

УДК 550.4.02

КРИОГЕОХИМИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УДОКАН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Эпова Е.С.

ФГБУН «Институт природных ресурсов, экологии и криологии» СО РАН, Чита, Россия, (672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а), e-mail: Apikur1@yandex.ru

Проведено экспериментальное исследование процессов выщелачивания сульфидных и окисленных медных руд серноокислыми растворами разной кислотности с учетом влияния температурного режима. При анализе полученных растворов был определен комплекс химических элементов, в том числе потенциальных токсикантов, таких как Cu, Pb, Cd, Be и др., активно переходящих в раствор из разных типов руд. Выделена группа элементов (Cu, Ag, Pb, Al, Ti, Zr, P), сохраняющих высокую подвижность в условиях многолетнемерзлых пород Удоканского месторождения. На основании данных по химическому составу руд рассчитан показатель потенциальной токсичности месторождения в соответствии с методикой [2]. Активный вынос таких компонентов как тяжелые металлы в биологически доступной форме в составе кислых дренажных вод приведет к значительным геохимическим преобразованиям и может негативно сказаться на компонентах геосистемы Удоканского месторождения.

Ключевые слова: подвижность элементов, криогенная зона окисления, сульфидные месторождения, серноокислые растворы

CRYOGEOCHEMISTRY OF OXIDATION ZONE OF SULPHIDIC DEPOSIT UDOKAN (EAST TRANSBAIKALIA)

Епова Е.С.

FSBES « Institute of natural resources, ecologies and criology » the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russian Federation, (672014, Chita, street Nedorezova, 16a), e-mail: Apikur1@yandex.ru

The experimental leaching of the sulphidic and oxidized Udokan copper ores by sulfuric acid solutions of different acidity for various temperatures have been carried out. The complex of chemical elements including potential toxicants as Cu, Pb, Cd, Be have been determined. The group of elements - Cu, Ag, Pb, Al, Ti, Zr, P is characterized by the high mobility in permafrost conditions of Udokan deposit. On the basis of the received data and ores analysis the parameter of potential toxicity of a deposit according to a technique [2] is calculated. The acid mine drainage processes 'll be activate the heavy metals mobility with geochemical transformations and negative affect on the Udokan geosystems.

Keywords: mobility of elements, a cryogenic zone of oxidation, sulphidic deposits, sulfuric acid solutions

Введение

Удоканское месторождение меди располагается в междуречье реки Чара и р. Нижний Ингамакит на севере Забайкальского края северо-восточнее села Новая Чара. Хребет Удокан к которому и приурочено месторождение частично заходит на территорию Якутии и Амурской области, севернее станции Хани. Данное месторождение относится к типу медистых песчаников и находится в зоне многолетней мерзлоты с мощностью до 900 м под водоразделами. Температура в толще мерзлых пород в среднем составляет -7°C – -9°C . Мощность сезонно-талого слоя от 0,5 до 1 м. Зона годовых колебаний температур 20 – 30 м [5].

Первичные руды месторождения имеют преимущественно сульфидный состав, представленный, в основном, такими минералами как борнит, халькопирит, халькозин. В результате протекания окислительных реакций происходит преобразование сульфидов. В

связи с чем, в местах выхода рудных тел на поверхность повсеместно присутствуют сульфаты (антлерит, гидроантлерит, брошантит, гидроброшантит, удоканит, а также гипс и халькантит) и карбонаты (малахит, азурит) меди, характерные для развитой зоны окисления [3, 9, 10]. Трансформация минерального состава руд и пород, как следствие, приводит к переходу элементов в подвижное состояние, их дальнейшему перераспределению и образованию вторичных ореолов рассеяния.

В свете предстоящей разработки Удоканского месторождения меди исследование процессов выщелачивания сульфидных и окисленных медных руд представляется актуальным, с позиций геоэкологии. Увеличение химически активной поверхности в результате вскрытия месторождения карьерным способом и создание отвалов вскрышных пород и забалансовых руд будет способствовать интенсификации процессов окисления сульфидов с образованием сернокислотных растворов и, соответственно, переходу многих компонентов в кислый рудничный дренаж. В работах [4, 5, 6, 8 и др.] показано, что некоторые элементы проявляют высокую подвижность в условиях низких температур. С целью оценки геоэкологических последствий освоения месторождения было проведено экспериментальное исследование процессов выщелачивания сульфидных и окисленных руд.

Материалы и методы

В экспериментах использовались образцы руд Удоканского месторождения: сульфидная (Cu – 2 %; Al₂O₃ – 9,33%; Fe₂O₃ – 12,16 %; FeO – 10,93 %; CaO – 0,77%; S_{общ.} – 5,71 %; S_{сульфид.} – 4,21 %; Ag – 0,001%) и окисленная руда (Cu – 1,5 %; Fe₂O₃ – 4,83 %; FeO – 4,35 %; CaO – 0,84 %; CO₂ – 0,24 %; S_{общ.} – 3,97 %; S_{сульфат.} – 3,23 %; Ag – 0,001%). Химический анализ образцов выполнен в ЗАО «СЖС Восток лимитед» методами IC40M и IC40A, сера и углерод определялись методом CSA10V.

Навески дробленых образцов сульфидных и окисленных руд размерности 0.5÷1 мм в диаметре и массой 6 г контактировали с сернокислотными растворами pH=1, 2 и 3 в течение 1, 5 и 15 суток при соотношении Т÷Ж=1÷5. Эксперименты проводились при температурах +25°C, что соответствует стандартным условиям, и -7°C – средняя температура многолетнемерзлых пород на территории месторождения.

После выщелачивания полученные растворы анализировались на содержание 31 элемента методом ICP84T лабораторией ЗАО «СЖС Восток Лимитед». Определение кислотности растворов проводилось рН-метром «АНИОН-7000» с помощью комбинированного рН-электрода ЭСК 10601/4.

Результаты и обсуждения

Экспериментальное исследование комплексного извлечения элементов в результате выщелачивания сульфидных и окисленных руд Удоканского месторождения в условиях

положительных и отрицательных температур позволяет выделить группу основных мигрантов в зависимости от температурного режима и типа руд.

Проведённые эксперименты показали извлечение из сульфидных руд в раствор следующих макрокомпонентов – Cu, Ca, Al, Fe, Mg, P, K, Na и микрокомпонентов – Zn, Cd, Pb, Sr, Ni, Ba, Ti, Y, La. Кроме прочего, очень кислыми растворами (pH=1) из сульфидных руд выщелачиваются Be, Cr, Ni, Zr, V. Максимальные концентрации элементов характерны для исходных растворов с pH=1, при повышении pH, концентрации элементов снижаются.

Из окисленных руд интенсивно переходят в раствор следующие макрокомпоненты: Al, Fe, Mg, P, K, Na, кроме того, в значительно больших концентрациях, чем в экспериментах с сульфидной рудой извлекаются Cu, Mn, Ca, Pb; из микрокомпонентов: Ag, Sc, Co, Zn, Ni, Cd, Sr, La, Y, с течением времени W и Ti.

Концентрации элементов в растворе, как правило, возрастают с течением времени (рис. 1, 2) за некоторым исключением (рис. 3). Некоторые элементы становятся подвижными только после 5 – 15 суток выщелачивания, как например, W и Co.

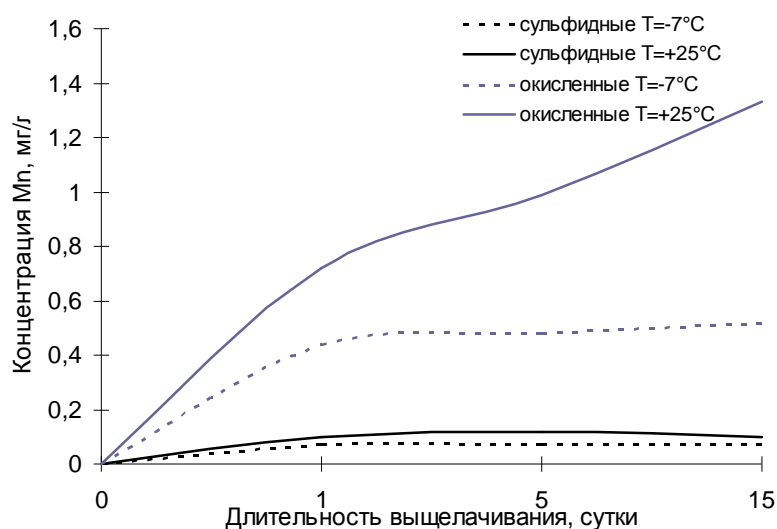


Рисунок 1. Динамика извлечения Mn в сернокислотный раствор (pH=3) из разных типов руд

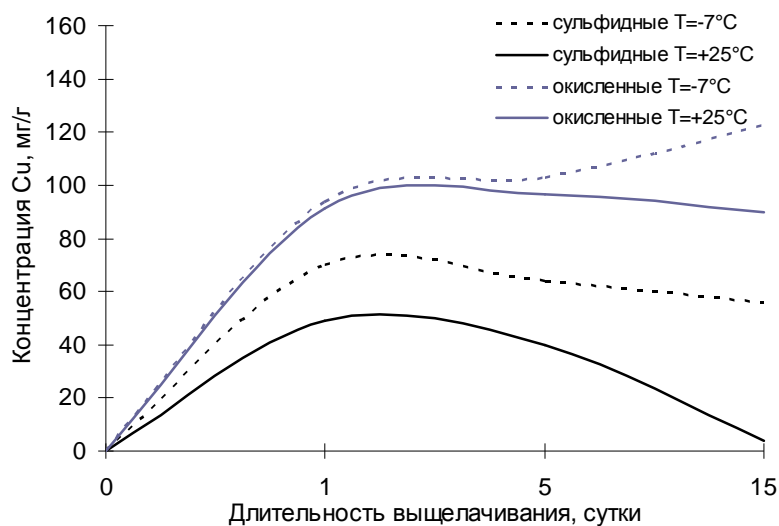


Рисунок 2. Динамика извлечения Си в сернокислотный раствор ($pH=3$) из разных типов руд

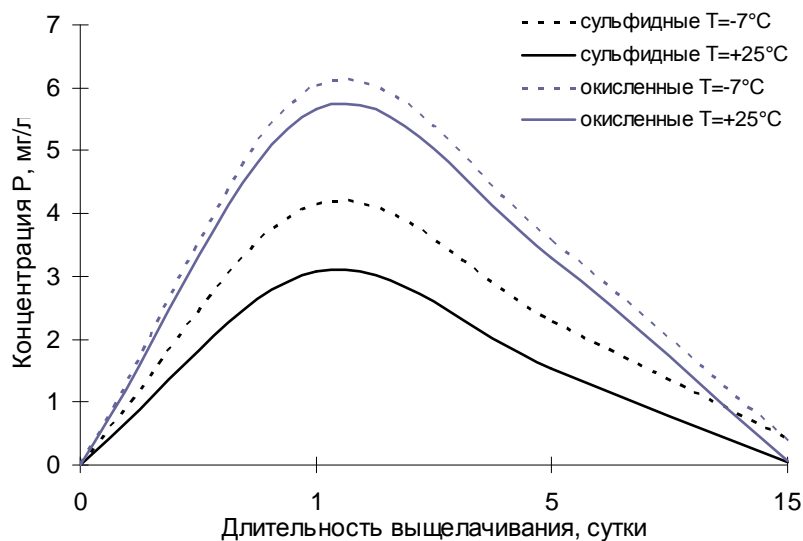


Рисунок 3. Динамика миграции Р в сернокислотный раствор ($pH=3$) из разных типов руд

В общем, повышенную мобильность в криогенных условиях, особенно в первые сутки, проявляет большинство из указанных элементов, за исключением Mn, Ca, Be, Cr, Co, Ni, Y, La, W и в случае выщелачивания сильноокислыми растворами Fe. С течением времени, через 15 суток, особенно в экспериментах с очень кислыми растворами ($pH=1$), более эффективными для извлечения основной части элементов оказываются условия положительных температур. Тем не менее, высокую степень подвижности в условиях отрицательных температур, независимо от времени выщелачивания, сохраняют Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti, Zr, в слабокислых растворах Fe. В то же время, наибольшее извлечение Ca, Be, Mn,

Y, Cr, Co, Ni, Sr, K, Na, (Fe при исходной кислотности раствора pH=1) характерно исключительно для условий положительных температур. На рисунках 4, 5 представлены массовые доли извлечения некоторых элементов из разных типов руд в зависимости от термических условий выщелачивания.

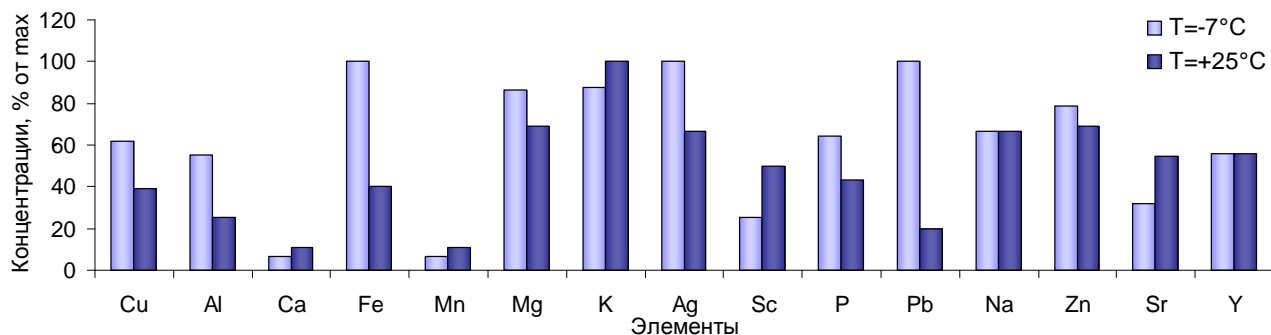


Рисунок 4. Доли извлечения элементов из сульфидных руд Удоканского месторождения через пять суток выщелачивания сернокислым раствором pH=3

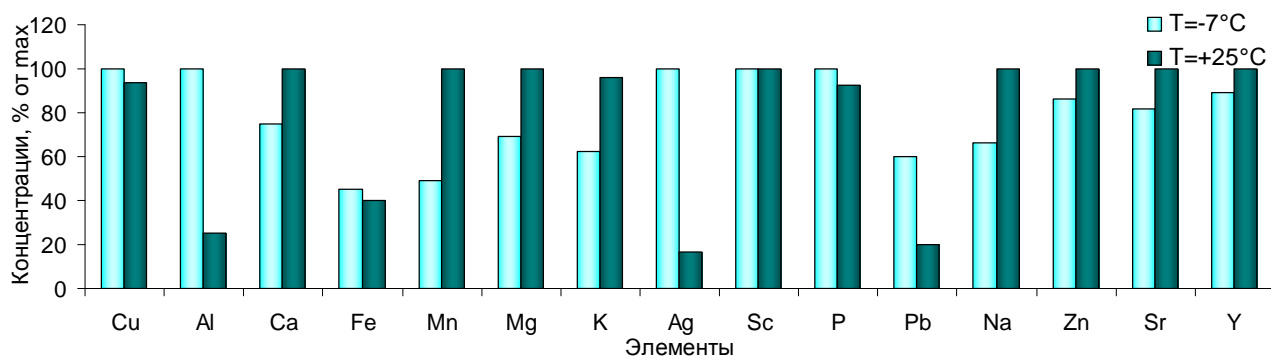


Рисунок 5. Доли извлечения элементов из окисленных руд Удоканского месторождения через пять суток выщелачивания сернокислым раствором pH=3

Сравнение полученных концентраций элементов в кислых растворах с предельно допустимыми (ПДК) с учетом класса опасности [1] выявило ряд потенциальных токсикантов, значительные содержания которых в рудничных водах могут оказать неблагоприятное воздействие на разные компоненты данной геосистемы, к ним относятся Be, Cu, Ag, Cd, Ni, Zn и др. Кроме того, результаты экспериментов позволяют предположить активную миграцию в сернокислых дренажных растворах элементов, не относящихся к приоритетным загрязнителям, но за счет высоких концентраций также оказывающих токсичное действие на биоту, сюда входят Al, W, V, Co, Sc, Y, La и др.

Оценка доли извлечения элементов из сульфидных и окисленных руд основывалась на данных химического анализа. Сравнение полученных результатов с кларком 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 концентрации Ca, Al, Ba, W, Sr, P, As и др.

Для расчета показателя потенциальной токсичности месторождения (ПТМ) использовалась методика [2], которая на основании кларков концентрации элементов, с учетом коэффициента литотоксичности, позволяет оценить возможную геохимическую нагрузку на геосистему в результате разработки месторождения по формуле:

$$ПТМ = \sum_{i=1}^n (Tл \cdot КК)_i + \dots + (Tл \cdot КК)_n \quad (1),$$

где ПТМ – потенциальная токсичность рудного месторождения,

Tл – коэффициент литотоксичности (приведен для отдельных элементов в [2]),

КК – кларк концентрации, показатель отношения концентрации элемента в рудах месторождения к его кларку.

Кларк концентрации, в свою очередь, определяется по формуле:

$$КК = \frac{X}{Q} \quad (2),$$

где X – содержание элемента-токсиканта в рудном месторождении, Q – среднее содержание элемента в земной коре.

Рассчитав значения КК элементов, содержание которых в рудах заведомо известно, мы получили индекс потенциальной токсичности равный $0,8 \cdot 10^4$, что немного ниже среднего уровня показателя потенциальной экологической опасности для стратиформных месторождений медистых песчаников, к которым также относится Удоканское. Среднее значение ПТМ для таких типов месторождений равно $1 \cdot 10^4$. Анализ полученной формулы при расчете ПТМ показал, что наиболее опасными элементами являются (S, Cu, Ag) за счет высокого содержания в рудах, что подтверждает мнение о «монометальности» данного месторождения с преобладающим содержанием полезных, промышленно значимых компонентов (Cu, Ag) и незначительными концентрациями элементов примесей [7].

Однако следует учитывать, что некоторые токсичные элементы не были нами включены в формулу при расчете ПТМ, вследствие отсутствия данных по их содержанию в рудах, к примеру, ртуть, мышьяк, хлор и др. Введение данных по этим элементам в расчеты, скорее всего, приблизит оценку к средней. Кроме того, необходимо учитывать, что интенсификация процессов окисления в пределах криолитозоны и повышенная мобильность ряда элементов в условиях отрицательных температур также повысит уровень токсичности.

Таким образом, разработка Удоканского месторождения приведет к переходу целого комплекса элементов в подвижное состояние в результате протекания процессов окисления. Можно предположить, что физико-химические условия многолетнемерзлых пород будут

способствовать интенсификации этого процесса, что, безусловно, скажется на экологическом состоянии территории.

Выводы

Экспериментальное исследование окислительного выщелачивания сульфидных и окисленных медных руд серноокислыми растворами показало, что в условиях криогенного гипергенеза значительно повышается подвижность таких элементов как Cu, Ag, Pb, Al, P, Ti и Zr.

Расчет потенциальной токсичности месторождения показал соответствие среднему индексу ПТМ для стратиформных типов медных месторождений. Тем не менее, освоение месторождения и, как следствие, появление больших массивов высокодисперсных отвалов увеличит масштабы выщелачивания рудных компонентов, в том числе некоторых элементов первого и второго классов опасности, что создаст угрозу загрязнения окружающей среды.

Проведение экспериментов позволило определить основной компонентный состав кислых дренажных вод (Be, Cu, Ag, Cd, Al, W, Sc, Y, La), которые будут образовываться в сульфидсодержащих отвалах Удоканского месторождения, а также выделить группу элементов, извлечение которых в условиях отрицательных температур происходит более интенсивно, чем при положительных, что подтверждает и дополняет некоторые из известных на сегодняшний день данных [4, 6, 8 и др.]. Полученные результаты открывают новые перспективы изучения миграционных свойств элементов в условиях многолетнемерзлых пород.

Результаты исследований могут быть использованы в геохимических методах поиска месторождений криолитозоны, для анализа и прогноза геоэкологической обстановки техногенных геосистем.

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Зиновьев Ю.И. Окисленные руды Удоканского месторождения меди. // Удокан (природные ресурсы и их освоение). – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 96 – 105.

4. Макаров В.Н. Геохимические поля в криолитозоне. – Якутск: Издательство Института мерзлотоведения СО РАН, 1998. – 116 с.
5. Птицын А.Б. Геохимические основы геотехнологии металлов в условиях мерзлоты. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1992. – 120 с.
6. Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И., Эпова Е.С. Геохимия криогенных зон окисления – Новосибирск: Наука, 2009. – 88 с.
7. Удокан: геология, рудогенез, условия освоения / А.Б. Птицын, Л.В. Замана, Г.А. Юргенсон и др. – Новосибирск: Наука, 2003. – 160 с.
8. Федосеева В.И. Физико-химические закономерности миграции элементов в мерзлых грунтах и снеге/Отв. Ред. В.Н. Конищев – Якутск: Издательство Института мерзлотоведения СО РАН, 2003. – 140 с.
9. Юргенсон Г.А. О необычных брошантитах Удоканского месторождения. // Записки Всероссийского минералогического общества (ЗВМО), 1973. – Вып. 1. – С. 103-106.
10. Юргенсон Г.А. Зона окисления в многолетнемерзлых породах. // ЗВМО. – 1997. – Ч. СХХVI. – № 5. – С. 15-27.

Рецензенты:

Птицын А.Б., д.г.-м.н, профессор, директор Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г.Чита.

Юргенсон Г.А., д.г.-м.н, профессор, заведующий лабораторией «Геохимии и рудогенеза», Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г.Чита.