

УДК 550.41

## РОЛЬ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ КРИОГЕНЕЗА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. Б. Птицын<sup>1</sup>, Т. И. Маркович<sup>2</sup>, В. А. Павлюкова<sup>1</sup>, Е. С. Эпова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита

<sup>2</sup>Институт геологии ОИГГМ СО РАН, г. Новосибирск

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

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

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

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

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

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

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

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились с обогащенной сульфидной рудой Удоканского медного месторождения: Cu – 20,50%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,96%; FeO – 9,87%; S<sub>общ.</sub> – 6,89%; S<sub>сульф.</sub> – 0,14%; Ag – 199,33 г/т (анализ выполнен в ЛИЦИМС, г. Чита, аналитик Т. Г. Шевченко), а также с синтетическим Cu<sub>2</sub>S. Твердая фаза в опытах была представлена фракцией -0,063 мм.

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

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

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

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

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

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

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

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

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

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

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

**Таблица 3. Концентрация меди в растворе (мг/л) после выщелачивания синтетического Cu<sub>2</sub>S, Т : Ж = 2,5 : 1**

**Table 3. The copper concentration (mg/l) in the solution after leaching synthetic Cu<sub>2</sub>S, s : l = 1 : 5**

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

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

Анализ полученного экспериментального материала позволяет сделать следующие выводы.

Сернокислотное выщелачивание сульфидных руд при отрицательной температуре протекает

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

Добавление к сернокислому раствору азотистой кислоты в ряде случаев существенно интенсифицирует процесс выщелачивания сульфидных руд. В других же случаях этот эффект отсутствует. Благоприятному влиянию HNO<sub>2</sub> на процесс сернокислотного выщелачивания сульфидных руд способствуют отрицательные температуры. Определенное влияние оказывает также соотношение Т : Ж. Этот вопрос требует дальнейшего исследования на большем количестве объектов и в более широком диапазоне условий.

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

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

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

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

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

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

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

#### ЛИТЕРАТУРА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 14.02.2005 г.

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

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

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

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