5	21.0/22.7	17.6/20.0	21.0/23.0	0.97	0.95
1	4.7/2.9	5.0/2.2	5.1/2.0	4.1/0.5	4.9/0.4	0.96	7.25
2	0.5/0.03	0.5/0.03	0.6/0.03	0.3/0.01	0.3/0.02	1.67	1.5
3	0.03/0.02	0.03/0.02	0.04/0.1	0,01/0.03	0.02/0.01	1.5	2.0

Примечание. В числителе – для температуры – 20°C, в знаменателе – для температуры + 20°C.

По результатам кинетических экспериментов в большинстве случаев самых высоких значений концентрация меди в растворе достигает на 30-е сутки выщелачивания. Однако, как показывают более поздние исследования, уже в первые сутки содержание выщелоченной меди в продуктивном растворе достигает высоких значений и в дальнейшем варьируется в сторону уменьшения или увеличения. Последующие колебания содержания меди, в свою очередь, могут определяться изменением концентрации ионов H^+ также как увеличением сульфат-ионов (SO_4^{2-}) в результате окисления сульфидов.

В последних столбцах таблицы 11 представлено соотношение концентрации меди в продуктивном растворе на пятые и девяностые сутки, для разных температурных режимов. Из анализа этого соотношения ясно, что с течением времени часть меди осаждается, что может быть связано с частичным расходом серной кислоты и нейтрализацией раствора. В целом, можно утверждать, что для выщелачивания при отрицательных

температурах, независимо от исходной кислотности, длительность контакта раствора с рудой не столь значима.

Значения pH продуктивных растворов через 90 дней выщелачивания представлены на рисунке 19 и значительно превышают pH первоначальных растворов. Слабокислые исходные растворы pH=2 и pH=3, после выщелачивания при положительной температуре имеют значения $pH \geq 5,4$, что уже может способствовать выпадению гидроксида меди и других минералов, таких как халькантит, брошантит и пр.

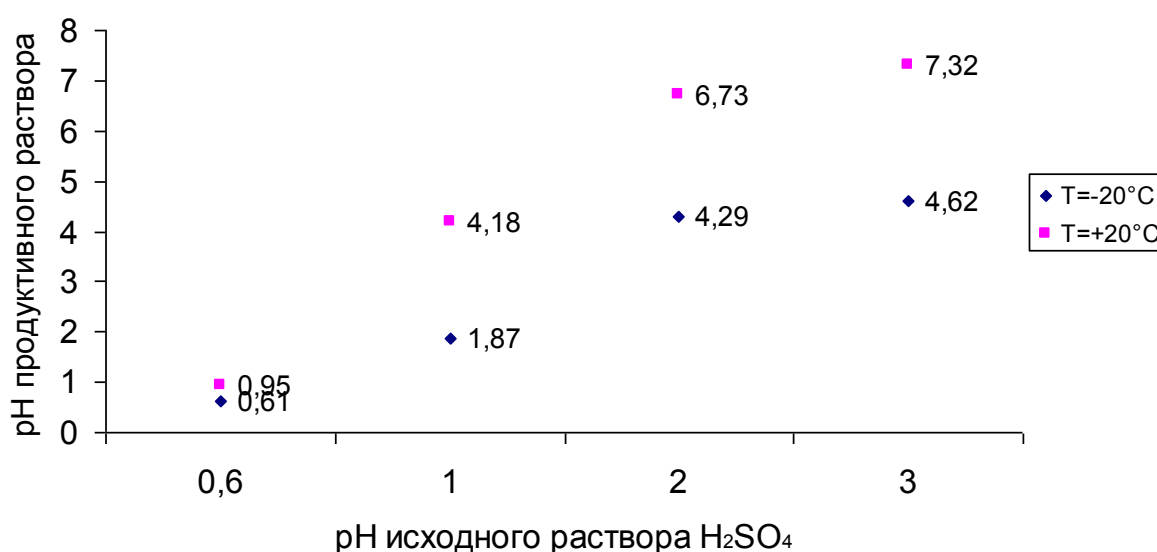


Рисунок 19 – Изменения значений pH продуктивных растворов

Данные графика также показывают, что во всех случаях криогенное окисление сульфидов более эффективно, поскольку им соответствуют наименьшие значения pH продуктивных растворов, соответственно, тратится меньшее количество исходной кислоты. Частично, это может быть связано с восстановлением серной кислоты потраченной на окисление за счет выделения новой в результате расщепления сульфидов.

Отмечена постепенная нейтрализация растворов после выщелачивания сульфидных руд (рисунок 20). В опытах с окисленными рудами pH растворов значительно повышаются уже через сутки и в дальнейшем сохраняются на

одном уровне (рисунок 21). Это может быть связано с частичной нейтрализацией серной кислоты при реакции с карбонатами.

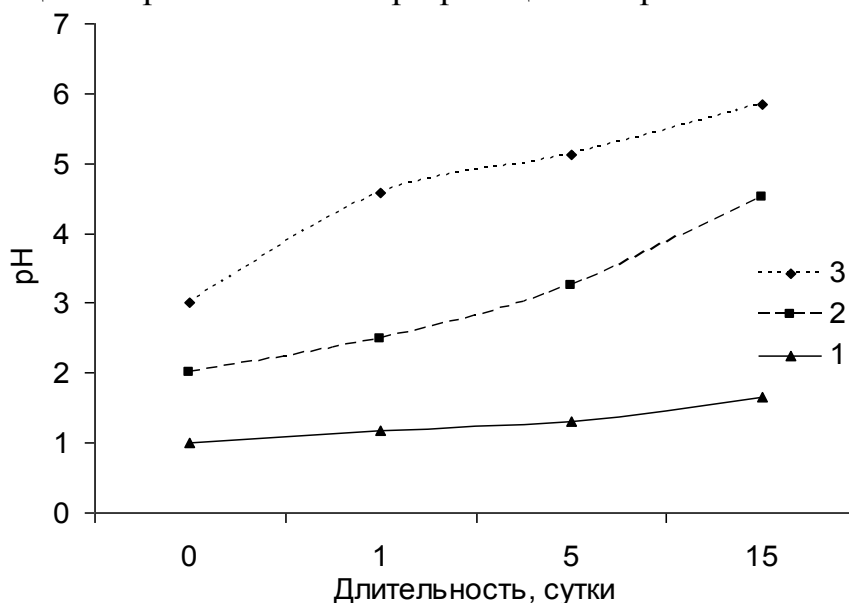


Рисунок 20 – Изменение pH растворов после контакта с сульфидными рудами с течением времени

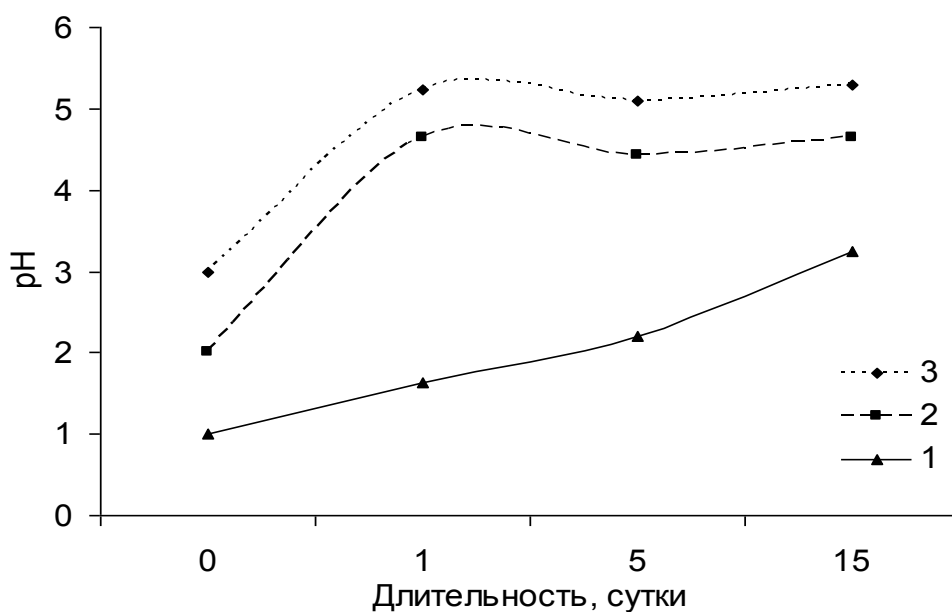


Рисунок 21 – Изменение pH растворов после контакта с окисленными рудами в зависимости от времени взаимодействия

Нейтрализация растворов, в свою очередь, может вызывать осаждение некоторых элементов, таких как Al, Ti, Cr, Be, трехвалентное железо и ряда других. Эксперименты показали, что на реакции с сульфидной рудой затрачивается большее количество кислоты (рисунок 22), чем с окисленной.

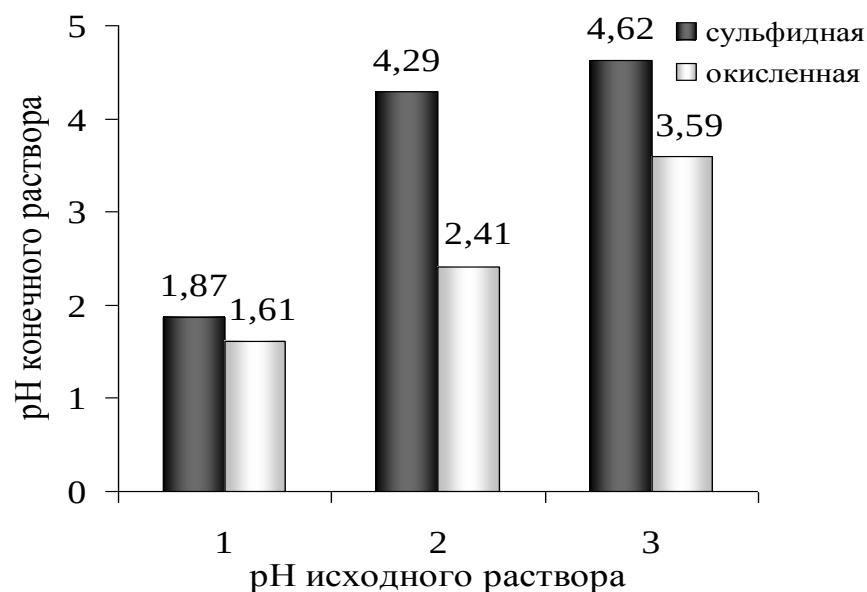


Рисунок 22 – Изменение рН растворов в результате выщелачивания разных типов удоканской руды

Во всех случаях можно говорить о прямой корреляции между увеличением меди в продуктивном растворе и его кислотностью, это становится очевидным, если сопоставить данные, представленные на рисунке 23. Такая зависимость вполне объяснима, поскольку для перехода большего количества меди в подвижное состояние требуется большее количество кислоты.

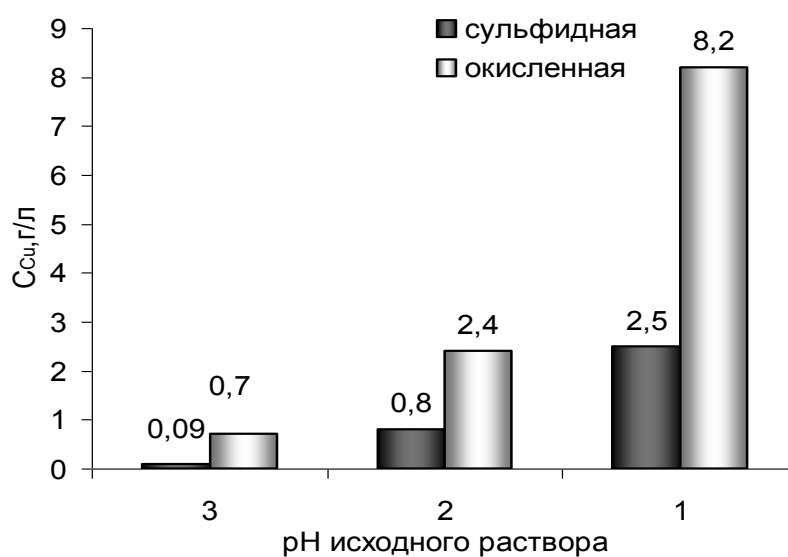


Рисунок 23 – Концентрация меди в растворе после выщелачивания разных типов руд

Результаты экспериментов с окисленной рудой варианты I – IV, описанные в конце главы 2.1 (стр. 52-54) представлены на рисунке 24.

Полученные данные показывают, что теплые растворы не являются наиболее эффективными агентами выщелачивания. Интенсивнее миграция меди из окисленных руд, происходит при контакте с охлажденным серноокислым раствором, а также с блоком льда. Исходя из чего, можно сделать вывод, что сильноокислые растворы с температурой ниже +5°C (талый, раствор в состоянии «мокрый снег», блок льда), изначально обладают большей реакционной способностью. Как и ожидалось, талый раствор оказался наиболее реакционноспособным. Соответственно, в природных условиях во время сезонного колебания температур и образования талых вод интенсифицируются процессы извлечения элементов из руд.

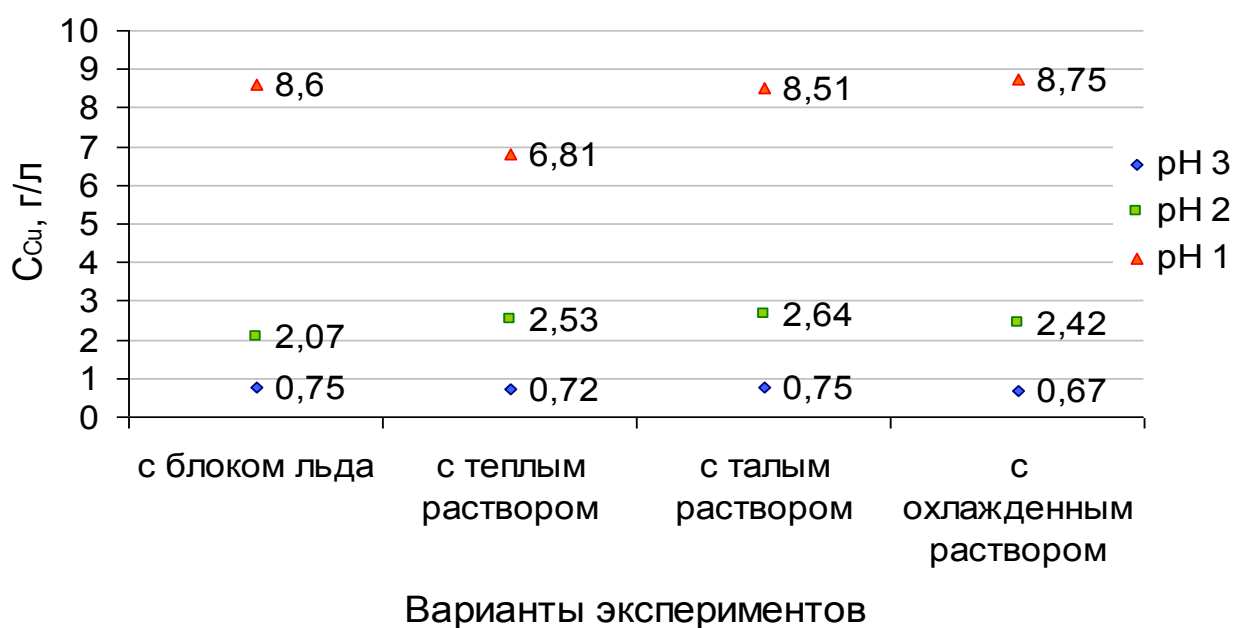


Рисунок 24 – Зависимость концентрации меди от разных физических характеристик исходного раствора

Первоначальный контакт руды с блоком замороженного раствора оказывается также достаточно эффективным. Извлечение меди из руд при таких условиях постановки экспериментов по объемам не уступает выщелачиванию холодным или теплым раствором.

Теплые растворы не смотря на невысокую эффективность отличались от прочих групп экспериментов интенсивной голубой окраской раствора, приобретенной в процессе замораживания, на поверхности выступили выцветы солей (рисунок 25), что свидетельствует о высокой скорости процессов растворения.

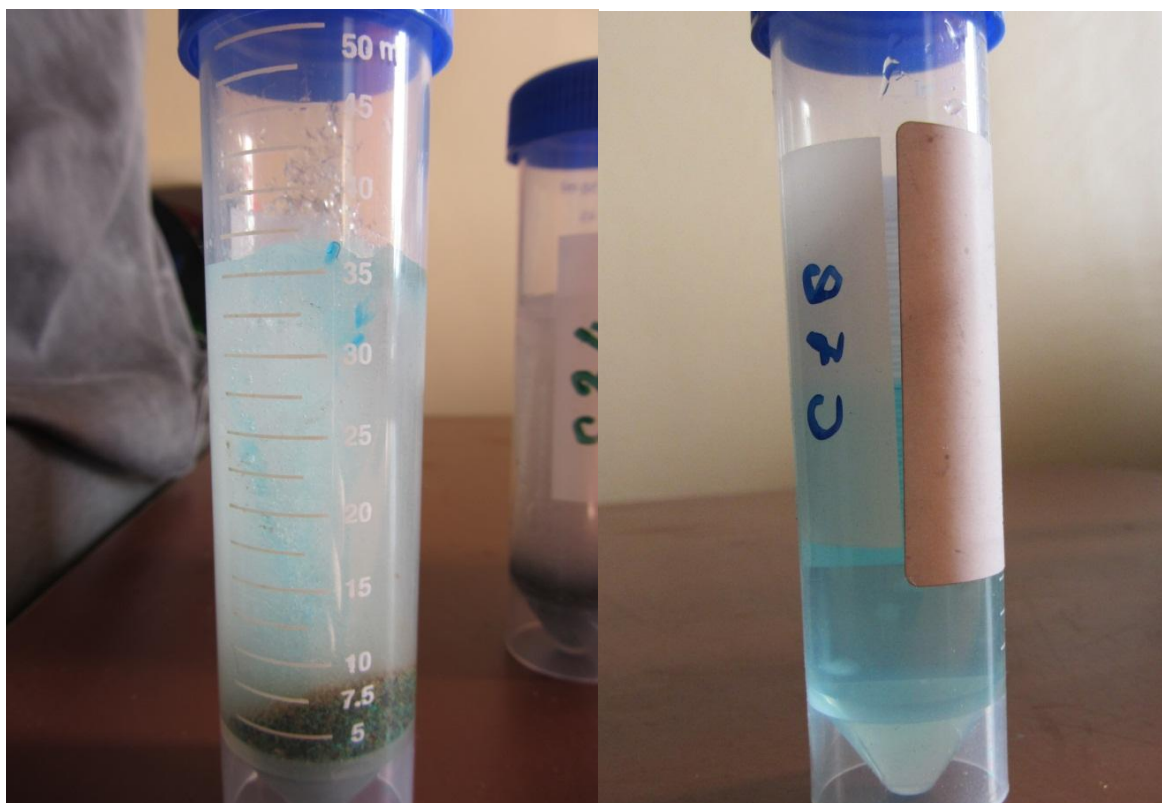


Рисунок 25 – Капиллярное подтягивание поровых растворов с высоким содержанием растворенной меди к поверхности при образовании выцветов солей (слева), интенсивная голубая окраска раствора после оттаивания (справа).

Существуют данные о подвижности серебра и золота в условиях низких температур (Рудные элементы в водах зоны гипергенеза месторождений Забайкалья, 1989; Гаськова и др., 1996).

Для выявления спектра подвижных элементов продуктивные растворы анализировались методом ICP на содержание 31 химического элемента. Это позволило выделить ряд элементов извлекаемых в серноокислотный раствор в процессе окисления. С высокой долей вероятности именно этот комплекс

составляющих будет определять минерализацию и геохимический состав кислотных дренажных вод, которые сформируются в местах складирования сульфидных отвалов.

Среди множества компонентов, полученных в результате экспериментов можно выделить две группы по преимущественному выносу из сульфидной или окисленной руды Удоканского месторождения (рисунок 26).



Рисунок 26 – Преимущественное извлечение элементов из разных типов удоканских руд

В целом для сульфидных образцов характерно интенсивное выщелачивание следующих микрокомпонентов – Zn, Sr, Ni, Y, La, Ba; макрокомпонентов – Cu, Ca, Al, Fe, Mg, P, K, Na, Pb. Кроме прочего сильноокислыми растворами (pH=1) выщелачиваются Be, Cr, Ni и V.

Из окисленных руд интенсивно мигрируют в кислый раствор следующие макроэлементы: Cu, Mn,кратно больше, чем в экспериментах с сульфидной рудой (рисунок 26) выносятся Ca, P, Pb; из микроэлементов: Ag, Sc, с течением времени W и Ti. Последний, при этом, большую миграционную способность демонстрирует именно в опытах с низкими температурами.

Концентрации элементов в растворе, как правило, возрастают с течением времени (рисунки 27, 28) за некоторым исключением (рисунки 29, 30). Кроме того, некоторые элементы становятся подвижными только после 5

– 15 суток выщелачивания, как например, W и Co. В тоже время значения концентраций Ba в отработанных растворах практически не зависят от длительности выщелачивания, типа руд или кислотности исходного раствора и держатся примерно на уровне 0,02 – 0,05 мг/л.

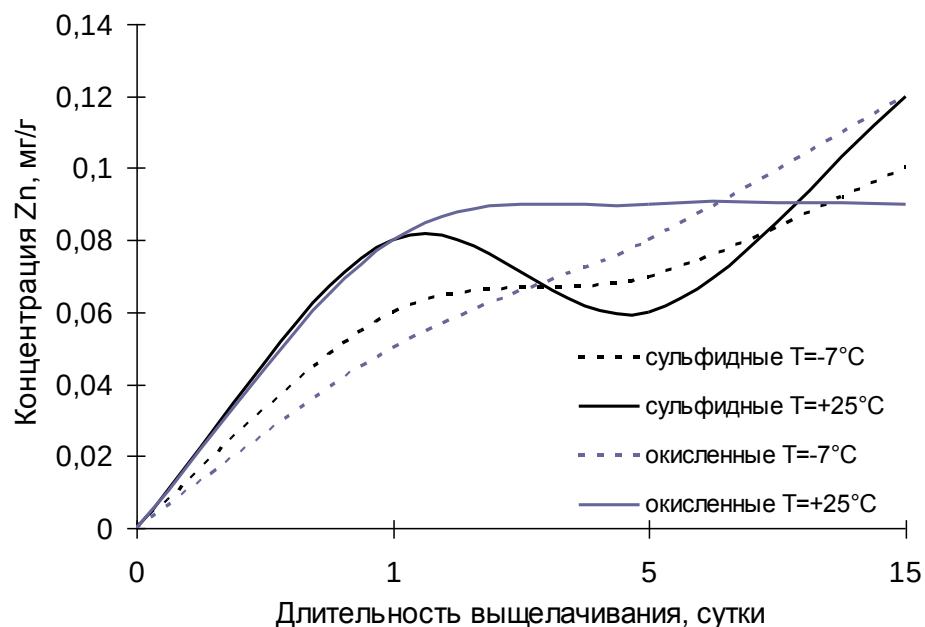


Рисунок 27 – Динамика извлечения цинка в сернокислотный раствор (исходное значение pH=2) из удоканских руд

Такой характер поведения серебра (рисунок 29) может быть связан с его растворением и попутным осаждением в виде аргентита (Ag_2S), а также с замещением двухвалентных катионов металлов в сульфидах (Гаськова О.Л. и др., 1996).

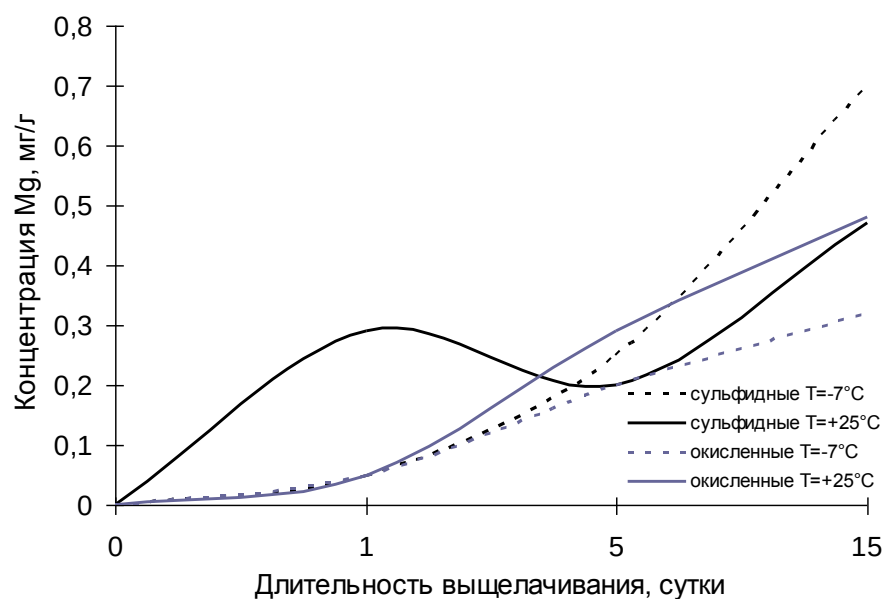


Рисунок 28 - Динамика извлечения марганца в сернокислотный раствор (исходное значение pH=2) из удоканских руд

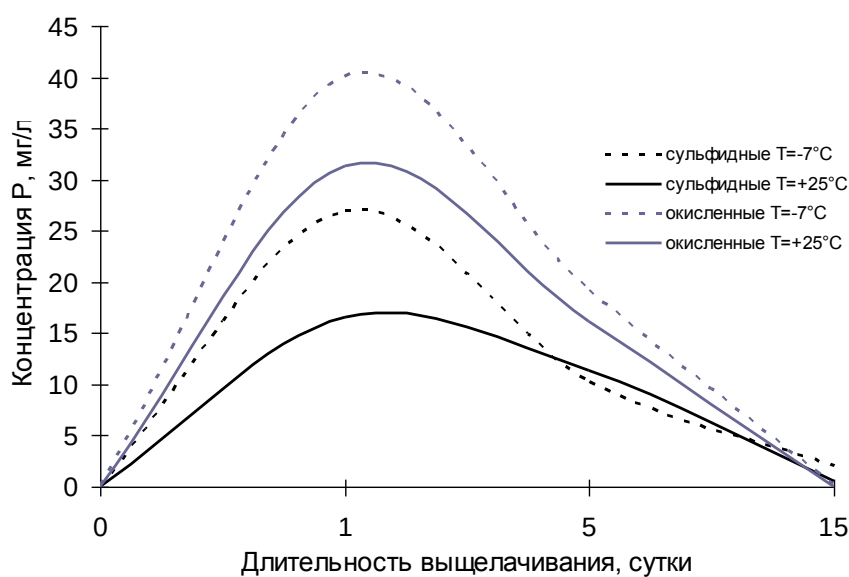


Рисунок 29 – Динамика извлечения фосфора в сернокислотный раствор (исходное значение pH=2) из удоканских руд

Среди всего многообразия извлеченных элементов нами было выделено две группы по активности выноса в раствор в зависимости от температурного режима выщелачивания (рисунок 31).

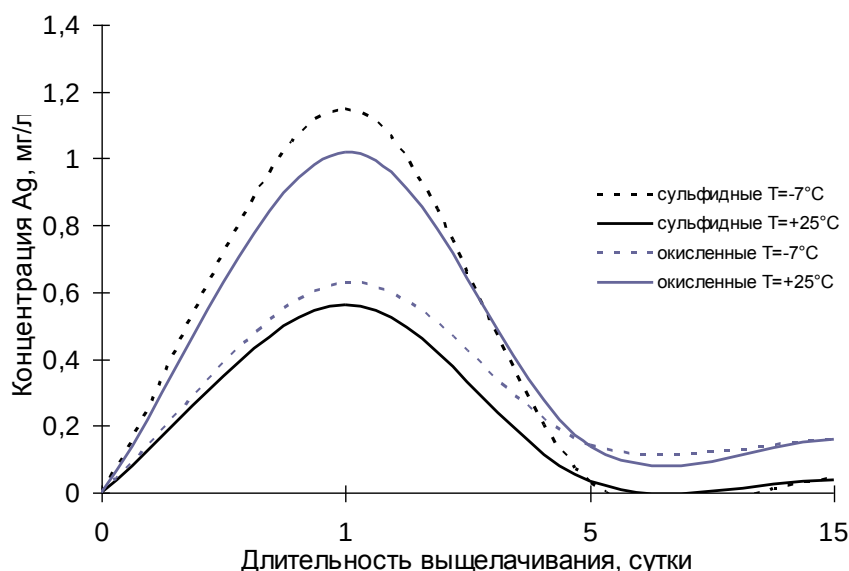


Рисунок 30 - Динамика извлечения серебра в сернокислотный раствор (исходное значение pH=2) из удоканских руд

В общем, повышенную мобильность в криогенных условиях, особенно в первые сутки, проявляют практически все из указанных элементов, за исключением Mn, Ca и W. С течением времени именно теплые растворы больше насыщаются многими элементами, что может быть обусловлено замедленным протеканием химических реакций при отрицательных температурах.

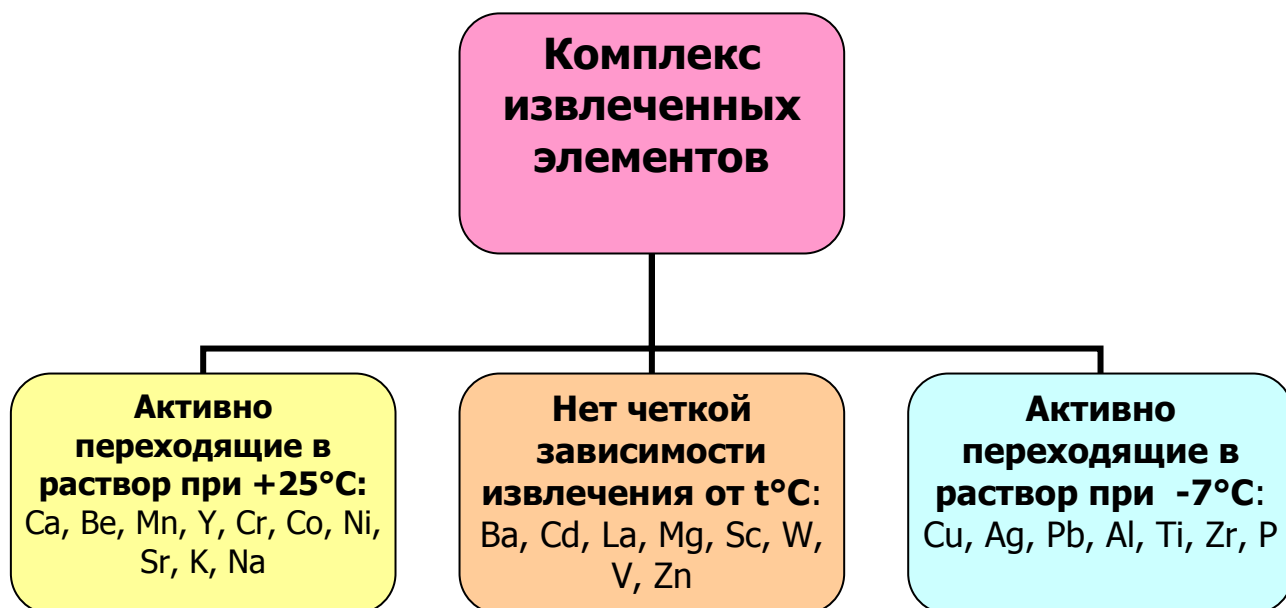


Рисунок 31 – Деление элементов на группы в зависимости от температурных условий выщелачивания

К элементам, интенсивно переходящим в раствор при положительных температурах относятся основные элементы первой (Na, K) и второй (Be, Ca, Sr) группы, а также элементы четвертого периода из «группы железа» (Cr, Mn, Co, Ni).

На рисунках 33 – 36 представлены доли извлечения подвижных элементов в первые и пятнадцатые сутки из разных образцов медных руд Удоканского месторождения. Ввиду того, что концентрации компонентов растворов значительно рознятся (от мкг/л до г/л), мы принимали максимальную концентрацию извлечения для каждого отдельного компонента за 100%. Это позволило нам не нагружать рисунок дополнительной информацией, но оценить картину приоритетных условий выщелачивания.

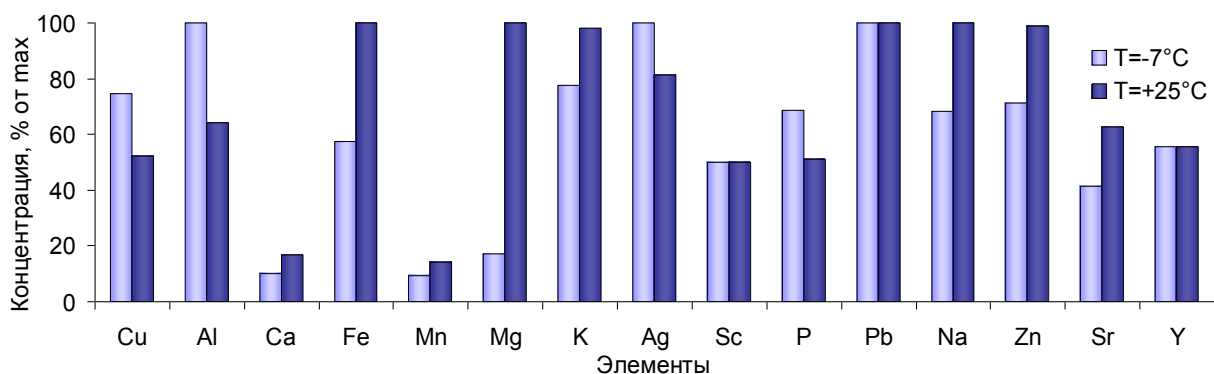


Рисунок 33 – Доли извлечения элементов из сульфидных руд за первые сутки выщелачивания сернокислым раствором с pH=3

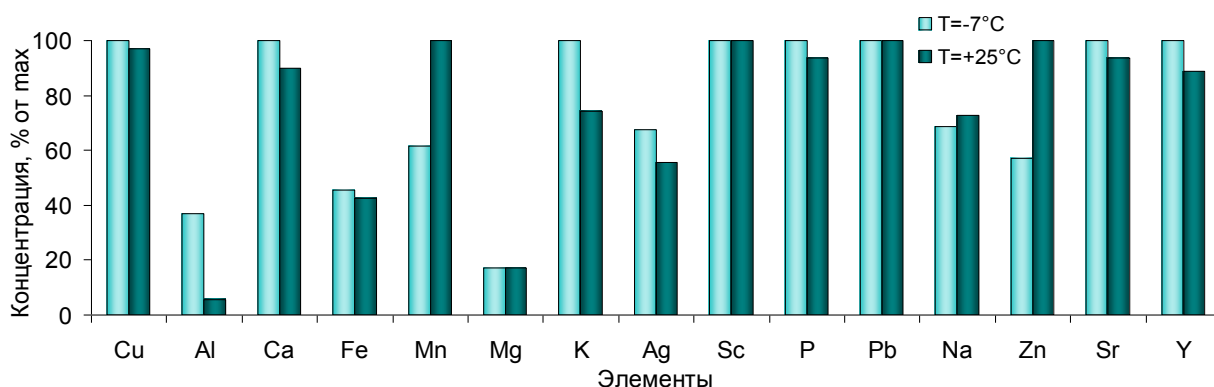


Рисунок 34 – Доли извлечения элементов из окисленных руд за первые сутки выщелачивания сернокислым раствором с pH=3

Такой обобщенный вид графиков при сравнении попарно рисунков 33-34, и 35-36 позволяет в целом увидеть картину извлечения для каждого компонента в зависимости от температурного режима и типа руд.

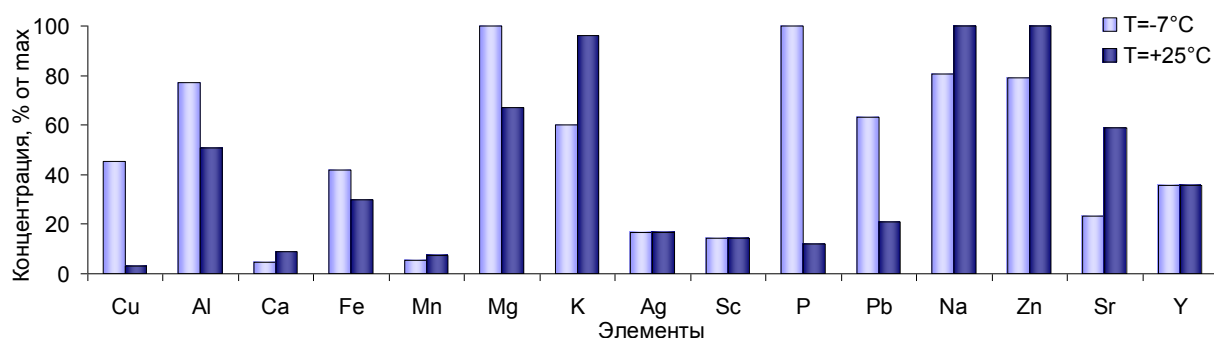


Рисунок 35 – Доли извлечения элементов из сульфидных руд через пятнадцать суток выщелачивания сернокислым раствором с pH=3

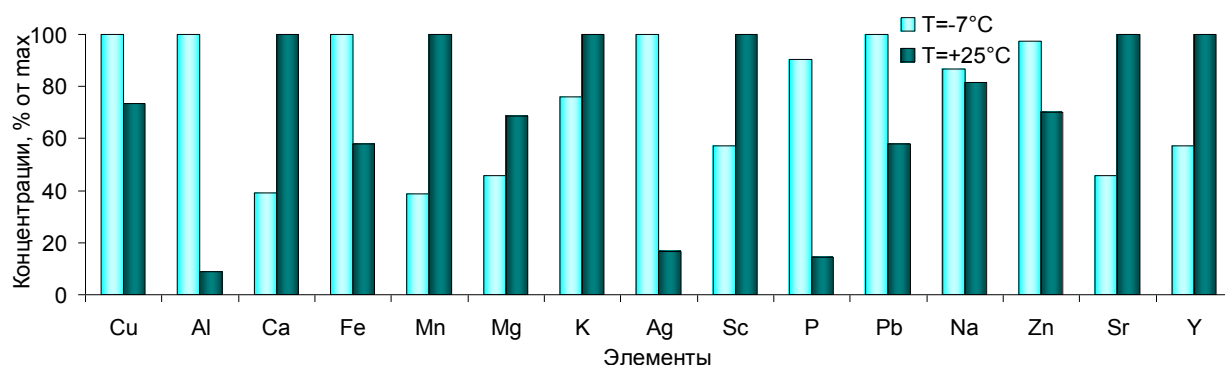


Рисунок 36 – Доли извлечения элементов из окисленных руд через пятнадцать суток выщелачивания сернокислым раствором с pH=3

В первые сутки повышенную мобильность в криогенных условиях проявляют большинство из указанных элементов, за исключением Mn, Ca, Fe, La и W. С течением времени, особенно очень кислыми растворами (pH=1), более эффективными оказываются условия положительных температур. Однако, высокую подвижность в условиях отрицательных температур, не зависимо от времени выщелачивания, сохраняют Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti, Zr.

Для структурирования и классификации полученных данных использовался метод кластерного анализа (Еремин, Эпова, 2014). Из экспериментальных параметров учитывались температурный режим,

технологический сорт руды, кислотность раствора, в соответствии с ними выделены следующие объекты анализа: S – сульфидная, O – окисленная руда. Характеристики других объектов обозначались символами с индексами, в верхнем индексе – температура (+ – положительная, – – отрицательная), нижний индекс показывает pH исходного раствора. К примеру: S_3^- – концентрации элементов в растворе с начальным значением pH=3 после выщелачивания сульфидной руды при отрицательной температуре.

Вся совокупность исходных данных представляет матрицу A размерности [14x31], где 14 объектов – разные виды экспериментов и химический анализ двух типов руд. Независимые переменные – определяемые химические компоненты.

Для построения кластерного графа использован алгоритм иерархического агломеративного построения дендрограммы (Сошникова и др., 1999). Для количественной оценки близости использовалось стандартное евклидово расстояние d_{ij} для нормированной матрицы A:

$$d = \sqrt{\sum_{k=1}^m (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (12),$$

где x_{ik} и x_{jk} – значения k-й переменной (химического элемента) соответственно для i-го и j-го объектов, $x_{jk} = \frac{a_{ij} - a_j}{\sigma_j}$ – нормированные элементы a_{ij} матрицы A, a_j – среднее значение и σ – стандартное отклонение для вектора j.

В качестве алгоритма классификации объектов использован метод Уорда – метод минимальной внутрикластерной вариации V_k .

$$V_k = \sum_{i=1}^{n_k} \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_{jk})^2 \quad (13),$$

где k – номер кластера, i – номер объекта (вид эксперимента), j – номер признака (содержание химического элемента), p – количество признаков, характеризующих объект, n_k – количество объектов в k-м кластере.

Построена дендрограмма для всей совокупности величин – матрицы А (рисунок 37). Для каждого построения дерева кластеров можно рассчитать коэффициент К – аналог корреляционного коэффициента для (12) и (13), характеризующий качество разбиения исходных данных в кластер (Дьяконов и Круглов, 2001).

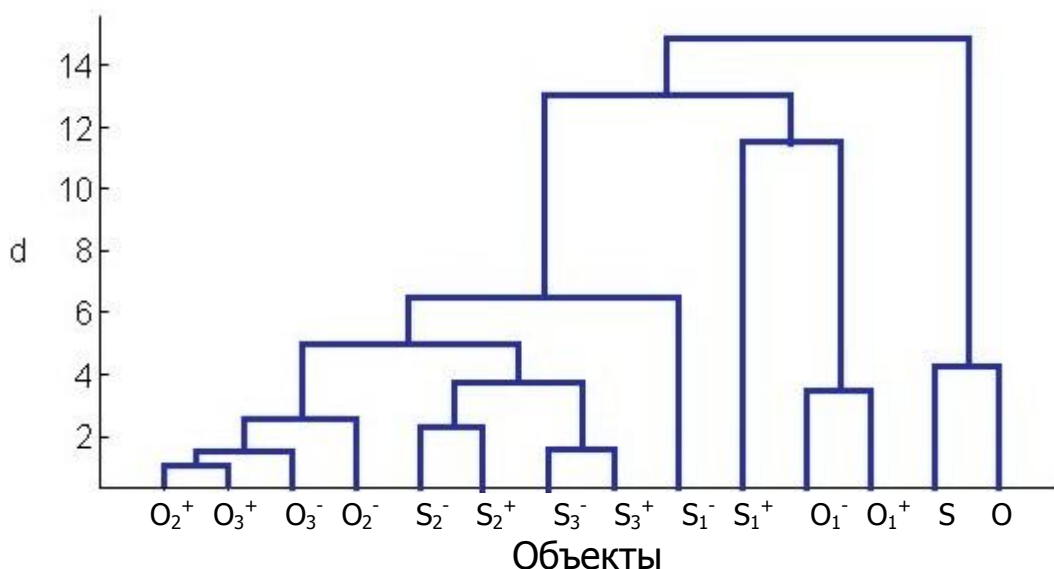


Рисунок 37 – Кластеризация видов экспериментов. Коэффициент корреляции кластерного дерева $K=0.99$

Кластерный анализ показал высокую достоверность полученных данных с проявлением четкой структуризации экспериментов по условиям выщелачивания. Для кластера всей совокупности данных (рисунок 37) наиболее тесной связью характеризуется класс экспериментов с окисленной рудой и невысокими значениями кислотности ($pH=2,3$). Примерно с такой же близостью связи сформирован кластер для сульфидных руд и слабокислых растворов. Обе эти группы объединены в общий кластер. Отдельный кластер формируют окисленные руды и растворы повышенной кислотности ($pH=1$) и собственно сами руды. Эксперименты с сульфидными рудами и сильноокислыми растворами собственного кластера не формируют. С учётом того, что коэффициент построения $K=0.9$ – классификация – вполне адекватная, более того по результатам химического анализа заметно отличие для сильноокислых растворов.

Кластеризацию рассматриваемой совокупности измерений можно провести также и для химических элементов, выбрав их в качестве объектов кластеризации. Формально это соответствует предварительному транспонированию матрицы А. Ввиду того, что количество химических элементов достаточно велико, кластеризация по ним выполнена для макрокомпонентов (рисунок 38) и микрокомпонентов (рисунок 39) рассматриваемой системы. Максимальной концентрацией в растворе среди макрокомпонентов обладают катионы меди – 6,14 г/л минимальной магния 0,05 мг/л. Из микрокомпонентов максимальной Ti – 4,9 мг/л и минимальной Sc – 2 мкг/л.

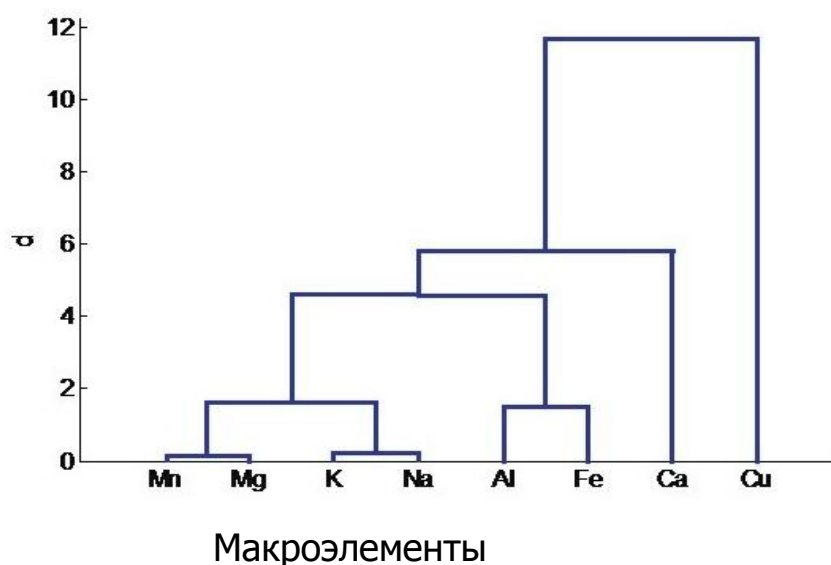


Рисунок 38 – Кластеризация макрокомпонентов. K=0.99

Несомненно, в интерпретации связи между элементами важен фазовый (минеральный) состав используемых в экспериментах образцов рудных и породообразующих минералов (таблица 6). Среди общего числа составляющих по группам макро- и микроэлементов, отчетливо видна обособленность основных рудных металлов – Cu и Ag, типичных халькофильных элементов, что связано, скорее всего, с их очень высокими концентрациямикратно превышающими содержания других элементов.

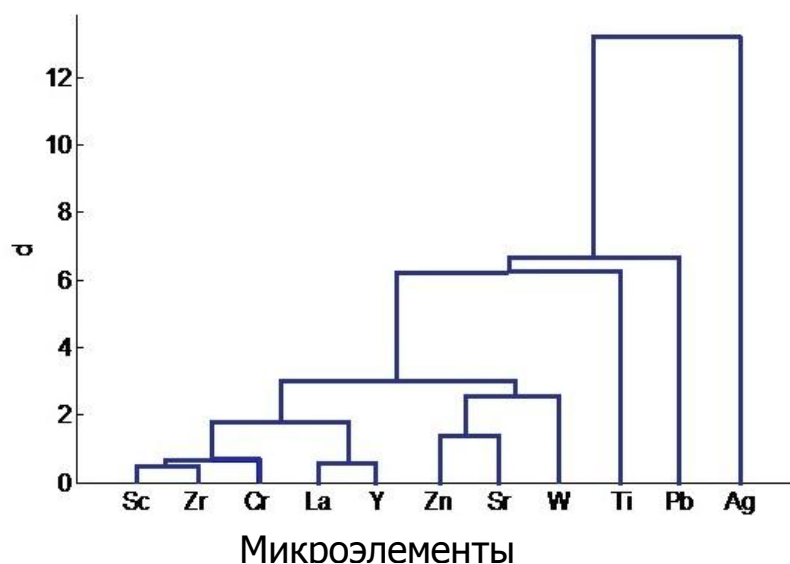


Рисунок 39 – Кластеризация микрокомпонентов. $K=0.98$

Относительно кластера Mn – Mg (рисунок 38) который обладает самой тесной связью, можно предположить, что в раствор эти элементы попадают из карбонатных минералов кальция и железа. Для кластеров K-Na, Al-Fe появление этих элементов в растворах может быть следствием реакций взаимодействия с водой полевых шпатов и слюд. Отметим, что рассмотренные три пары химических элементов характеризуются одинаковой валентностью катионов в минералах различных химических классов, содержащих эти элементы.

Из проанализированных микроэлементов (рисунок 39) можно проследить такую последовательность слева-направо: литофилы – литохалькофилы – халькофилы. К левой части дендрограммы тяготеют типичные литофильные элементы, при этом степень сродства между ними значительно ближе. Для анализа взаимозависимости поведения микрокомпонентов в системах «руда – сернокислый раствор» необходимы дополнительные сведения о формах их нахождения в образцах пород и руд. Изучение элементов примесей в удоканских рудах показало, что по всему периметру месторождения повсеместно встречаются Sr, Y, Ag, повышенные содержания Zn характерны для участка Западный (Эпова, 2013). В целом, ритмичность медного оруденения сопровождается упорядоченным

распределением примесных элементов – Zn, Pb, Mo, Bi, Co, Ni, Ag, Mn и др. (Юргенсон, 1968).

Из дендрограммы (рисунок 39) можно выделить кластер от Sc до W как относящийся к обломочной части пород.

Медь и серебро (типичные халькофиллы) характеризуются самой отдалённой связью по отношению к рассматриваемому множеству элементов в кластерах (рисунки 37, 38). Содержание серебра хорошо коррелирует с наличием халькозина и ковеллина в удоканских рудах (Барышев и др., 1983).

Sc и Zr - типичные литофиллы и их содержание объясняется присутствием циркона. Хром в удоканских образцах ассоциирует с железом магнетита и, возможно, образует тесный кластер со скандием и цирконием как составляющие компоненты тяжёлых минералов магнетита и циркона.

La-Y кластер вероятно связан с минеральными разновидностями удоканских эпидотов, таких как иттриевый ортит (Юргенсон, Абрамов, 2000).

Полученные комплексные геохимические результаты проведенных экспериментов позволяют выделить группу элементов, миграция которых в условиях отрицательных температур происходит более интенсивно, чем при положительных температурах, что подтверждает и дополняет некоторые из известных (Кокин, 1985; Птицын, Сысоева, 1995; Гаськова и др., 1996; Макаров, 1998;) и ранее полученных нами результатов (Птицын и др., 2005; Птицын и др., 2006; Птицын и др., 2007; Птицын и др., 2009), а также открывает новые перспективы исследования миграционных свойств элементов в условиях многолетнемерзлых пород. Результаты исследований в перспективе могут быть использованы в усовершенствовании геохимических методов поиска месторождений в районе криолитозоны, для разработки нормативов криогеотехнологических методов добычи, а также для анализа и прогноза геоэкологической обстановки горнопромышленных территорий, приуроченных к зоне распространения многолетнемерзлых пород.

3 Геоэкологические проблемы отработки сульфидных месторождений, приуроченных к зоне распространения многолетнемерзлых пород

3.1 Геоэкологические аспекты поведения химических элементов в условиях криогенной зоны окисления

В процессе функционирования горнорудного производства формируется техногенная геосистема с характерными чертами: наличие отвалов забалансовых руд и вскрышных пород, хвостохранилищ и других ландшафтных изменений.

По некоторым данным, суммарный объем вскрышных пород (пустых пород и забалансовых руд) при разработке Удоканского месторождения, подлежащий складированию в отвалы, составит 459949,72 тыс.м³, или с учетом коэффициента рыхления 1,3 порядка 600000 тыс.м³. Из этого объема пустые породы составят 414206,42 тыс.м³ и общий объем забалансовых руд составит 45743,3 тыс. м³ (Прошин и др., 2001).

Сульфидсодержащие твердые отходы горнорудной и металлургической промышленности (отвалы бедных руд, хвосты обогатительных предприятий, шламы) являются одним из основных источников загрязнения прилегающих территорий. Поэтому весьма важным вопросом при разработке месторождений, особенно на стадии планирования горнодобывающего комплекса, является рациональное размещение отвалов горных пород, разработка и реализация предупредительных мер, а также мониторинг режима вод под отвалами (Михайлов, 1981; Чантурия и др., 2000).

Опытное исследование взаимодействия сернокислых растворов и руд месторождения позволяет провести геохимическую оценку потенциальной опасности складированных отвалов и прогнозировать их воздействие на компоненты данной геосистемы, что, в свою очередь, может служить основанием для рекомендации некоторых приемов по предотвращению загрязнения окружающей среды на этапе планирования горнопромышленного объекта.

Как было указано ранее, разработка месторождений сульфидных руд приводит к формированию сернокислотного ландшафта с повышенным содержанием в водах ряда токсичных элементов. Для установления комплекса потенциальных загрязнителей было проведено экспериментальное изучение процессов окисления удоканских руд, которое показало высокую мобильность более 20 элементов представленных в таблице 12, девять из которых являются эссенциальными (жизненно необходимыми) по данным ВОЗ (Зонхоева, 2010), а двенадцать относятся к элементам первого и второго классов опасности.

Для оценки уровня потенциального загрязнения полученные опытным путем концентрации сравнивались с предельно допустимыми.

Сравнительный анализ экспериментальных данных с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) (по Гигиеническим нормативам № 2.1.5.1315-03) выявил превышение допустимых концентраций по 15 элементам, основная часть которых превышает значения ПДК более чем в 4 раза. Для некоторых редких и редкоземельных элементов (таких как скандий, цирконий, лантан и иттрий) не установлены ПДК, но превышение кларков земной коры уже говорят о возможных высоких содержаниях, так как эти элементы довольно хорошо мигрируют в сильноокислых водах.

Приведенные максимальные концентрации элементов характерны, как правило, для выщелачивания сильноокислыми растворами с исходным $pH=1$. Хотя у некоторых элементов, например Ва, не обнаружено четкой зависимости концентрации от кислотности раствора или времени его воздействия на руду.

Классы опасности элементов приведены в соответствии с Гигиеническими Нормативами 2.1.5.1315-03 и подразделяются на четыре основных группы: 1 класс - чрезвычайно опасные, 2 класс - высоко опасные, 3 класс – опасные, 4 класс - умеренно опасные.

Таблица 12 – Максимальные концентрации элементов в растворах после выщелачивания образцов руд Удоканского месторождения

Элемент	Кларк, % ¹	Содержание в руде, %	ПДК, мг/л	Максимальная ² концентрация, мг/л	Класс опасности	Превыше ние ПДК, в разы
Al	8,05	4,94	0,5	16,8/12	3	33,6
Ba	0,065	0,012	0,7	0,05/0,07	2	N ³
Be	0,00038	0,00017	0,0002	0,006/0,019	1	95
Cd	0,000013	0,00002	0,001	0,02/0,03	2	30
Ca	2,96	0,55	180	195,1/180	4	N
Cr	0,0083	0,0073	0,5	0,13/0,5	2 (жн) ⁴	N
Co	0,0018	0,00062	0,14	0,06/0,17	2 (жн)	1,2
Cu	0,0047	1,5	1	6400/5900	3 (жн)	6400
Fe	4,65	8,5	1	35,4/290	3 (жн)	290
La	0,003	0,0046	- ⁵	0,21/1,5	-	-
Pb	0,0016	0,0012	0,01	2,4/2,2	2	240
Mg	1,87	0,29	50	3,04/21,8	3	N
Mn	0,1	0,031	0,1	2,89/6,5	3 (жн)	65
Ni	0,0058	0,0012	0,02	0,05/0,4	2 (жн)	20
P	0,093	0,005	3,5	297/248	- (жн)	85
K	2,5	1,99	30	7/9,5	2	N
Sc	0,001	0,001	-	0,09/0,09	-	-
Ag	0,000007	0,001	0,05	1,15/1,02	2	23
Na	2,5	1,97	200	1,83/2,74	2	N
Sr	0,035	0,0085	7	0,27/1,21	2	N
Ti	0,45	0,49	0,1	0,44/0,34	3	4,4
W	0,00013	0,00007	0,05	0,35/0,68	2	13,6
V	0,009	0,013	0,1	0,06/0,54	3 (жн)	5,4
Y	0,0029	0,0019	-	0,14/0,84	-	-
Zr	0,017	0,033	-	0,11/0,06	-	-
Zn	0,0083	0,0051	1	1,03/1,06	3 (жн)	1,06

1 кларки элементов приведены по данным Иванова (1994-1997), Алексеенко (2000);

2 максимальная концентрация в числителе выщелачивание при -7°C, в знаменателе при +25°C;

3 N концентрации в пределах нормы (ниже ПДК);

4 жн – жизненно необходимые элементы;

5 «-» нет данных ПДК элемента.

В данной работе мы рассматриваем преимущественно те элементы, интенсивная миграция которых неизбежно начнется в достаточно высоких концентрациях при разработке Удоканского месторождения и в первую очередь на потенциально опасных для живых организмов. Условно все элементы извлеченные в раствор можно разделить на четыре группы по потенциальной токсичности (рисунок 40):



Рисунок 40 – Условное деление элементов, извлеченных из руд Удоканского месторождения, на группы по потенциальной опасности

Условным такое разделение можно назвать по двум причинам, во-первых, по некоторым элементам, как например редкие и редкоземельные металлы недостаточно данных (не известны ПДК, не определена биологическая активность), для четкого отнесения в ту или иную группу; во-вторых, особенности биофильности некоторых элементов известны и позволяют отнести их в группу менее опасных. К примеру, такие элементы, как Ti и Zr в силу своей биологической инертности были отнесены в группу не опасных, несмотря на превышение ПДК по титану. В то же время медь,

хотя и является жизненно необходимым элементом, из-за значительного превышения ПДК (более чем в 6 тысяч раз), при втором классе опасности, была отнесена к опасным токсикантам.

К одним из наиболее токсичных в комплексе выщелоченных элементов относится Be – первый класс опасности. Бериллий наиболее легкий щелочноземельный металл второй группы, имеет много общих черт с алюминием (элементом III группы). Как и алюминий, металлический бериллий на воздухе покрывается защитной пленкой оксида BeO. В сильноокислых растворах катионогенен и представлен кислородными соединениями, в сильнощелочных условиях анионогенен (Перельман, Касимов, 1999).

Известно более 30 собственных минералов бериллия, но только 6 из них распространены довольно широко, наиболее известный берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), к его разновидностям относятся аквамарин, гелиодор, изумруд и пр. (Иванов, 1994). На Удоканском месторождении Be встречается в виде примесей.

В целом бериллий является малоподвижным элементом, однако более активно проявляет миграционные свойства в кислых растворах, что соответствует условиям наших экспериментов. По некоторым данным (Кокин, 1985), Be в условиях криолитозоны является активным мигрантом. Результаты наших опытов не выявили зависимости концентрации этого элемента от температурного режима выщелачивания, однако показали, что бериллий выносится только очень кислыми растворами $\text{pH} \leq 1$ и только из сульфидных руд.

Наличие в рудах Удоканского месторождения даже незначительной доли флюорита может привести к появлению плавиковой кислоты (HF) в результате взаимодействия с H_2SO_4 , образующейся при окислении сульфидов. Фтористоводородная кислота, в свою очередь, является активным агентом, способствующим расщеплению бериллиевых минералов

и стимулирует подвижность этого металла в растворе (Перельман, Касимов, 1999).

Для большей части живых организмов бериллий остро токсичный и патологичный элемент, в связи с чем, его биофильность не высока. Как и для основной массы элементов токсические свойства зависят от формы нахождения, у Be растворенные формы более паталогичны (Иванов, 1994). Тем не менее, это биологически активный металл, есть данные, что для растений менее токсичен судя по тому, что некоторые виды на бериллиевых месторождениях содержат до 1% этого металла в золе (Перельман, Касимов, 1999).

Осаждается бериллий в результате сорбции гидроксидами железа, глинами и другими тонкодисперсными минералами, а также связываясь с органическими лигандами. В слабокислых и нейтральных водах осаждается фосфатным ионом. Формирование гидроксокомплексов начинается уже при $\text{pH}=4,1$ (Иванов, 1994).

По нашим данным самое большое превышение ПДК (в 6400 раз) и самые значительные концентрации в растворе характерны для меди. При этом доля извлечения из образцов руд также одна из самых высоких (во всех случаях более 80%).

Медь, по классификации А.И. Перельмана (1972) относится к водным мигрантам, по форме миграции – к катионогенным элементам, как и другие тяжелые металлы, по интенсивности миграции к подвижным в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и инертным в восстановительной сероводородной обстановке.

Энергичнее всего медь мигрирует в кислых водах (pH менее 5,4 – по В.В. Щербине (1972) это порог, после которого начинается выпадение из раствора гидроокиси меди) во взвешенной, коллоидной и в истинно растворенной формах. В кислых водах наиболее распространены катионные формы двухвалентной меди (Cu^{2+}), в слабокислой и нейтральной среде, также в катионных формах, и частично, находится в виде гидроксокомплекса

$[\text{CuOH}]^+$, в щелочных водах образуются карбонатные анионные комплексы $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (Перельман, Касимов, 1999; Blowes et al, 1990; Blowes et al., 1991; Nordstrom, 1991; Blowes et al., 1995; Kucha et al., 1996; Morrell et al., 1996; Бортникова и др., 1996; Sidenko et al., 1997; Airijants et al., 1997; Eriksson et al., 1997; Sidenko et al., 1998; Airijants et al., 1998).

Растворенные формы меди могут быть представлены в виде нейтральных молекул (CuSO_4^0), комплексных (CuHSO_4^{4+}) и простых (Cu^{2+}) ионов (Голева, 1977; Геохимия окружающей среды, 1990). Медь является хорошим комплексообразователем, для нее характерны как органоминеральные комплексы (фульватные и гуматные), так и неорганические, из которых для экзогенных окислительных условий важными являются CuOH^+ и $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$. Кроме того, медь образует неорганические комплексы с жесткими основаниями, такими, как карбонаты, нитраты, сульфаты, хлориды, аммиак и гидроксид (Мур, Рамамурти, 1987; Цыганков, 1994).

Для экзогенных условий одной из важных форм миграции меди является взвешенная. «Адсорбция на коллоидах определяет преобладающее значение (50 – 80 %) взвешенных форм миграции меди в реках...» (Перельман, Касимов, 1999, с. 246). Существуют разные точки зрения о преобладающей форме миграции меди в поверхностных водах: согласно одной из них, медь мигрирует преимущественно в растворенной форме (Янин, 2003), по другим данным – во взвешенной (Макаров, 1985; Макаров, 1989; Добровольский, 1999). По мнению Г.А. Голевой (1977) с глубиной доля взвешенных частиц резко уменьшается, а истинно растворенных увеличивается. Дж. Мур, С. Рамамурти (1987) приводят следующее деление по формам миграции: «Около $6,3 \cdot 10^6$ т меди ежегодно поступает с речным стоком в океан, из них: 1% - в растворенной форме; 85% - с твердыми кристаллическими частицами; около 6% - в форме, связанной с гидроокислами; 4,5% - в форме, связанной с органическим веществом; 3,5% - в виде форм, адсорбированных взвешенными частицами» (Мур, Рамамурти,

1987, с. 97). Таким образом, по данным этих авторов в растворенной форме мигрирует лишь 1% меди. Такое соотношение характерно скорее для поверхностных, преимущественно речных вод с нейтральным или близким к нейтральному pH. Однако поверхностные и подземные воды в районах рудных сульфидных месторождений, вряд ли будут сохранять такое же соотношение в силу интенсивного подкисления за счет растворения сульфидов, что увеличит долю истинно растворенной и биологически более доступной формы меди.

Не менее интенсивно протекает и биологическая миграция меди, что определяется ее высокой биофильностью. По А.И. Перельману, Н.С. Касимову (1999) биофильность меди – 0,04 – больше, чем у многих других тяжелых металлов. Среднее содержание меди в золе растений 10 – 15 мг/кг на сухое вещество, что составляет $20 - 25 \cdot 10^{-3}\%$. Это соответствует 4 – 5 кларкам концентрации, что определяет возможность ее биогенной аккумуляции в почвах. Зависимость количества накопленной меди от систематического положения растения прослеживается слабо. Больше количество меди содержат бобовые, сложноцветные и лишайники, меньше – деревья, злаки.

Медь относится к элементам второго класса опасности для основной массы живых организмов (Перельман, Касимов, 1999; Гавриленко, 1993 и др.). Для гидробионтов же медь остротоксична, и представляет собой элемент первого класса опасности (Гавриленко, 1993; Мур, Рамамурти, 1987; Перельман, Касимов, 1999; и др.; Птицын, 2006). ПДК для рыбохозяйственных вод в 1000 раз ниже (определяется включая все растворимые в воде формы меди), чем для питьевых вод – 0,001 мг/л и 1,0 мг/л соответственно (Владимиров и др., 1991; СанПин, 2001; Сборник ПДК..., 1999). Для морских водоемов ПДК меди 0,005 мг/л (Сборник ПДК..., 1999). Для всех типов вод рыбохозяйственного назначения лимитирующий показатель вредности для меди – токсикологический (определяется вместе с

пдк по наиболее чувствительному звену), что говорит о прямом токсическом действии меди на водные организмы.

Таким образом, для наземных живых существ, в том числе и для человека, медь не является столь токсичным веществом, как для гидробионтов.

Также медь токсична для почвенной микрофлоры (Птицын, 2003). По вертикальному профилю почвы содержание меди меняется незначительно, поскольку медь легко мигрирует в почвенных горизонтах в составе почвенных вод (Guo et al., 2011). На территории с повышенным содержанием меди в почве и воде этот элемент начинает активно вовлекаться в биологический круговорот, в том числе, представителями почвенной микрофлоры и микрофауны, первыми же организмами, на которых отражается превышение допустимых концентраций, являются наземные растения. В растениях она участвует в синтезе белков, в фотосинтезе. Растительный организм, в пределах загрязненных медью территорий, более интенсивно начинает поглощать медь (Guo et al., 2011). При этом разные растения по-разному реагируют на превышение меди в почвах. Так в растениях, поглощающих медь по безбарьерному типу – это полевица белая, кровохлебка, вейник (медь концентрируется в узлах стеблей и корнях трав), береза и лиственница (медь аккумулируется в коре этих деревьев), мхи и лишайники – содержание этого металла увеличивается в соответствии с увеличением его содержания в почве. Растения, поглощающие медь по барьерному типу, в пределах аномальных зон, не концентрируют ее (Перельман, Касимов, 1999). Указанные растения, поглощающие медь по безбарьерному типу, можно назвать растениями – индикаторами меди. Современные исследования (Колотов и др., 2004) показывают четкую отрицательную корреляцию между концентрацией меди и других тяжелых металлов в биомассе растения и содержанием в нем хлорофилла, чем и обусловлена деградация растительного покрова на загрязненных территориях.

Медь токсична для всего спектра живых организмов, населяющих водные системы. Однако наиболее чувствительными звеньями, по которым и устанавливается ПДК меди, являются икринки и мальки рыб, а также одноклеточные водоросли (Фрумин, Жаворонкова, 2003). Темпы поглощения меди водными организмами зависят от ее первоначального содержания в среде обитания, что, в свою очередь зависит от многих факторов, например, наличия лигандов и органических хелатов в воде. Помимо этого, интенсивность поглощения меди существенно ингибируется ионами H^+ . При низких значениях pH медь труднее усваивается водными растениями (Мур, Рамамурти, 1987; Пронина, 2000).

Формы нахождения меди в гидросфере, определяют уровень ее токсичности для живых организмов. Так для гидробионтов наиболее токсичными являются ионизированные гидроксиды меди ($CuOH^+$ и $Cu_2(OH)_2^{2+}$), а также двухвалентный ион (Cu^{2+}), нежели другие соединения меди (Мур, Рамамурти, 1987).

Медь для водных растений опасна тем, что попадая в растительный организм, способствует увлечению проницаемости клеточных оболочек, что, в свою очередь, повышает их чувствительность к воздействию других, особенно халькофильных элементов. Ингибирование роста водных растений наблюдается уже при концентрациях $\leq 0,1$ мг/л независимо от вида растений. Сублетальный эффект медной интоксикации проявляется в начальной потере калия, в связи с увеличением проницаемости клеток. Это может приводить к уменьшению выделения кислорода и ассимиляции углерода, т.е. к снижению интенсивности фотосинтеза. Среди всех видов водорослей наиболее чувствительны к загрязнению медью сине-зеленые водоросли, вследствие интоксикации у этого вида снижается фиксация азота (Мур, Рамамурти, 1987).

Более токсична медь для водных беспозвоночных. Однако наиболее чувствительны к меди икринки рыб, сублетальной концентрацией для них является 0,004 мг/л, в мягкой воде. Взрослые особи рыб менее

восприимчивы, но также чувствительны к содержанию меди. Некоторые исследования показывают, что ионы меди снижают выработку ферментов в жабрах рыб, что способствует смерти от асфиксии (Tsai, 1979). Длительное воздействие сублетальных доз меди (0,02 – 0,2 мг/л) снижает выживаемость, рост и темпы воспроизводства различных видов рыб. По мере интоксикации – потребление кислорода, рН крови увеличивается, в то время как интенсивность питания может снижаться. Сублетальное воздействие меди приводит также к нарушению поведенческих функций – способности ориентироваться и маскироваться, что может отчасти являться отражением депрессии обонятельной реакции. Отмечены также значительные изменения при выборе рыбами предпочтительных для них температур обитания и солености (Мур, Рамамурти, 1987).

Таким образом, темпы поглощения меди гидробионтами находятся в обратной зависимости от присутствия в воде хелатов и неорганических анионов и в прямой зависимости от времени воздействия и концентрации меди. Неорганические соединения меди более токсичны, нежели органические комплексы (Цыганков, 1994).

Исследования Дж. Мура, С. Рамамурти (1987) показывают, что многие виды водорослей в загрязненных водоемах способны накапливать в себе медь в высоких концентрациях, в период интенсивного роста. Беспозвоночные также способны концентрировать медь с увеличением возраста и размера особи.

Как свидетельствуют некоторые полевые исследования, медь не аккумулируется в цепи питания (Рудные элементы..., 1989). Однако Дж. Мур, С. Рамамурти (1987), в своей работе, указывают, что медь поступает в организм рыб главным образом с пищей, а не с водой, также доводом в пользу накопления меди в цепи питания, может свидетельствовать мнение В.И. Вернадского (1992), «... медь в живом веществе концентрируется не в растениях, а в животных – насекомых, паукообразных, многоножках,

моллюсках, позвоночных и т.д.» (Вернадский, 1992, с. 304), то есть в более высоких ступенях в пирамиде питания.

С.А. Рустембекова и Т.А. Барабошкина (2006) в своем пособии для практикующих врачей указывают, что «Медь концентрируется в печени человека в количестве до 100 мг/кг, у коров – до 190 мг/кг, у устриц – до 137 мг/кг. Допустимое содержание в кормах – менее 10 мг/кг...».

ПДК меди для продуктов потребления различны (таблица 13).

Таблица 13 – Предельно допустимые концентрации меди в природных объектах и продуктах питания (по Агаджанян и др., 2001; Орлов и др., 2002; Геохимия окружающей среды, 1990).

Объекты	ПДК
Почвы	23 мг/кг
Питьевая вода	1,0 мг/л
Рыбохозяйственные объекты	$\frac{0,001 \text{ мг/л}^*}{0,005 \text{ мг/л}}$
Продукты питания:	
- Рыбные	10 мг/кг
- Мясные	5 мг/кг
- Молочные	0,5 мг/кг
- Хлебобулочные изделия, зерно	5 мг/кг
- Овощи	10 мг/кг
- Фрукты	10 мг/кг
- Соки	5 мг/л

* В числителе указано значение ПДК для пресных водоемов, в знаменателе для морских вод.

Токсичность меди в отношении, как гидробионтов, так и человека зависит от форм нахождения меди в растворе. Так, например, присутствие в воде комплексообразующих лигандов, которые способны выделять водоросли, снижает токсичность меди (Мур, Рамамурти, 1987).

Таким образом, медь относится к числу металлов с ярко выраженной тенденцией к комплексообразованию в природных водах. В приповерхностных и неглубоких грунтовых водах медь может мигрировать как в ионной форме, так и в виде коллоидов и взвесей. В сильнокислых сульфатных водах окolorудной зоны присутствуют преимущественно катионные формы металлов, а в результате их соединений с анионами серы в зоне вторичного обогащения образуются трудно растворимые сульфидные соединения, осаждающиеся в виде вторичных сульфидных минералов, кроме того, в кислых водах медь мигрирует в сульфатных комплексах. Но новообразования сульфатного типа большинства рудных элементов удалены от рудного тела на более значительные расстояния, чем их вторичные сульфиды, вследствие большей подвижности сульфатных форм. В слабокислых, нейтральных и слабощелочных водах могут преобладать хлоридные, гидрокарбонатные и сульфатные комплексы меди. В щелочных водах преобладают карбонатные комплексы и гидроксокомплексы (Голева, 1977).

Концентрация подвижных форм меди в поверхностных водах уменьшается по мере удаления от рудного объекта, поскольку медь отличается непродолжительной миграцией (Кокин, 1985). Однако существуют данные, подтверждающие миграцию меди на расстояние до 2 км от источника – окисленных руд сульфидных месторождений (Рудные элементы..., 1989).

Очевидно, в кислых растворах содержание токсичных форм меди гораздо выше, нежели в щелочных (Щербина, 1972; Мур, Рамамурти, 1987; Гавриленко, 1993). Г.А. Голева (1977) на основании результатов анализа химического состава поверхностных и грунтово-трещинных вод (в коре выветривания) приходит к выводу, что в окислительной обстановке содержание тяжелых металлов, таких как медь, в водах гораздо более высокое, чем в водах с $pH > 7$, а также минерализация грунтовых вод выше поверхностных (Голева, 1977).

Формы нахождения меди в природных водах определяются не только физико-химическими, но и гидродинамическими и биологическими параметрами.

В качестве попутного компонента на Удоканском месторождении планируется добывать серебро, которое присутствует в самородном виде и в минералах аргентит (Ag_2S), штромейерит (CuAgS) преимущественно в борнит-халькозиновых рудах (Наркелюн и др., 1983). В качестве примеси серебро встречается повсеместно, его концентрация возрастает в ряду: халькопирит-борнит-халькозин-ковеллин (Кренделев, 1986).

Серебро хорошо мигрирует в кислых водах в виде катиона Ag^{2+} . На высокую мобильность серебра при воздействии криогенных процессов в верхних частях обедненной сульфидами зоны окисления указывали еще в 1996 году О.Л. Гаськова и соавторы, эти выводы полностью сопоставимы с нашими экспериментальными данными.

Влияние серебра на живые организмы еще мало изучено. Это жизненно необходимый элемент, поскольку отличается высокой биофильностью. Тем не менее, некоторая геохимическая близость с такими металлами – токсикантами, как Hg, Cd и Ni может свидетельствовать об обратном. В ряду последовательности снижения мягкости кислот Льюиса серебро стоит непосредственно за ртутью, перед кадмием, что говорит о его высокой биологической доступности и токсичности уже в небольших концентрациях (Иванов, 1997).

Экспериментальные данные показали, что окислительное преобразование рудных минералов интенсифицирует процесс миграции свинца с превышением ПДК в растворах в 240 раз.

Свинец является высоко токсичным элементом, некоторые авторы относят его к элементам первого класса опасности (Птицын, 2006).

В нашем комплексе потенциальных токсикантов свинец представляет особый интерес, поскольку это единственный элемент, вынос которого из

навески в раствор составляет 100% в случае окисленных руд и 60% в случае сульфидных.

Свинец находится в четвертой группе периодической системы, из других элементов этой группы обладает самыми ярко выраженными металлическими свойствами. В биосфере более распространена двухвалентная форма, однако в соединениях может находиться и в четырехвалентном состоянии. В кислой среде хорошо мигрирует, как и прочие двухвалентные металлы в катионной форме. При pH выше 6 начинает образовываться гидроксил ион $Pb(OH)^+$, в растворах такой кислотности содержится примерно равное количество катиона свинца Pb^{2+} и $Pb(OH)^+$. Гидроксил ион широко распространен в природных водах, отличается достаточно хорошими сорбционными свойствами, в результате чего, взаимодействуя с металлами, изменяет их подвижность. При повышении pH более 10 образуется нерастворимый гидроксид $Pb(OH)_2$. Осаждается на щелочном, сорбционном (гидроксиды Fe и Mn), незначительно на биогеохимическом барьерах (Перельман, Касимов, 1999; Мур, Рамамурти, 1987).

Свинец легко образует комплексные соединения с серо-, фосфор-, кислород- и азотсодержащими лигандами. В природных водах преобладает взвешенная форма миграции до 83%, среднее содержание в поверхностных водах 150-180 мкг/л, растворенной лишь 1,5-2,0 мкг/л (Иванов, 1996; Перельман, Касимов, 1999).

В высоких концентрациях ядовит для всех живых организмов, однако низшие животные не так чувствительны, как высшие. На гидробионтов не оказывает такого токсичного воздействия как медь, опасными считаются концентрации более 0,1 – 5 мг/л, при этом с повышением pH воды, доля катионных форм свинца снижается, соответственно снижается и токсичность (Мур, Рамамурти, 1987).

Технофильность Pb очень высока, за счет широкой области применения. На сегодняшний день это один из основных токсикантов, образующий контрастные техногенные аномалии.

Более чем в 80 минералах свинец является минералообразующим элементом, наиболее распространенные – галенит (PbS), англезит (PbSO₄), церуссит (PbCO₃) и пр. (Перельман, Касимов, 1999).

В рудах Удоканского месторождения распространен в качестве элемента-примеси наряду с собственными минералами (галенит), в зоне окисления англезит, реже церуссит в виде корочек и каемочек по зернам галенита (Удокан, 2003; Окисленные руды Удокана, 1987).

Кадмий халькофильный элемент второй группы, по своим свойствам близок к Zn, но подвижней его, в природной среде присутствует в виде двухвалентного катиона. Вместе с цинком присутствует в сульфидных рудах, так в сфалерите его доля может достигать 1% (Перельман, Касимов, 1999).

Мигрирует Cd преимущественно в растворенной катионной форме в кислых, нейтральных и слабощелочных водах до pH 8, если нет анионов осадителей – фосфатов, сульфидов, гидролиз кадмия начинается при pH=9 с образование гидроксил иона Cd(OH)⁺, взвешенные формы не превышают 30%. Преобладание растворенных форм определяет его биологическую доступность и высокий уровень токсичности для животных и растений. В отличие от других тяжелых металлов менее склонен к комплексообразованию (Иванов, 1997; Мур, Рамамурти, 1987).

Кадмий - биологически активный элемент, доступный для высших и низших растений, как большая часть тяжелых металлов имеет свойство накапливаться во мхах и лишайниках, в растениях концентрируется до 3-7 мг/кг. Однако биофильность кадмия низкая, в результате того, что для большинства живых организмов он ядовит. Для гидробионтов Cd менее токсичен чем ртуть или медь, тем не менее, опасной считается концентрация уже от 1 мкг/л (Перельман, Касимов, 1999; Мур, Рамамурти, 1987).

В рудах Удоканского месторождения содержание кадмия не значительно превышает кларк, при этом, доля извлечения из навески составляет 75%. То есть большая часть кадмия в рудах активно переходит в кислый раствор, что безусловно скажется на потенциальной токсичности отвалов и хвостохранилищ.

Алюминий самый распространенный металл земной коры, один из основных структурных элементов алюмосиликатов, образует более 350 минералов, в основном это алюмосиликаты (полевые шпаты, фельдшпатоиды, слюды и пр.) в которых Al^{3+} и Si^{4+} изоморфно замещают друг друга из-за близости ионного радиуса (Перельман, Касимов, 1999).

Мигрирует в сильнокислых водах, гидратация начинается при $pH=3,8$. В условиях гипергенеза мигрирует преимущественно в составе комплексов при pH до 6,6. Отличается высокой мобильностью в условиях техногенных сернокислых ландшафтов, которые формируются при открытой разработке сульфидных месторождений (Иванов, 1994).

Алюминий не относится к токсичным металлам, его негативное воздействие отмечено лишь на рыб, и, в случае избыточного содержания в кислых почвах, на растения (Перельман, Касимов, 1999; Иванов, 1994). Однако этот металл во многом сходен по своим свойствам с бериллием, что не позволяет однозначно судить о его безопасности, так сравнительно недавно было выявлено негативное воздействие алюминия на организм животных, в том числе и человека (Иванов, 1994; Скальный, 2004; Рустембекова, Барабошкина, 2006).

Вольфрам один из малораспространенных элементов, известно лишь около 28 его минералов, которые очень редки, самые известные шеелит ($CaWO_4$) и вольфрамит ($(Fe,Mn)WO_4$), в последнем выделяется два минеральных вида по преобладанию изоморфной примеси железа или марганца: ферберит ($FeWO_4$), гюбнерит ($MnWO_4$). Преимущественно вольфрам встречается в виде примеси в целом ряде других, не вольфрамовых минералов. В зоне окисления происходит не вынос этого элемента в отличие

от большинства других элементов, а наоборот, некоторое обогащение за счет растворения и выноса из менее стойких соединений (Смирнов, 1951; Иванов, 1997).

Вольфрам является очень слабым гипергенным мигрантом и не образует значительных ореолов рассеяния. Подвижность при кислотном выщелачивании не высока, в нейтральных водах мигрирует в виде WO_4^{2-} , так и в наших экспериментах начинает выноситься через 5 суток при повышении pH сернокислых растворов до 3 и выше, преимущественно из окисленных руд (Иванов, 1997).

Наряду с тяжелыми металлами не менее интересен факт активного выноса редких и редкоземельных элементов, в ряду определяемых нами к ним относятся цирконий, скандий, иттрий, лантан, в группу потенциально опасных токсикантов мы отнесли только три из них, за исключением циркония. Поскольку последний наряду с титаном биологически инертный металл (Иванов, 1997).

Скандий считается гомологом редкоземельных элементов. Это редкий металл, имеет геохимическое сходство с иттрием, в связи с чем, некоторые авторы относят его к редкоземельным элементам иттриевой группы (Вредные химические вещества, 1988), так оба в природе присутствуют лишь в одной валентности Sc^{3+} , Y^{3+} . В то же время скандий менее подвижен и склонен к гидролизу. Начало осаждения гидроокиси $\text{Sc}(\text{OH})_3$ pH=4,9. В зоне окисления малоподвижен выносится не более 30% из валового содержания в субстрате. В природных водах мигрирует преимущественно во взвешенном состоянии, растворенные формы составляют не более 10 % (Иванов, 1997).

Скандий не минералогенный рассеянный элемент, известно лишь пять его минералов (все оксиды), встречающихся крайне редко. В основном, как и редкоземельные элементы содержится в виде изоморфной примеси (Перельман, Касимов, 1999). Из окисленных руд Удокана выщелачивается интенсивнее, чем из сульфидных при этом массовая доля извлечения составляет около 7% от общего содержания в навеске.

Биофильность, токсичность скандия, как и большинства редких и редкоземельных элементов практически не изучена.

По химическим свойствам иттрий сходен с лантаноидами, часть последних (после европия – Eu) выделяют в отдельную группу – LaY – лантаноиды иттриевой группы. Химически это высоко активные элементы, на воздухе сразу покрываются пленкой оксида, типа Y_2O_3 . Склонность Y к комплексообразованию не высока, по сравнению с другими лантаноидами, за исключением лютеция, но гораздо меньше, чем у лантана. Как химически реакционный элемент Y отличается, наряду с лантаном, высокой подвижностью в водных растворах. Природная степень окисления Y^{3+} , как и у других редкоземельных элементов, в этом состоянии и происходит миграция (Вредные химические вещества, 1988; Иванов, 1997).

Всего среди 300 известных минералов с высоким содержанием редкоземельных элементов, только 100 относятся к самостоятельным минералам, из них 40 к образуемым лантаноидами иттриевой группы и самим иттрием. Основная часть этих минералов встречаются крайне редко и являются комплексными с приоритетным содержанием того или иного элемента, так лишь в 18 минералах иттрий может преобладать наряду с другими LaY. Иттрий и иттриевые лантаноиды накапливаются в минералах совместно с Zr, Sc, Mg и Nb (Перельман, Касимов, 1999; Иванов, 1997).

В рудах и породах месторождения иттрий, как и лантан встречается в виде изоморфных примесей, не образуя самостоятельных минералов. В повышенных количествах в виде примесей иттрий и LaY часто встречается в достаточно распространенных породообразующих, рудных и акцессорных минералах Zr, Ti и Ca и некоторых других элементов. Основными же минералами с включением примесей иттрия и лантана являются апатит и флюорит (Иванов, 1997). Содержание иттрия в образце сульфидной руды 0,0019%, в окисленной 0,001%. Для лантана 0,0046% и 0,0026%, соответственно, что равно кларку, в случае окисленной руды и незначительно превышает кларк концентрации в сульфидной руде.

Нагрузку на состояние компонентов окружающей среды в результате выщелачивания редкоземельных элементов, в частности иттрия, лантана из руд Удоканского месторождения проверить достаточно сложно, поскольку экологически и биологически эти элементы практически не изучены. Известно лишь, что в процессе производства очень токсичны, при этом соединения редкоземельных элементов иттриевой группы более токсичны, чем соединения подгруппы церия (Вредные химические вещества, 1988).

Среди металлов железо занимает второе место после алюминия по распространенности в земной коре. Известно более 300 собственных минералов железа включая сульфиды, оксиды, фосфаты и пр. В рудах Удокана содержание железа значительно превышает кларк, из минералов встречаются сульфиды железа – борнит (CuFe_3S_4), халькопирит (CuFeS_2), гидроксиды и оксиды – лепидокрокит ($\text{FeO}(\text{OH})$) в ассоциации с гётитом (HFeO_2), также гидрогётит ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), гидроокислы железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), магнетит (Fe_3O_4), гематит (Fe_2O_3) (рисунок 41), из сульфатов – мелантерит ($\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ярозит ($\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2 \cdot (\text{OH})_6$) (Окисленные руды Удокана, 1987).

Двухвалентный катион железа как и прочие двухвалентные металлы хорошо мигрирует в кислых водах, Fe^{3+} только в сильноокислых растворах. Железо – жизненноважный элемент, он участвует в образовании хлорофилла, у животных входит в структуру гемоглобина. При дефиците железа у растений развивается хлороз. Однако при повышенных содержаниях этот элемент проявляет токсические свойства.

Марганец в ландшафтах находится преимущественно в формах Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} . Известно 179 минералов марганца, которые образуются преимущественно в гидротермальных условиях, наиболее распространенными являются оксиды, гидроксиды и карбонаты. В зоне окисления Удоканского месторождения широко развит псиломелан ($\text{Mn}_2\text{O} \cdot \text{MnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Окисленные руды Удокана, 1987).

В поверхностных водах марганец мигрирует в основном во взвешенной форме (до 90%), в истинно растворенной форме в виде катиона Mn^{2+} , при этом в отличие от других тяжелых металлов он наименее склонен к комплексообразованию. Кроме того, в отличие от железа свободно мигрирует не только в кислых, но и в нейтральных и слабощелочных растворах (Иванов, 1996).

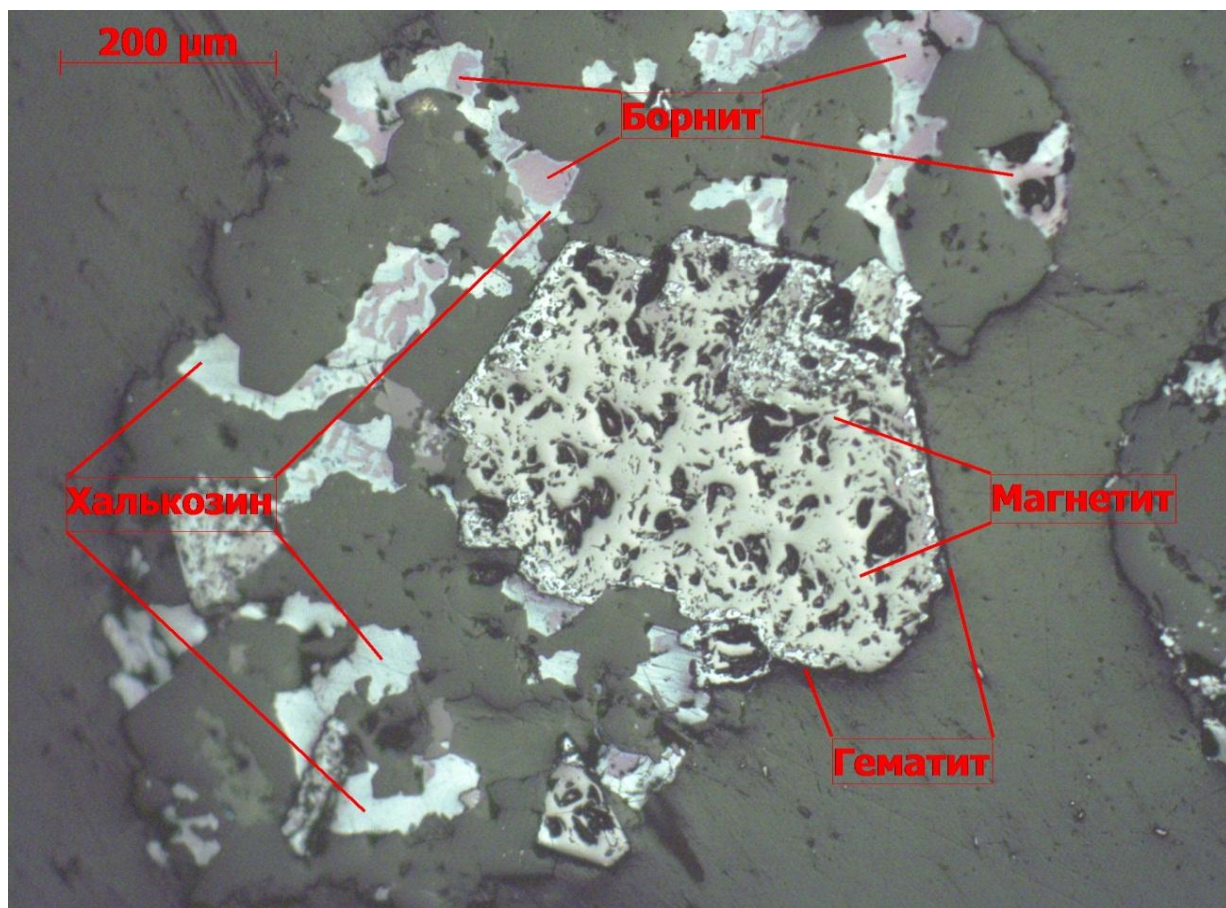


Рисунок 41 – на микрофотографии образца сульфидной удоканской руды представлен магнетит покрытый коркой гематита (фото Г.А. Юргенсона)

Биофильность марганца выше, чем у железа, в растениях он участвует в процессах фотосинтеза, дыхания, ассимиляции азота, входит в структуру молекулы хлорофилла, у животных участвует в построении костной ткани и влияет на функцию размножения. При этом, известны болезни животных и растений связанные как с недостатком, так и с избытком этого элемента (Перельман, Касимов, 1999).

Безусловно, высокие концентрации последних двух элементов опасны, но не настолько токсичны, как повышенные содержания меди, свинца или бериллия.

По химическим свойствам кобальт близок к никелю, в большинстве случаев встречается в основных породах, в кислых меньше. Известно 28 его минералов, однако на Удоканском месторождении Co в основном присутствует в виде изоморфной примеси преимущественно в минералах железа и марганца, достаточно много в минералах никеля. Самостоятельные минералы встречаются реже преимущественно в пирит-халькопиритовых рудах, например, кобальтин (CoAsS), карролит (Co_2CuS_4) (Иванов, 1996; Кренделев и др., 1986; Наркелюн и др., 1983).

В растворах может мигрировать в ионной и взвешенной форме, в отличие от других тяжелых металлов, кобальт меньше подвержен гидролизу и может находиться в виде катиона Co^{2+} вплоть до $\text{pH}=9$, однако в поверхностных водах мигрирует преимущественно во взвешенной форме. С легкостью оседает на сорбционном барьере, сорбируясь гидроксидами железа и марганца (Перельман, Касимов, 1999; Иванов, 1995).

Никель – жизненно важный элемент для растений и животных, принимает участие в процессе усвоения железа и кроветворении, но высокие концентрации оказывают токсикологическое действие.

Известно 53 минерала Ni, в том числе силикаты, карбонаты, оксиды, сульфиды и т.п. (Перельман, Касимов, 1999). В рудах и вмещающих породах Удоканского месторождения концентрации никеля примерно одинаковы, немного ниже кларка, в рудах он встречается в виде примеси и самостоятельных минералов, например, полидимит (Ni_3S_4) в пиритовой рудной зоне (Удокан, 2003; Наркелюн и др., 1983).

Мигрирует в кислых водах в виде двухвалентного катиона, в нейтральных и щелочных водах в виде Ni^{3+} , при этом основная часть переносится во взвешенном состоянии. Образование гидроксида начинается при кислотности $\text{pH}=7,7$, в щелочных условиях $\text{pH}=9,5$ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ осаждается

полностью. По мнению Дж. Мура, С. Рамамурти (1987) среди большинства тяжелых металлов никель менее подвижный элемент, так как активно сорбируется глинами, оксидами и гидроксидами железа и марганца, органическими лигандами, что определяет его низкую биологическую доступность. Те же авторы отмечают синергетическое действие никеля и ртути, никеля и меди, а также антагонизм при совместном воздействии на растения никеля и кадмия, никеля и цинка (Мур, Рамамурти, 1987).

Ванадий жизненно необходимый, но в то же время токсичный элемент. Имеет высокую биологическую активность, участвует в процессе азотфиксации, фотосинтеза, в метаболизме железа и пр. Токсичность ванадия определяется его формой нахождения и концентрацией, так для V^{5+} токсичной считается концентрация 10 мг/кг в почве, пятивалентный ванадий приводит к ингибированию роста растений и выработки некоторых ферментов. Тем не менее, ванадий не относится к числу приоритетных загрязнителей (Иванов, 1995).

Геохимически V имеет некоторое сходство с титаном. В поверхностных водах мигрирует преимущественно во взвешенном состоянии (до 90%), в растворах в виде анионов и гидроксоанионов, в сильноокислых может присутствовать в катионном комплексе $VO(OH)^+$ и катионах VO^{2+} , VO^{3+} , концентрируется на щелочных, сорбционном, сульфидном и испарительных барьерах (Перельман, Касимов, 1999; Иванов, 1995).

В 129 минералах является минералообразующим элементом, в основном это ванадаты, в которых он выступает в качестве комплексного аниона VO_4^{2-} . В зонах окисления присутствуют ванадаты, в сульфидных же рудах преимущественно содержится в рассеянном состоянии не образуя самостоятельных минералов (Иванов, 1995; Смирнов, 1951).

В наших экспериментах ванадий извлекается только сильноокислыми растворами с незначительным превышением ПДК в 5,4 раза, при этом его концентрации значительно ниже, чем у ряда других редких элементов, например стронция, иттрия и др.

Цинк очень подвижный металл, мигрирует в катионной форме, в отличие от многих других тяжелых металлов сохраняет подвижность в нейтральных и слабощелочных условиях, гидролиз начинается при $\text{pH}=7 - 7,5$, при $\text{pH}=8$ выпадает стабильный $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В ряду Льюиса относится к промежуточным акцепторам между жесткими и мягкими кислотами, то есть может образовывать комплексы как с кислородом, так и с серой (Смирнов, 1951; Мур, Рамамурти, 1987).

Жизненно необходимый элемент для всего спектра живых организмов с чем связана его высокая биофильность. Биологически доступен в виде катиона Zn^{2+} . Токсичность цинка для гидробионтов заметно ниже, чем ртути и меди, но для некоторых видов выше, чем у свинца, никеля и других тяжелых металлов, с повышением жесткости воды токсичность цинка снижается. Кроме того, негативное воздействие во многом определяется присутствием других тяжелых металлов, так при нахождении цинка и кадмия отмечается синергичное действие (Мур, Рамамурти, 1987).

Роль цинка как основного загрязнителя, преимущественно при горнорудном производстве, определяет его высокая подвижность (Перельман, Касимов, 1999). В отличие от других металлов цинк не задерживается в зоне вторичного обогащения образуя большие по площади ореолы рассеяния вокруг сульфидных месторождений, но не формируя при этом промышленно значимых концентраций (Смирнов, 1951).

На Удоканском месторождении встречается в виде сфалерита (ZnS) в пирит-халькопиритовых рудах месторождения (Наркелюн и др, 1983). Помимо того, что сфалерит относится к наиболее легко окисляемым сульфидам, его выщелачивание протекает особенно интенсивно при контакте с другими сульфидами с образованием минералов вторичной фазы, к примеру, смитсонит (ZnCO_3) (Смирнов, 1951).

Титан образует более 150 минералов, самые распространенные из них рутил (TiO_2) и ильменит (FeTiO_3). Изоморфное замещение титана в

минералах возможно на Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} . В качестве примесей в минералах могут находиться скандий, ниобий, ванадий и др. (Иванов, 1995).

Титан мало подвижный элемент, мигрирует лишь в сильноокислых средах в катионном состоянии. Гидроксиды титана $\text{Ti}(\text{OH})_2$ начинают осаждаться уже при $\text{pH}=2$, их присутствие типично для руд зоны окисления. Титан активный комплексообразователь в сильноокислых водах образует растворимый сульфат, в слабоокислых его миграция наименьшая (Перельман, Касимов, 1999). По нашим данным активно переходит в раствор в условиях низких температур при pH ниже 2 преимущественно из сульфидных руд, поскольку в окисленных рудах его концентрация кратно снижается.

Влияние титана на живые организмы изучено крайне слабо, считается, что это биологически инертный металл, не склонный к окислению, что обусловило его широкое применение в медицине (фармакопия, хирургия и пр.) (Скальный, 2004).

Цирконий относится к группе редких металлов, при температурах ниже 300°C покрывается защитной пленкой оксида (ZrO_2), химически инертен. Подвижен только в очень кислых растворах, pH начала осаждения гидроокиси ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) равен 2, при более низких значениях pH может присутствовать в комплексе ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_{20}$). В корях выветривания, как и скандий накапливается в глинистой фракции. Осаждается на кислотном и восстановительном геохимических барьерах (Иванов, 1997).

Известно 27 минералов циркония, преимущественно силикаты, основной из них циркон (ZrSiO_4) (Вредные химические вещества, 1988; Перельман, Касимов, 1999). На Удоканском месторождении Ф.П. Кренделев с соавторами (1986) отмечают повышенные надкларковые концентрации циркония, что объясняют присутствием акцессорного циркона. В качестве примеси повышенные содержания Zr , как и Ag , более характерны для халькозин-ковеллиновых ассоциаций окисленных руд. Те же авторы указывают, что при достаточной обоснованности извлечение циркония может оказаться экономически целесообразным (Кренделев, 1986).

3.2 Возможные геоэкологические последствия разработки Удоканского месторождения

На сегодняшний день в научном мире широко обсуждается проблема формирования кислых дренажных вод в результате деятельности горнодобывающих и перерабатывающих производств. Предлагаемый спектр решения такого рода проблем достаточно широк, но зачастую требует больших финансовых вложений из-за использования дорогих реагентов в процессе реализации предупредительных мер. В данное время уже на этапе планирования объектов горнодобывающей отрасли актуальной представляется оценка эколого-геохимической ситуации в местах складирования отходов (отвалов вскрышных и забалансовых руд, хвостов обогащения и пр.), а также разработка методов предотвращения загрязнения окружающей среды и нейтрализации потоков кислых рудничных вод с поликомпонентным составом и значительными концентрациями токсичных элементов.

Как известно, литологические характеристики пород и горнорудных отвалов влияют на состав подземных и поверхностных вод, и наиболее интенсивно в верхней трещиноватой зоне активного водообмена, это влияние уменьшается с глубиной, по мере падения скорости движения вод и пористости пород (Голева, 1987; Яхонтова, Грудев, 1978).

Для оценки доли извлечения элементов из удоканских руд было проведено исследование их содержания в сульфидных и окисленных образцах. Сравнение полученных результатов с кларком (таблица 12) показало значительное превышение концентраций Fe, Cu, Ag в руде и незначительные превышения таких элементов как Ti, Cd, V, Co из редких Zr, La, U, Yb, Hf. Содержания Na, K, Pb, Ni, Zn, Cr, Be, Sc, Ta, Y находятся на уровне близком к кларку. Ниже уровня среднего содержания в земной коре находятся концентрации Ca, Al, Ba, W, Sr, P, As.

В настоящее время Удоканское месторождение как геохимическая система, несмотря на наличие разветвленной сети разведочных горных

выработок, не представляет опасности в геоэкологическом плане. Об этом свидетельствуют последние исследования поверхностных вод в районе месторождения, согласно которым концентрации сульфат-иона не выходят за пределы нормы. В непосредственной близости от рудных отвалов содержание меди в поверхностных водах в ряде случаев превышают ПДК. Однако на удалении 50 и более метров ситуация нормализуется (Удокан, 2003).

Таким образом, в данный момент состояние геосистемы Удокана близко к естественному. В перспективе, при отработке месторождения произойдет масштабное преобразование с формированием техногенной геосистемы с иными геохимическими характеристиками.

У окислительных процессов, происходящих в горнопромышленных отвалах, есть ряд особенностей – рудная масса в них достаточно высоко дисперсна, в ней, как правило, мало глинистых минералов и практически отсутствуют органические и минеральные коллоиды, что облегчает прохождение растворов и способствует их беспрепятственному распространению на большие расстояния, интенсифицируя протекание гипергенных процессов (Чантурия, 1999).

Соответственно, на данной территории возможно развитие сернокислотного техногенного ландшафта, в результате подкисления поверхностных и грунтовых вод. Это, в свою очередь, будет способствовать более интенсивной миграции загрязняющих веществ, в частности меди.

Исследование растворов, полученных после экспериментального выщелачивания сульфидных и окисленных медных руд Удоканского месторождения, позволило выделить комплекс потенциально опасных компонентов, которые будут распространяться с кислыми дренажными растворами, а также оценить примерные объемы их поступления в окружающую среду. Преимущественно это катионы тяжелых металлов, таких как медь, свинец, цинк и др.

Установлено, что в результате предстоящей разработки Удоканского месторождения одним из основных элементов, опасным для окружающей среды будет медь. Это определяется достаточно высокой подвижностью меди в зоне окисления сульфидных месторождений, рассмотренной ранее. Наличие многолетней мерзлоты и сурового климата в районе Удоканского месторождения, как показывают рассмотренные выше результаты полевых исследований, а также анализ полученных нами экспериментальных данных, не только не являются препятствием для миграции меди и других тяжелых металлов, но и в определенных условиях, существенно повышают ее интенсивность.

Наиболее высокий коэффициент техногенной концентрации по сравнению с фоном характерен для подвижных форм в поверхностных водах, атмосферных осадках, а также в растениях (Перельман, Касимов, 1999). Содержание растворимых форм меди в незагрязненных пресных водах обычно колеблется от 0,0005 до 0,001 мг/л. Более высокие содержания (0,5 – 2 мг/л) характерны для горнорудных районов (Мур, Рамамурти, 1987). По А.И. Перельману и Н.С. Касимову (1999) сернокислые воды горнопромышленных ландшафтов (рН 1,5 – 3,5) могут содержать до 20 мг/л меди.

Анализ результатов экспериментов показал, что в пределах развития криогенной зоны окисления Удокана возможно формирование сернокислых растворов с концентрациями меди до 20 г/л (при рН ниже 1). На основании полученных данных можно произвести оценки возможных объемов загрязнения. Например для разбавления одного литра такого раствора до уровня $ПДК_{Cu}=1\text{ мг/л}$ необходимо добавить 20000 м^3 чистой воды, при этом рН раствора будет составлять порядка 3,3 и основная часть тяжелых металлов останется в растворенной биологически доступной форме. С целью нейтрализации раствора до рН=5, когда большая часть растворенной меди оседает в виде гидроксида, потребуется разбавить этот раствор как минимум в 600000 м^3 пресной воды.

Несмотря на то, что руды Удоканского месторождения отличаются «монометалльностью», с повышенными содержаниями меди и серебра, и весьма низкими содержаниями сопутствующих компонентов (Удокан, 2003), как было показано ранее, целый ряд элементов, помимо меди, находится в рудах в повышенных концентрациях. Кроме того, низкое содержание компонента в руде не гарантирует его отсутствие или небольшие концентрации в сернокислых дренажных растворах.

Для оценки потенциальной токсичности месторождения мы использовали экспрессную методику, разработанную Р.В. Голевой с соавторами на базе Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (Голева и др., 2001).

Потенциальная токсичность рудного месторождения (ПТМ) рассчитывается по формуле В.В. Иванова (1997):

$$ПТМ = \sum_{i=1}^n T_{li} \cdot KK_i \quad (14),$$

где ПТМ – потенциальная токсичность рудного месторождения,

T_{li} – коэффициент литотоксичности элемента i ,

KK – кларк концентрации, показатель отношения концентрации элемента i в рудах и породах месторождения к его кларку или ферсму.

Иванов В.В. (1997) называет этот показатель Вернадом, в честь В.И. Вернадского, впервые применившего такое соотношение.

Кларк концентрации, в свою очередь, определяется по формуле:

$$KK = \frac{X}{Q} \quad (15),$$

где X – содержание элемента-токсиканта в рудном месторождении (концентрации основной части элементов представлены в таблицах 6-7, 12), Q – среднее содержание элемента в земной коре (Кларк, Ферсм).

В наших расчетах в значениях Q мы используем кларк, а не ферсм, по той причине, что Сибирская платформа в целом отличается высокой меденосностью (вдоль реки Лены, Присяянье, район Западного Прибайкалья

и пр.) и представляет собой достаточно большую территорию. Так, только к Кодаро-Удоканской рудной зоне относятся такие медные и полиметалльные (с высоким содержанием меди) месторождения, как Бурпалинское, Красное, Право-Ингамакитское, Сакунское, Чинейское, собственно Удоканское и др. (Медистые песчаники и сланцы южной части Сибирской платформы, 1977). Таким образом, значения среднего содержания меди в литосфере данного района, даже на фоновых участках, могут быть завышены, что может отразиться на расчете потенциальной токсичности и привести к необъективной оценке.

Рассчитав значения КК для ряда элементов (указаны в формуле 15), формула 14 примет вид:

$$\begin{aligned} \text{ПТМ} = & (15 \cdot 1,54)_{\text{Cd}} + (15 \cdot 114,26)_{\text{S}} + (15 \cdot 0,45)_{\text{Be}} + (15 \cdot 2,12)_{\text{U}} + (15 \cdot 0,48)_{\text{Ti}} + \\ & (15 \cdot 0,29)_{\text{Ba}} + (15 \cdot 1,35)_{\text{Cs}} + (15 \cdot 0,27)_{\text{Sr}} + (10 \cdot 2,8)_{\text{Te}} + (10 \cdot 18)_{\text{Se}} + (10 \cdot 2,5)_{\text{Th}} + \\ & (10 \cdot 0,75)_{\text{Pb}} + (10 \cdot 1,8)_{\text{Sb}} + (10 \cdot 1,45)_{\text{V}} + (10 \cdot 0,35)_{\text{Co}} + (10 \cdot 0,21)_{\text{Ni}} + (10 \cdot 0,88)_{\text{Cr}} \\ & + (5 \cdot 212,77)_{\text{Cu}} + (5 \cdot 142,86)_{\text{Ag}} + (5 \cdot 628,89)_{\text{Bi}} + (5 \cdot 0,61)_{\text{Zn}} + (5 \cdot 2,45)_{\text{Mo}} + (5 \cdot 0,54)_{\text{W}} \\ & + (5 \cdot 0,61)_{\text{Al}} + (5 \cdot 0,05)_{\text{P}} + (5 \cdot 0,21)_{\text{Mn}} + (5 \cdot 0,34)_{\text{Li}} + (1 \cdot 0,19)_{\text{Ca}} + (1 \cdot 0,16)_{\text{Mg}} + \\ & (1 \cdot 0,8)_{\text{K}} + (1 \cdot 1,1)_{\text{Ti}} + (1 \cdot 1,94)_{\text{Zr}} = 7581,54 \approx 0,8 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

Приведенное в вышеуказанных методических рекомендациях среднее значение показателя потенциальной экологической опасности для стратиформных типов медных месторождений, равно $1 \cdot 10^4$. Рассчитанный нами показатель токсичности Удоканского месторождения, которое также относится к типу стратиформных, немного ниже средней ориентировочной оценки, что подтверждает вывод о «монометалльности» руд и стерильности месторождения от элементов примесей (Удокан, 2003).

Однако следует учитывать, что некоторые токсичные элементы не были нами учтены, вследствие отсутствия данных по их содержанию в рудах, к примеру, ртуть, мышьяк, хлор, радий и др. Введение данных по этим элементам в формулу, скорее всего, приблизит рассчитанную оценку к средней. Кроме того, необходимо учитывать, что интенсификация процессов окисления в условиях криолитозоны и повышенная мобильность ряда

элементов в условиях отрицательных температур повысит уровень токсичности месторождения.

Дальность и пути миграции элементов определяют развитие и формирование ореолов рассеяния и дальнейшее направление геохимических преобразований геосистемы.

Ю.Е. Сает и др. (Геохимия окружающей среды, 1990) выделяют следующие миграционные пути с которыми связаны наиболее интенсивные загрязнения окружающей среды при отработке месторождений полезных ископаемых:

1. Пылевые выбросы при открытых горных разработках, загрязняющие атмосферный воздух и образующие контрастные и значительные по площади геохимические аномалии в почвах.
2. Рассеяние рудного материала при транспортировке, загрязняющее почвы.
3. Дефляция и размывание хвостохранилищ, образующие интенсивные потоки рассеяния в водных системах и сравнительно локальные ореолы рассеяния в почвах.
4. Стоки водоотлива из карьеров, образующие интенсивные и протяженные потоки рассеяния в водных системах.
5. Природные геохимические аномалии – вторичные ореолы рассеяния в почвах, потоки рассеяния в поверхностных водотоках, гидрогеохимические аномалии в подземных водах и др.

С.М. Говорушко (1999) выделяет среди основных факторов влияющих на экологическую обстановку при разработке месторождений открытым способом, наиболее значимые с экологической точки зрения – откачка вод за пределы карьера при осушении месторождения, взрывные работы, извлечение руды и складирование «пустой» породы.

Откачка вод из карьеров приводит к нарушению гидрологического режима местности, в частности к снижению уровня грунтовых вод. Помимо этого карьерные воды в результате откачки изменяют состав поверхностных

вод, которые наиболее подвержены геохимической трансформации (Михайлов, 1981).

Быстрое включение загрязняющих веществ в круговороты, интенсивная биогенная миграция – также немаловажные факторы распространения поллютантов и их пагубного воздействия на состояние экосистем и ландшафтов.

Важнейшим фактором, определяющим подвижность меди, как и многих других химических элементов, является наличие геохимических барьеров на которых, вследствие резкого изменения кислотности, окислительного потенциала и других параметров, происходит уменьшение подвижности химических элементов. Медь, как и многие другие металлы, хорошо сорбируется глинами, гидроксидами железа и марганца, гумусом (сорбционный барьер). Особенно высоким сорбционным сродством к Cu обладает двуокись Mn (Перельман, Касимов, 1999). Для меди основными являются восстановительный сероводородный, восстановительный глеевый, щелочной, сорбционный барьеры (Перельман, 1972).

Таким образом, перспективным для снижения негативного воздействия техногенных растворов на окружающую среду представляется создание искусственных геохимических барьеров (сорбционных, щелочных и пр.) (Щербакова и др., 2004). Использованию в этих целях карбонатных барьеров благоприятствует характерная для многих участков Удоканского месторождения высокая карбонатность вмещающих пород, в частности известковистых песчаников.

В работах Гаськовой О.Л., Бортниковой С.Б. (2007, 2010) приведена подробная методика определения нейтрализующего потенциала (НП) карбоната кальция – кальцита и кислотопродуцирующего потенциала (КП) сульфидсодержащих пород на примере золоторудных образцов Ведугинского месторождения (Енисейский кряж) и вмещающих карбонатных пород (Гаськова, Бортникова, 2007; Бортникова и др., 2010).

Зная содержание сульфидной серы в используемых нами образцах руд Удоканского месторождения и приняв его за среднее содержание во всем объеме пород рудоносного горизонта, можно произвести подсчет кислотопродуцирующего потенциала удоканских сульфидных руд по формуле (по Гаськова, Бортникова, 2007):

$$КП = S_{\text{sulfide}} (\text{вес. \%}) \cdot 31,25 \quad (16)$$

В нашем случае среднее значение КП удоканских руд равно 131,56 ppt.

Для определения нейтрализующего потенциала вмещающих пород нами были использованы значения содержания CO_2 (вес. %) в образцах известковистых песчаников, приведенные в работе Л.Ф. Наркелюна с соавторами (Окисленные руды Удокана, 1987). Среднее содержание CO_2 в известковистых песчаниках Удокана (2,86 %) рассчитано из химического анализа 18 образцов. Это значение, было пересчитано на содержание CaCO_3 в породе как эквивалента карбонатов (кальцита, доломита, сидерита и пр.) и оказалось равным 6,5 вес.% CaCO_3 -эквивалента.

Расчет содержания CaCO_3 проводился по следующей схеме:

Молекулярная масса CaCO_3 равна 100,09 г, а CO_2 44,01 г, таким образом, на одну единицу CaCO_3 приходится 43,97 % CO_2 . Следовательно, приведенное ранее весовое содержание CO_2 в породах (2,86 %), составляет 43,97 % от массы карбоната кальция или 6,5 вес.% CaCO_3 -эквивалента (НП=65 ppt).

Результирующий потенциал (РП) рассчитывался по формуле:

$$РП = \Sigma НП - КП \quad (17)$$

В наших расчетах средний результирующий потенциал оказался равен -66,56 ppt, однако часть проб известковистых песчаников имела достаточно высокое содержание CO_2 – 12,97 вес.%, что равно 29,5 вес.% CaCO_3 -эквивалента и соответствует НП=295 ppt. При этом, результирующий потенциал приобретает положительное значение (РП=+163,44 ppt) и позволяет рекомендовать данный тип пород для нейтрализации кислых дренажных вод.

Безусловно, для эффективного использования карбонатных барьеров из вмещающих пород подходящего состава недостаточно приведенных нами предварительных расчетов. Детальное исследование пород на содержание карбонатов позволит сделать вывод о целесообразности данного мероприятия и произвести примерный расчет его экономической стоимости и рентабельности.

Использование геохимических барьеров в целях нейтрализации негативного воздействия техногенных растворов на геосистему рекомендовано достаточно давно и сегодня широко используется. В качестве примера положительного опыта создания искусственных карбонатных геохимических барьеров на пути миграции сульфатов меди можно привести реализованный в Молдове способ борьбы с медным загрязнением на виноградниках (Алексеев, 2000).

Экспериментальное исследование процессов выщелачивания сульфидных и окисленных медных руд показало высокую мобильность целого комплекса элементов – потенциальных мигрантов.

Значительные содержания Fe и Mn в дренажных водах, по ходу продвижения сернокислого раствора и постепенной его нейтрализации будут создавать естественные сорбционные барьеры с избирательным накоплением элементов. Уже в слабокислых водах окисление и гидролиз двухвалентного железа приводит к осаждению высокосорбционных гидроксокомплексов. При дальнейшей нейтрализации раствора до $pH \geq 7$ образуются уже отрицательно заряженные гидроксокомплексы Fe, а затем и Mn (в слабощелочных растворах). Так отрицательно заряженные гидроксиды марганца способствуют осаждению целого ряда элементов - Co, Ba, Ni, Pb, Cu, Zn и других тяжелых металлов, мигрирующих в катионной форме (Перельман, Касимов, 1999).

Таким образом, с выпадением гидроксидов железа и марганца могут образоваться естественные сорбционные геохимические барьеры с

преимущественной сорбцией катионных форм тяжелых металлов, а также некоторых анионов.

На основании вышеизложенных фактов и расчетов можно заключить, что предстоящая разработка Удоканского месторождения меди повлечет за собой не только физическую трансформацию геосистемы, но и интенсивное геохимическое преобразование с формированием типичного сернокислого ландшафта, что спровоцирует активный вынос кислыми дренажными растворами целого ряда элементов, в том числе токсичных, таких как Cu, Ag, Be, Pb, Cd и пр. При этом, группа элементов (Cu, Ag, Pb, Al, Ti, Zr), отличающихся повышенной подвижностью в условиях криолитозоны, будет содержаться в повышенных концентрациях в составе рудничных вод.

Заключение

Проведение экспериментальных работ по выщелачиванию образцов сульфидных и окисленных медных руд позволяют сделать следующие выводы:

Физико-химические условия криолитозоны не только не препятствуют протеканию химических процессов, а в ряде случаев даже благоприятствуют развитию зоны окисления сульфидных месторождений.

Наиболее значимым фактором криогенного выщелачивания сульфидов является исходная кислотность, определяющая объем незамерзающего раствора, вторым по значимости – температурный режим. При этом, талые и охлажденные растворы с температурой ниже $+5^{\circ}\text{C}$ обладают высокой реакционной способностью.

Значительное извлечение элементов начинается практически сразу при контакте руды с раствором, с течением времени их концентрации колеблются незначительно.

Некоторые элементы (Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr) отличаются повышенной мобильностью в условиях криогенной зоны окисления сульфидных месторождений. В то время как другая группа элементов (Ca, Be, Mn, Y, Cr, Co, Ni, Sr, K, Na) извлекается преимущественно в теплых условиях.

Освоение Удоканского месторождения приведет к формированию сульфидсодержащих отвалов горных пород с последующим образованием кислых дренажных вод, в составе которых ожидается миграция значительных концентраций потенциально опасных элементов, в том числе Cu, Pb, Be, Ag, Cd, Al и др.

Рассчитанный показатель потенциальной токсичности удоканских руд соответствует среднему для месторождений меди, в том числе стратиформных, тем не менее, интенсификация процессов окисления в пределах криолитозоны и повышенная мобильность ряда элементов в

условиях отрицательных температур увеличит уровень показателя токсичности.

В результате проведенных экспериментов по выщелачиванию серноокислотными растворами руд Удоканского месторождения установлены основные подвижные элементы, существенная часть которых определена в продуктах минералообразования современной зоны окисления, что указывает на правомерность использования экспериментального моделирования для прогноза геоэкологических последствий разработки рудных месторождений.

Экспериментально показано, что самыми значимыми факторами окислительного выщелачивания являются температурный режим, уровень кислотности раствора и длительность его воздействия на твердую фазу.

Исследование особенностей мобилизации элементов из рудного материала позволяет рекомендовать применение геохимических карбонатных барьеров для нейтрализации кислых дренажных вод, с использованием известковистых вмещающих пород Удоканского месторождения. Перспективными могут оказаться также сорбционные геохимические барьеры из природных сорбентов таких, как цеолиты и глины.

В дальнейшем использование методов экспериментального моделирования для других рудных объектов позволит прогнозировать их геохимическое преобразование и геоэкологические последствия, а также выявить причины разной подвижности элементов в условиях низких температур.

Список использованных источников и литературы

1. Агаджанян Н.А., Велданова М.В., Скальный А.В. Экологический портрет человека и роль микроэлементов. – М., 2001. – 325 с.
2. Алексеев В.Р., Фурман М.Ш. Наледи и сток. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1976. – 116 с.
3. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
4. Атлас Забайкалья (Бурятская АССР и Читинская область). – Москва – Иркутск: Главное управление геодезии и картографии при совете министров СССР, 1967. – 176 с.
5. Атлас Читинской области и Агинского Бурятского автономного округа. – М.: Федеральная служба геодезии и картографии России, 1997. – 48с.
6. Бакун Н.Н., Володин Р.Н., Кренделев Ф.П. Основные особенности геологического строения Удоканского месторождения медистых песчаников и направление его дальнейшей разведки // Известия вузов. Геология и разведка. – 1958. – №5. – С. 67-83.
7. Барышев В. Б., Колмогоров Ю. П., Кренделев Ф. П., Кулипанов Г. Н., Скринский А. Н. Элементный анализ руд Удоканского месторождения с использованием синхротронного излучения // Доклады Академии Наук СССР. – 1983. – Т.270. – №4. – С.968-970.
8. Безродных Ю.П., Трубачев А.И. Минеральные формы элементов-примесей руд Удоканского месторождения меди // Вопросы региональной геологии и металлогении Забайкалья. Выпуск II. – Чита: редакционно-издательский отдел Забайкальского филиала географического общества СССР, 1966. – С. 64-71.
9. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
10. Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. – М.: Недра, 1969 – 216 с.

- 11.Бортникова С.Б., Айриянц Ф.Ф., Колонин Г.Р., Лазарева Е.В. Геохимия и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа // Геохимия. – 1996. – № 2. – С.171-185.
- 12.Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Присекина Н.А. Геохимическая оценка потенциальной опасности отвальных пород Ведугинского месторождения // Геохимия. – 2010. – № 3. – С. 295-310.
- 13.Вернадский В.И. Труды по биогеохимии и геохимии почв. – М.: Наука, 1992. – 437 с.
- 14.Владимиров А.М., Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т., Орлов В.Г. Охрана окружающей среды. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1991 – 425 с.
- 15.Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочник / Под ред В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
- 16.Гавриленко В.В. Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых. – СПб.: Санкт-Петербургский Горный институт, 1993. – 150 с.
- 17.Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. К вопросу о количественном определении нейтрализующего потенциала вмещающих пород // Геохимия. – 2007. – №4. – С. 461-464.
- 18.Гаськова О.Л., Бортникова Е.П., Моргунов К.Г., Плюснин А.М. Разработка физико-химической модели окислительного растворения золото- и серебросодержащих сульфидов в природных рудах и техногенных отвалах сульфидных месторождений. // Информационный бюллетень РФФИ. – 1996. – №4.
- 19.Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья: история, современное состояние, проблемы, перспективы развития. Отв. Ред. Г.А. Юргенсон. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 567 с.
- 20.Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

- 21.Германов А.И. О возможной гидрогеохимической причине образования подзоны выщелачивания // Геохимия. – 1956. – №1. – С. 113-117.
- 22.Гигиенические нормативы № 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». – М.: Минздрав России, 2003. – 92 с.
- 23.Говорушко С.М. Влияние хозяйственной деятельности на окружающую среду. – Владивосток: Дальнаука, 1999. – 171 с.
- 24.Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. – М.: Недра, 1977 – 216 с.
- 25.Голева Р.В., Иванов В.В., Куприянова И.И., Маринов Б.Н., Новикова М.И. и др. Экологическая оценка потенциальной токсичности рудных месторождений (методические рекомендации). – М., 2001. – 53 с.
- 26.ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007. – 12 с.
- 27.Давиденко Н.М. Проблемы экологии нефтегазоносных и горнодобывающих регионов Севера России. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. – 224 с.
- 28.Дегтев А.В., Задорожный В.Ф. География Читинской области. – Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1988. – 176 с.
- 29.Дегтев А.В. Климат Восточного Забайкалья. Учебное пособие. – Чита: ЧГПИ им. Н.Г. Чернышевского, 1991. – 96 с.
- 30.Добровольский В.В. Распределение и динамика масс тяжелых металлов в биосфере // Геохимия биосферы. II международное совещание. – Новороссийск, 1999. – С. 14-18.
- 31.Дулепова Б.И. Степи горной лесостепи Даурии. – Иркутск, 1985. – 88 с.
- 32.Дьяконов В., Круглов В. Математические пакеты расширения MATLAB. Специальный справочник. – СПб.: Питер, 2001. – 480 с.
- 33.Елпатьевский П.В., Елпатьевская В.П. Аэрогенные и гидрогенные техногенные сернокислые геохимические ландшафты // II

- Международное совещание «Геохимия биосферы». – Новороссийск, 1999. – С. 68-70.
- 34.Еремин О.В. Криоминералогенез в зоне окисления Удоканского месторождения / Автореферат диссертации... к.г.–м.н. – Чита, 2004. – 18 с.
- 35.Еремин О.В., Эпова Е.С. Применение методов кластерного анализа в интерпретации геохимических данных // XI Всероссийские чтения памяти академика А.Е. Ферсмана по проблемам: «Рациональное природопользование» и «Современное минералообразование». – Чита, 2013. (в печати)
- 36.Ершов Э.Д. Общая геокриология. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 682 с.
- 37.Железняк И.И., Мальчикова И.Ю., Шполянская И.А., Янушаускас А.И. Курумы Северного Забайкалья. – Новосибирск: Наука, 1992. –168 с.
- 38.Зиновьев Ю.И. Окисленные руды Удоканского месторождения меди // Удокан (природные ресурсы и их освоение). – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 96-105.
- 39.Зонхоева Э.Л. Комплексное исследование цеолитсодержащего сырья // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 6. – С.36-39.
- 40.Иванов А.В., Базарова В.Б. Химическое выветривание пирита с водой и различными водными растворами при положительных и отрицательных температурах // Миграция химических элементов в криолитозоне. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 115-123.
- 41.Иванов А.В. Формирование химического состава талых вод. // Условия и процессы криогенной миграции вещества. – Якутск: институт мерзлотоведения СО АН СССР, 1989. – С. 67-83.
- 42.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. Кн.1: s-элементы. – М.: Недра, 1994. – 304 с.
- 43.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. Кн.2: Главные *p*-элементы. – М.: Недра, 1994. – 303 с.
- 44.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. Кн.3: Редкие *p*-элементы. – М.: Недра, 1996. – 352 с.

- 45.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн.
Кн.4: Главные *d*-элементы. – М.: Недра, 1995. – 416 с.
- 46.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн.
Кн.5: Редкие *d*-элементы. – М.: Недра, 1997. – 576 с.
- 47.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн.
Кн.6: Редкие *f*-элементы. – М.: Недра, 1997. – 607 с.
- 48.Кокин А.В. К проблеме криогенной миграции элементов // Миграция химических элементов в криолитозоне. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 40-49.
- 49.Колонин Г.Р., Птицын А.Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. – Новосибирск: Изд-во «Наука». Сибирское отделение, 1974 – 105 с.
- 50.Колотов Б.А., Демидов В.В., Волков С.Н. Состояние хлорофилла как признак деградации окружающей среды при загрязнении ее тяжелыми металлами // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2004. – №2. – С. 130-133.
- 51.Кренделев Ф.П., Бакун Н.Н., Володин Р.Н. Медистые песчаники Удокана. – М.: Наука, 1983. – 248 с.
- 52.Кренделев Ф.П. Генезис сульфидного оруденения Удоканского хребта // Геология рудных месторождений зоны БАМ – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 173-186.
- 53.Кренделев Ф.П. и др. Отчет о НИР «Исследование элементов-примесей в рудах и рудных минералах Удоканского и Чинейского месторождений» – Новосибирск-Чита, 1986. – 97 с.
- 54.Кулаков В.С., Рыжий В.С., Снегур А.Е. География Каларского района. – Чита: Поиск, 2002. – 252 с.
- 55.Макаров В.Н. Геохимические поля в криолитозоне. – Якутск: Издательство Института мерзлотоведения СО РАН, 1998. – 116 с.

- 56.Макаров В.Н. Подвижность химических элементов в пригляциальном литогенезе // Миграция химических элементов в криолитозоне. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 50-60.
- 57.Макаров В.Н. Роль криогенеза в формировании надмерзлотных вод рудных месторождений // Условия и процессы криогенной миграции вещества. – Якутск: Институт мерзлотоведения СО АН СССР, 1989. – С. 37-55.
- 58.Маркович Т.И. Процессы гидрохимического окисления сульфидов тяжелых металлов с участием азотистой кислоты. Автореферат диссертации... к.х.н., – Новосибирск, 1999. – 20 с.
- 59.Медистые песчаники и сланцы южной части Сибирской платформы / Наркелюн Л.Ф., Безродных Ю.П., Трубачев А.И., Салихов В.С. – М.: Недра, 1977. – 223 с.
- 60.Мерзлотоведение (краткий курс). Под редакцией В.А. Кудрявцева. – М.: Издательство Московского ун-та, 1981. – 86 с.
- 61.Месторождения Забайкалья / Коллектив авторов. Под ред. Н.П. Лаверова (в 2 кн.). Т.1. Кн. 1. – М.: Геоинформмарк, 1995. – С. 10-19.
- 62.Михайлов А.М. Охрана окружающей среды при разработке месторождений открытым способом. – М.: Недра, 1981. – 184 с.
- 63.Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 268 с.
- 64.Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
- 65.Наркелюн Л.Ф., Безродных Ю.П., Трубачев А.И., Юргенсон Г.А. Особенности геологии и вопросы генезиса Удоканского месторождения медистых песчаников // Геология некоторых месторождений Забайкалья. – Чита, 1968. – С. 70-90.
- 66.Наркелюн Л.Ф., Салихов В.С., Трубачев А.И. Медистые песчаники и сланцы мира. – М.: Недра, 1983. – 414 с.

- 67.Нестеренко Г.В. Происхождение россыпных месторождений. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1977. – 310 с.
- 68.Общее мерзловедение. Отв. ред. П.И. Мельников, Н.И. Толстихин. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1974. – 290 с.
- 69.Общее мерзловедение (геокриология). Учебник. Под ред. В.А. Кудрявцева. – М.: Издательство МГУ, 1978. – 464 с.
- 70.Окисленные руды Удокана. / Наркелюн Л.Ф., Трубачев А.И., Салихов В.С. и др. – Новосибирск: Наука, 1987. – 102 с.
- 71.Олейников Б.В., Шварцев С.Л. Современное сульфатообразование в зонах окисления пирротин-халькопиритовых гидротермальных рудопроявлений (северо-запад Сибирской платформы) // Геология и геофизика. – 1968. – №6. – С. 15-24.
- 72.Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.
- 73.Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов. / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова и др. Под ред. Ю.Л. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.
- 74.Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1972. – 288 с.
- 75.Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. Учебное пособие. Издание 3-е переработанное и дополненное. – М.: Астрель, 1999. – 768 с.
- 76.Питулько, В.М. Влияние криогенеза на формирование вторичных геохимических полей месторождений полезных ископаемых // Миграция химических элементов в криогенезе. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 21-40.
- 77.Плюхин Б.В. Удокан: Климатические особенности и охрана атмосферы. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. – 111 с.
- 78.Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

- 79.Пронина Н.Б. Экологические стрессы (причины, классификация, тестирование, физиолого-биологические механизмы). – М.: Издательство МСХА, 2000. – 312 с.
- 80.Прошин Ю.М., Попков В.В., Дюдин Ю.К., Денисов М.Э. Проектные решения по разработке Удоканского месторождения меди // Горный журнал. – 2001. – № 10. – С. 51-58.
- 81.Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И., Эпова Е.С. Геохимия криогенных зон окисления. – Новосибирск: Наука, 2009. – 88 с.
- 82.Птицын А.Б. Введение в геоэкологию. Учебное пособие. – Чита: Изд. ЗабГПУ, 2003. – 184 с.
- 83.Птицын А.Б. Геохимические основы геотехнологии металлов в условиях мерзлоты. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отд., 1992. – 120 с.
- 84.Птицын А.Б. Добыча золота методами геотехнологии. Часть I: Технологические решения // ФТПРПИ. – 2001. – №1 – С. 102-114.
- 85.Птицын А.Б. Добыча золота методами геотехнологии. Часть II: Практический опыт кучного и подземного выщелачивания золота // ФТПРПИ. – 2001. – №1 – С. 102-114.
- 86.Птицын А.Б., Колонин Г.Р., Барановская Т.К. Экспериментальное и термодинамическое исследование новых вариантов гидрометаллургического извлечения меди из Удоканского месторождения // Геология рудных месторождений зоны БАМ. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1983. – С. 164-172.
- 87.Птицын А.Б., Куляпина Е.Д. Экспериментальное изучение кислотности поровых растворов // Геология и геофизика. – 1996. – Т.37. – №3. – С. 47-54.
- 88.Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Моделирование криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений с участием кислородных соединений азота // Геохимия. – 2007. – № 7. – С. 795-800.

- 89.Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Особенности криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений (по экспериментальным данным) // Доклады Академии наук. – 2006. – Т. 411. – № 3. – С. 381-383.
- 90.Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Роль атмосферных выпадений в процессах криогенеза зон окисления сульфидных месторождений // Вестник СВНЦ ДВО РАН. – 2005. – № 1. – С. 33-35.
- 91.Птицын А.Б., Сысоева Е.И. Криогенный механизм образования зоны окисления Удокана (по экспериментальным данным) // Геология и геофизика. – 1995. – Т.36. – №3. – С. 90-97.
- 92.Птицын А.Б. Теоретическая геохимия. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2006. – 180 с.
- 93.Рудные месторождения СССР. В 3-х томах. Под общ. ред. акад. В.И. Смирнова. Т.2. – М.: Недра, 1974. – С. 160-168.
- 94.Рудные элементы в водах зоны гипергенеза месторождений Забайкалья. / Погребняк Ю.Ф., Кондратенко Л.А., Лапердина Т.Г. и др. – Новосибирск: Наука, 1989. – 203 с.
- 95.Рустембекова С.А., Барабошкина Т.А. Микроэлементозы и факторы экологического риска / Под ред. В.В. Горшкова. – М.: Университетская книга; Логос, 2006. – 112 с.
- 96.Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Физико–химические факторы формирования химического состава вод зоны гипергенеза // Геохимия. – 2002. – №8. – С. 864-891.
- 97.Салихов В.С. Условия образования и структурно-вещественные особенности стратиформного оруденения. – Чита: ЧитГУ, 2008. – 376 с.
- 98.СанПиН 2.1.4.1074-01 – Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: Санитарные правила и нормы. – М.: Издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 2001. – 89 с.

99. Сауков А.А. Геохимия. – М.: Наука, 1975. – 480 с.
100. Сборник ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: Отдел оперативной печати и информации химического факультета МГУ, 1995. – 124 с.
101. Семенов Е.И. Минералогическое и геохимическое разнообразие природы // Геохимия. – 2003. – № 1. – С. 94-97.
102. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 216 с.
103. Скворцов В.В., Яхеев В.. Рудная подготовка месторождений и геоэкология Норильского промышленного района – СПб.: Издательство ГПА, 2012. – 376 с.
104. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 335 с.
105. Сошникова Л.А., Тамашевич В.Н., Уебе Г., Шефер М. Многомерный статистический анализ в экономике. – М.: ЮНИТИ-ДАТА, 1999. – 598 с.
106. Справочник по растворимости солевых систем: в 4 т. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.4. – С.2231-2879.
107. Тютюнов И.А. Криогенные процессы в почвах и горных породах. – М.: Наука, 1965. – 164 с.
108. Тютюнов И.А. Процессы изменения и преобразования почв и горных пород при отрицательной температуре. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 143 с.
109. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. – М.: Наука, 1987. – 335 с.
110. Удокан: геология, рудогенез, условия освоения / А.Б. Птицын, Л.В. Замана, Г.А. Юргенсон и др. – Новосибирск: Наука, 2003. – 160 с.
111. Фатьянов А.В., Юргенсон Г.А., Щеглова С.А. Флотация окисленных медных руд Удоканского месторождения // Горный журнал. – 2013. – №5. – С. 101-104.

112. Фельдман Г.М. Передвижение влаги в талых и промерзающих грунтах. – Новосибирск: Наука, 1988. – 260 с.
113. Ферсман А.Е. Геохимия России. – Петроград: Научное химико-техническое издательство, 1922. – 230 с.
114. Фрумин Г.Т., Жаворонкова Е.И. Токсичность и риск воздействия металлов на гидробионтов // Экологическая химия. – 2003. – № 12 (2). – С. 93-96.
115. Цыганков А.В. Безопасность освоения месторождений полезных ископаемых в криолитозоне. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1994. – 112 с.
116. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Инженерная экология: особенности гипергенных процессов в заскладированных горнопромышленных отходах // Инженерная экология. – 1999. – №4. – С. 2-9.
117. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2000. – №2. – С. 136-143.
118. Чеверев В.Г. Свойства связанной воды в криогенных грунтах (*аналитический обзор*) // Криосфера Земли. – 2003. – т.VII. – №2. – С. 30-41.
119. Черепнин В.К., Бернатонис В.К. Вторичные процессы в сульфидных и золоторудных месторождениях. – Томск: Издательство ТПИ, 1981. – 90 с.
120. Чечеткин В.С., Юргенсон Г.А., Наркелюн Л.Ф. и др. Геология и руды Удоканского месторождения меди (обзор) // Геология и геофизика. – 2000. – Т.41. – №5. – С. 733-745.
121. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
122. Шварцев С.Л., Шубенин Н.Г. Особенности формирования микрокомпонентного состава подземных вод зоны криогенеза (на

- примере западной части Сибирской платформы) // Геология и геофизика. – 1973. – № 11. – С. 69-74.
123. Шестернев Д.М., Ядрищенский Г.Е. Строение и свойства пород криолитозоны Удокана. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. – 126 с.
124. Щербакова Е.П., Видерлюнд А., Малиновский Д.Н. Экспериментальное исследование геохимической устойчивости хранилищ отходов обогащения сульфидных руд // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2004. – № 2. – С. 134-141.
125. Щербина В.В. Миграция элементов и процессы минералообразования. – М.: Наука, 1980. – 285 с.
126. Щербина В.В. Основы геохимии. – М.: Недра, 1972. – 296 с.
127. Юргенсон Г.А., Абрамов Б.Н. Минеральный состав железистых песчаников и источники обломочного материала меденосных отложений удоканской серии // Записки Всесоюзного Минералогического Общества. – 2000. – Ч. СХХIX. – №2. – С. 44-53.
128. Юргенсон Г.А., Безродных Ю.П. О зоне окисления Удоканского месторождения меди и ее роли в формировании температурного поля многолетнемерзлых пород // Геокриологические условия Забайкальского Севера. – М.: Наука, 1966. – С. 53-54.
129. Юргенсон Г.А. Зона окисления в многолетнемерзлых породах // Записки Всероссийского Минералогического Общества. – 1997. – Ч.СХХVI. – №5. – С. 15-27.
130. Юргенсон Г.А. О необычных брошантитах Удоканского месторождения меди // Записки Всесоюзного Минералогического Общества. –1973. – Ч. 102. – Вып. 1. – С. 103-106.
131. Юргенсон Г.А. Минералогия и петрография рудовмещающей толщи Удоканского месторождения и связь с нею медного оруденения

- (Северо-Восточное Забайкалье) Автореферат дисс. к.г.-м.н. – Казань, 1968. – 38 с.
132. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.
133. Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. – М.: Издат-во МГУ, 1978. – 229 с.
134. Airijants A.A., Bortnicova S.B., Kalugin D.E. The contamination of water as a result of mining activity // Abstracts at European Union of Geosciences. Strasbourg, France, 1997. – № 1. – V. 9. – P. 289.
135. Airijants A.A., Bortnicova S.B., Tzimbalist V.G. Heavy metal mobility at interaction of sulfide tailings and environmental components // Mineralogical magazine. – 1998. – 62A. – Part 1. – P. 21.
136. Bigham J.M., Nordstrom D. Kirk Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance. – 2000. – Volume 40. – P. 351-403.
137. Blowes D.W., Jamborg J.L. The pore-water geochemistry and mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada // Applied Geochemistry. – 1990. – V. 5. – P. 327-346.
138. Blowes D.W., Lortie L. Microbiological, chemical, and mineralogical characterization of kid creek mine tailings impoundment, Timmina Area, Ontario // Geochemical Journal. – 1995. – V. 13. – P. 13-31.
139. Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – V. 55. – P. 965-978.
140. Cornelius R.J., Woodcock J.T. // Proc. Australasian Inst. Mining Met. – 1958. – № 185. – P. 65-107.
141. Crase B. Problems on the revegetation of mine spoil dumps // Sulphur in Australia / Ed. J.R. Freney, A.J. Nicolson. – Canberra: Austral. Acad. Sci., 1980. – P. 256-264.

142. Dubrovsky N.M., Cherry J.A., Readon E.J. Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in Eliot Lake Uranium District:1. The groundwater zone // Canadian Geotechnical Journal. – 1985. – V. 22. – P. 110-128.
143. Eriksson N., Destouni G. Combined effects of dissolution kinetics, secondary mineral precipitation, and preferential flow on copper leaching from mining waste rock // Water resources Research. – 1997. – V. 33. – № 3. – P. 471-483.
144. Guo G., Yuan T., Wang W., Li D., Cheng J., Gao Y., Zhou P. Bioavailability, mobility, and toxicity of Cu in soils around the Dexing Cu mine in China // Environ Geochem Health. – 2011. – 33. – P. 217-224.
145. Hubbard C. G., Black S., Coleman M.L. Aqueous geochemistry and oxygen isotope compositions of acid mine drainage from the Rio Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models // Chemical Geology. – 2009. – 265. – P. 321-334.
146. Kelly B.C., Tuovinen O.H. Microbial oxidation of minerals in mine tailings // Chemistry and biology of solid waste. –1988. – P. 33-53.
147. King J.A. Solid state changes in the leaching of copper sulphides // Ph.D. Thesis, University of London. – 1966. – P. 56-58.
148. Kucha H., Martens A., Ottenburgs R. Primary minerals of Pb-Zn mining and metallurgical dumps Plombieres, Belgium // Environmental Geology. – 1996. – № 27. – P. 1-15.
149. Morrell R.B., Stewart R.B., Gregg P.E.H. An assessment of sulphide oxidation in abandoned base-metal tailings, The Aroha, New Zealand // Environmental Pollution. – 1996. – V. 94. – № 2. – P. 217-225.
150. Nordstrom D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // Acid sulfate weathering. – 1982. –V 3. – P. 37-39.
151. Nordstrom D.K. Chemical modeling of acid mine waters in the Western United States // Meeting Proceedings USGS Water Resources Investigations Report. – 1991. – №91-4034. – P. 534-538.

152. Ritchie A.I.M. The waste-rock environment // The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Mineralogical Association of Canada / Blowes D.W., Jambor J.L. (eds). – 1994. – V. 22. – P. 133-161
153. Sidenko N.V., Pal'chik N.A. Hydrated sulfates of Fe as indicators of physicochemical conditions of sulfide sludge transformation // Abstracts of EUG-9. – 1997. – P. 569.
154. Sidenko N. V., Pospelova L. N., Stolpovskaya V. N. Secondary Minerals and Compounds of Toxic Elements Precipitated from Drainage Water of Berikul Sulphide Wastes // Mineralogical Magazine. – 1998. – 62A. – P. 1398-1399.
155. Tsai C.F. Survival, overturning and lethal exposure times for the pearl dace, *Semotilus margaritus* (Cape), exposed to copper solution. Comparative Biochemistry and Physiology. – 1979. – 64C. – P. 1-6.
156. Valente T. Maria, Gomes C. Leal Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage // Science of the total environment. – 2009. – 407. – P. 1135-1152.

Электронные ресурсы:

157. Официальный сайт Байкальской Горной Компании. – URL: <http://www.bgk-udokan.ru> (дата обращения 25.01.2014)
158. Отчет о предварительной экологической и социальной оценке проекта Удокан, декабрь 2010 года. – URL: <http://www.bgk-udokan.ru/socialresponsibility/> (дата обращения 25.01.2014)
159. Эпова Е.С. Криогеохимия зоны окисления сульфидного месторождения Удокан (Восточное Забайкалье) // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. – URL: www.science-education.ru/111-10745 (дата обращения 20.01.2014)