

УДК 544.3 + 550.46

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА НА ПРОТЕКАНИЕ КРИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОТВАЛАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ КОДАРО-УДОКАНСКОЙ ЗОНЫ)

¹Абрамова В.А., ³Будяк А.Е., ^{2,3}Паршин А.В.

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита,
e-mail: vera_abramova79@mail.ru;

²Иркутский государственный технический университет, Иркутск, e-mail: sarhin@geo.istu.edu;

³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: budyak@igc.irk.ru

Методами физико-химического моделирования исследуются особенности протекания геохимических процессов в криолитозоне. Показано, что роль соединений азота в этих процессах необходимо учитывать при оценке геоэкологических последствий складирования отвалов рудных месторождений в приповерхностных условиях, как это происходит на ряде месторождений Северного Забайкалья. Установлено, что интенсивность криогеохимических процессов достаточна для того, чтобы считать расположенные в условиях многолетней мерзлоты зоны окисления сульфидных месторождений в период их разработки, а также различные техногенные продукты добычи, активными источниками загрязнения природных сред тяжелыми металлами и другими токсичными элементами. Дана физико-химическая модель, которая позволяет производить количественные реконструкции геохимических процессов. Для этого необходимо использовать метеорологическую информацию, результаты геохимического анализа исследуемых рудоотвалов и знание их приблизительной массы.

Ключевые слова: азот, геоэкология, криолитозона, термодинамическое моделирование, рудные месторождения, Забайкалье

PROBLEM OF EVALUATION OF NITROGEN COMPOUNDS FOR THE COURSE OF CRYOGEOCHEMICAL PROCESSES IN THE DUMPS OF ORE DEPOSITS OF KODAR-UDOKAN FAULT ZONE

¹Abramova V.A., ³Budyak A.E., ^{2,3}Parshin A.V.

¹Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,
Chita, e-mail: vera_abramova79@mail.ru;

²Irkutsk State Technical University, Irkutsk, e-mail: sarhin@geo.istu.edu;

³Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, e-mail: budyak@igc.irk.ru

Investigated flow characteristics of geochemical processes in permafrost by the physico-chemical methods of modeling. It is shown that the role of nitrogen compounds in these processes need to be considered when assessing the effects of geo-environmental storage dumps ore deposits near the surface, as it occurs in a number of fields in the Northern Transbaikalia. The intensity cryogeochemical processes is sufficient for it to be considered located in the permafrost zone of oxidation of sulfide deposits in the period of their development, as well as various technological products production, active sources of contamination of the environment with heavy metals and other toxic elements. In result, physico-chemical model that allows quantitative reconstruction of geochemical processes is given. This requires use of the available meteorological information, the results of geochemical analysis investigated of the ores in dumps and knowledge of their estimated weight.

Keywords: nitrogen, geocology, cryozone, physico-chemical modeling, ore deposits, Transbaikalia

На современном уровне развития науки и производства поисковые и разведочные геологические работы в обязательном порядке должны сопровождаться геоэкологическими исследованиями, позволяющими оценить негативные факторы от работы производств. В связи с этим возникает потребность в совершенствовании механизмов геоэкологического мониторинга. Методы и средства контроля не могут являться полностью универсальными и должны быть построены с учетом выявленных региональных факторов, учитываемых при моделировании воздействий производства, однако могут быть найдены общие подходы и методологические решения для различных типов геохимических и географических обстановок. В данной работе рассма-

тривается достаточно распространенная проблема моделирования геохимических процессов, происходящих в отвалах рудных месторождений в условиях криогенеза. Эти процессы обуславливают загрязнение окружающей среды. Модельной областью выступает Кодаро-Удоканская зона (Северное Забайкалье).

Территория Северного Забайкалья и конкретно зона БАМа известна своими месторождениями благородных, радиоактивных, редких и цветных металлов. Рассматриваемая территория уже была подвержена значительной техногенной нагрузке в результате добычи различных видов рудных полезных ископаемых и воздействия горного производства на природные комплексы в целом. В настоящее время

исследования, направленные на нахождение и добычу полезных ископаемых, продолжаются.

Актуальность проблемы возрастает в связи с тем, что многие месторождения рассматриваемого района на сегодняшний момент заброшены, инфраструктура разрушена, а значительное количество накопленных вскрышных пород и отвальных хвостов, в том числе радиоактивных, доступны воздействию атмосферных осадков, поверхностных вод и других реагентов. Атмосферный воздух в районе месторождений уже значительно загрязнен [2], в результате дальнейшего хозяйственного освоения территории котловины загрязнение ее воздушного бассейна ещё увеличится.

Исследования последних лет свидетельствуют о том, что входящие в состав кислотных атмосферных выпадений соединения азота становятся определяющим фактором гипергенного преобразования сульфидных минералов, содержащихся в складированных горнопромышленных отходах [3]. Общеизвестно, что окисляющиеся сульфиды являются активным источником поступления значительного количества тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, мышьяка и др.) в окружающую среду и представляют серьезную экологическую опасность [1].

Эталонным объектом для решения поставленной задачи выбрано Удоканское месторождение ввиду его наилучшей изученности. На его территории криолитозона имеет практически сплошное распространение с мощностью от 65 м под водотоками и до 950 м под водоразделами. Температура мерзлых пород составляет от – 7 до – 8 °С, мощность активного слоя ~ 1 м, а зона годовых колебаний температуры 20–30 м [8].

В рудах месторождения обнаружено более 100 минеральных видов [7]. Основными рудными минералами являются: борнит (Cu_2FeS_4) и халькозин (Cu_2S), халькопирит ($CuFeS_2$) имеет второстепенное значение. Гипергенные минералы меди представлены сульфатами и карбонатами. Также на месторождении обнаружены специфические криогенные минералы, такие как гидроантлерит ($(Cu_6(SO_4)_2(OH)_8 \cdot 6H_2O)$), гидроброшантит ($(Cu_5(SO_4)_4(OH)_2 \cdot 5,24H_2O)$), удоканит ($(Cu_8(SO_4)_3(OH)_{10} \cdot H_2O)$), фиброферрит ($(Fe^{3+}(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O)$) и другие, характеризующиеся наличием кристаллизационной воды. Характерные гипергенные процессы отражаются в виде ассоциации халькозина с ковеллином и малахитом. Содержания основных рудных элементов в образцах, отобранных из рудных отвалов месторождения, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержания рудных элементов (г/т) в медистых песчаниках месторождения Удокан

Номер образца	Cu	Ag	Au	Mo	Hg	As	Sb	Сорг (%)
Н-0531а	31,1 %	180	0,049	11,24	0,29	1,5	1,0	0,74
Н-0531-1	8,2 %	42,5	0,1	3,32	1,33	1,5	1,0	0,56
Н-0531-2	1542	1,03	0,015	0,42	0,038	1,5	0,5	0,45
Н-0532	1269	0,17	0,01	3,35	0,033	3,5	0,5	0,48
Н-0532-2	383	0,13	0,014	1,55	0,02	3,0	0,25	0,16
Н-0533	65	0,30	0,025	0,34	0,009	5,9	0,25	0,34
Н-0534-4	2116	0,14	0,005	1,33	0,06	3,0	1,0	0,24
Н-0535	584	0,10	0,005	1,15	0,016	3,0	0,5	0,54

Примечание. Аналитические исследования выполнены в лабораториях ИГХ СО РАН: Cu, Mo – ICP-MS (Пахомова Н.Н., Смирнова В.Н.); Ag, Au, Hg, As – атомная абсорбция (Щербакова Г.И., Кажарская М.Г.); Сорг – метод сжигания (Корогаева И.М. (ИРИХ СО РАН), Развозжаева Э.А.).

На сегодняшний день на территории месторождения уже накоплено значительное количество сульфидных отвалов, химически неравновесных по отношению к приповерхностным условиям. Сульфиды и многие минералы активно участвуют в процессах окисления, а тяжелые металлы (в частности, медь) интенсивно мигрируют, загрязняя все компоненты окружающей среды. Учитывая перспективу открытой добычи руды на месторождении в ближайшем

будущем, техногенная нагрузка возрастет многократно.

Необходимость оценки влияния таких объектов на биосферу и проведения мероприятий по рекультивации существующих и будущих отходов месторождений обуславливает более серьезное изучение геохимических процессов, происходящих с рудной минерализацией отвальных хвостов в криолитозоне. Решение поставленной задачи позволит приблизиться к ре-

альной прогнозной оценке загрязнения окружающей среды. Одним из способов решения таких задач является компьютерное физико-химическое моделирование, которое способно помочь специалистам более глубоко интерпретировать уже существующие фактические данные на основе законов химической термодинамики. Построение физико-химической модели проводилось с использованием программного комплекса «Селектор», основанного на минимизации свободной энергии Гиббса [8]. С целью прогноза возможного образования наиболее вероятных химических форм существования криогенных минералов, а также состава равновесных с ними газов и растворов, выполнялся расчёт равновес-

ного состава системы «вода – порода» при отрицательных температурах. В формировании физико-химической модели системы, открытой по отношению к атмосфере, использованы термодинамические базы данных: a_sprons98.DB (для водных компонентов), g_sprons98.DB (для газовых компонентов) и s_Yokokawa.DB (для твердых фаз). Исходные термодинамические параметры для некоторых нитратов меди, включающие изобарно-изотермический потенциал, энтальпию образования из элементов и стандартную энтропию в стандартном состоянии (298,15 K; 1 бар), рассчитаны на основе аддитивности свойств кристаллизационной воды в гидратах [11] и получены из справочника [6] (табл. 2).

Таблица 2

Термодинамические свойства гидратов меди и азота, льда и природных газов

Компонент	Формула	S , cal/mol	$\Delta_f G$, cal/mol	$\Delta_f H$, cal/mol
Пуатвенит	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34,895	-219460	-259520
Бонаттит	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52,892	-334649	-402560
Халькантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	71,797	-449344	-544849
Нитрат меди	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-72978,01*	-20895,5**	26,051*
Нитрат меди, тригидрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-291085,086*	-200017**	62,5**
Нитрат меди, гексагидрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-504326,003*	-374259*	98,9*
Нитрат меди, нонагидрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-720810,946**	-551807**	135,51**
Лед	H_2O	10.700	-56546	-69968

Примечания:

* – значения взяты из [Рябин В.А. и др., 1977];

** – оценочные значения (на основе аддитивности свойств кристаллизационной воды в гидратах).

Рассмотрим некоторые результаты термодинамического расчета равновесного состава системы «вода – порода». Так, в интервале температур от 0 до -15°C в системе происходит образование двух кристаллогидратов меди – бонаттита ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и халькантита ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Понижение температуры до -20°C приводит к полному исчезновению бонаттита из системы и дальнейшему повышению содержания халькантита (рис. 2). Как известно, халькантит является наиболее обычным минералом для зон гипергенеза рудных месторождений и выделяется в виде агрегатов волокнистых кристаллов яркой синей окраски. Халькантит характерен как для горизонта подзоны вторичного обогащения, так и для поверхностных и рудных отвалов и является как сезонным, так и техногенным продуктом. Максимальные концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

образует в месторождениях, расположенных в областях с засушливым климатом и распространением многолетней мерзлоты [10].

Согласно результатам моделирования, значение pH раствора претерпевает изменения в пределах от 1,2 до 1,8 (рис. 1). Закисление среды, возможно, связано как с образованием халькантита, так и с частичным растворением газов в твердой фазе (во льду). В процессе вымораживания изменяется и минерализация раствора (рис. 2), которая зависит от количества вовлеченных в лед солей, их концентрации в оставшемся водном растворе и исходного состава породы. Это согласуется с общепринятыми представлениями о существовании поровых растворов повышенной минерализации, образующихся в зоне вторичного обогащения сульфидных месторождений.

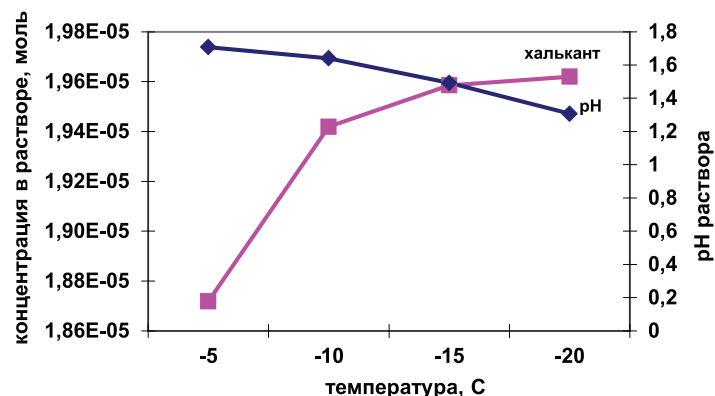


Рис. 1. Изменение величины pH и концентрации гидрата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в растворе при отрицательных температурах

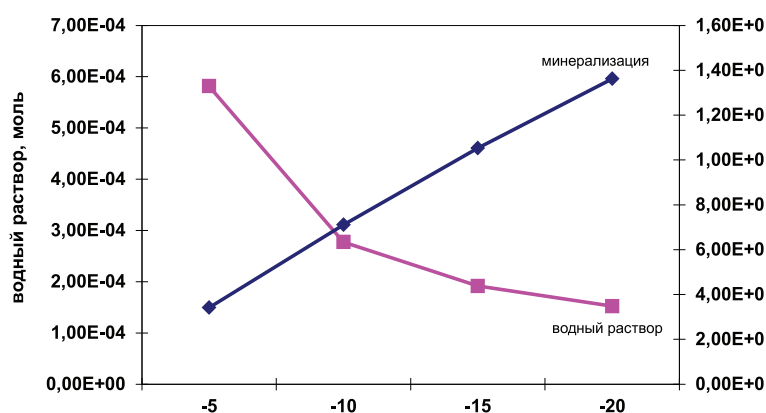


Рис. 2. Изменение количества и минерализации водного раствора при образовании халькантита ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в условиях отрицательных температур

Важной особенностью данной системы является то, что присутствие соединений азота в системе замедляет процесс образования льда на $0,8-1^\circ C$, тем самым обеспечивая наличие жидкой водной фазы, которая представляет возможность для протекания химических процессов при отрицательных температурах. Перераспределение азота происходит между следующими компонентами: N_2 (газ), NH_3^- , NO_3^- , HNO_3^- , $Cu(NO_3)_2$. Рассчитано, что при температуре $-15^\circ C$ в системе появляется нитрат меди, гексагидрат ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), образование которого вполне соответствует диаграмме растворимости $Cu(NO_3)_2 - H_2O$.

Растворы повышенной минерализации при этом находятся в равновесии со льдом и появляющимися (или исчезающими) кристаллическими фазами и жидкими включениями. Это согласуется с общепринятыми представлениями о существовании поровых растворов повышенной минерализации, образующихся в зоне вторичного обогащения сульфидных месторождений. По

данным [9], в пределах сульфидных месторождений пленки высококонцентрированные сульфатные с исключительно высоким содержанием тяжелых металлов. В пленочных водах не исключается наличие жидкой уголекислоты и аномальных содержаний других элементов.

В области отрицательных температур следствием вторичного минералообразования может быть также изменение (как правило, повышение) температуры полного замерзания системы. В этом случае эволюция криогеохимической системы направлена в сторону исчезновения объемной жидкой водной фазы. После этого твердые фазы могут реагировать только с тонкими водными пленками, температура замерзания которых существенно ниже, что наблюдается в данной системе – присутствие соединений азота замедляет процесс образования льда на $0,8-1^\circ C$, тем самым представляя возможность для протекания химических процессов при отрицательных температурах.

Заключение

Основные полученные результаты сводятся к следующему:

1. Методом физико-химического моделирования предсказаны условия образования наиболее вероятных химических форм существования криогенных минералов, а также состав равновесных с ними газов и растворов. Получено подтверждение того, что в криогенных условиях многие минералы после осаждения гидратируются, число молекул воды с понижением температуры увеличивается, а содержание гидратов меди и железа возрастает. Результаты моделирования убедительно свидетельствуют о заметном влиянии соединений азота на химическое преобразование приповерхностных частей криолитозоны, а также позволяют прогнозировать изменения состава природных вод, происходящие вследствие криогеохимических процессов в системе «вода – порода».

2. Интенсивность криогеохимических процессов на территории Северного Забайкалья достаточна для того, чтобы считать расположенные в условиях многолетней мерзлоты зоны окисления сульфидных месторождений в период их разработки, а также различные техногенные продукты (отвалы руд и пород, хвосты обогащения и т.д.), весьма активными источниками загрязнения природных вод (поверхностных и подземных) тяжелыми металлами и другими токсичными элементами.

3. Полученная физико-химическая модель позволяет производить количественные реконструкции геохимических процессов. Для этого необходимо использование доступной метеорологической информации, результатов геохимического анализа исследуемых рудоотвалов и их приблизительную массу. Приведенные для месторождения Удокан особенности химического состава вмещающих пород и руд характерны и для ряда более мелких, менее изученных месторождений и рудопроявлений региона независимо от специализации месторождений на конкретный полезный компонент [5], что позволяет интерполировать полученные выводы на всю рассматриваемую территорию и за её пределы.

Дальнейшее освоение зоны БАМа следует производить с учетом выявленных особенностей протекания криогеохимических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 02.G25 31.0075 в рамках постановления Российской Федерации № 218 от 09.04.2010 г.

Список литературы

1. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 169 с.

2. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Читинской области за 2006-2007 годы». – Чита, 2008. – 161 с.

3. Маркович Т.И. Процессы гидрохимического окисления сульфидов тяжелых металлов с участием азотистой кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 1999. – 20 с.

4. Павлюкова (Абрамова) В.А., Маркович Т.И. Геохимические процессы в криогенных зонах окисления сульфидных месторождений с участием соединений азота // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14. – № 1. – С. 89–93.

5. Паршин А.В., Абрамова В.А., Мельников В.А., Развозжаева Э.А., Будяк А.Е. Перспективы благородной редкометалльного оруденения нижнепротерозойских отложений на территории Байкальской горной области // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – № 3. – С. 53–59.

6. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

7. Удокан: геология, рудогенез, условия освоения / Птицын А.Б., Замана Л.В., Юргенсон Г.А. и др. – Новосибирск: Наука, 2003. – 160 с.

8. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

9. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

10. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза: учеб. пособие. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 336 с.

11. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. Thermodynamics of ice polymorphs and «ice-like» water in hydrates and hydroxides // Appl. Geochem.. – V.16. – 2001. – P. 161–181.

References

1. Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Bessonova E.P. Geochemistry of technological systems. Novosibirsk: Geo, 2006, 169 p.

2. State Report «On the State and the Environment in the Chita Region for 2006–2007». Chita, 2008, 161 p.

3. Markovich T.I. Hydrochemical processes of oxidation of sulphides of heavy metals with nitrous acid: Author. dis. Candidate. chem. Sciences. Novosibirsk, 1999, 20.

4. Pavlyukova (Abramova) V.A., Markovich T.I. Geochemical processes in cryogenic oxidation zones of sulfide deposits involving nitrogen compounds // Chemistry for Sustainable Development. 2006, T. 14, no. 1, pp. 89–93.

5. Parshin A.V., Abramov, V.A., V.A. Melnikov, Razvozhayeva E.A., A.E. Budyak Prospects of noble and rare metal mineralization Proterozoic sediments in the territory of the Baikal Mountain Region. Vestnik of the Irkutsk State Technical University, 2013, no. 3, pp. 53–59.

6. Ryabin V.A., Ostroumov M.A., Sweeft T.F. Thermodynamic properties of substances. Handbook. Khimiya, 1977. 392.

7. Ptitsyn A.B., Zaman L.V., Jurgenson G.A. Udokan: geology, ore genesis, development conditions etc. Nauka, Novosibirsk, 2003. 160.

8. Chudnenko K.V. Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications. Novosibirsk Academic Publishing House «Geo», 2010, 287 p.

9. Shvartsev S.L. Hydrogeochemistry of supergene zone. Moscow: Nedra, 1998, 366.

10. Yakhontova L.K., Zvereva V.P. Basics supergene mineralogy: Vladivostok Dal'nauka, 2000, 336.

11. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. Thermodynamics of ice polymorphs and «ice-like» water in hydrates and hydroxides // Appl. Geochem.. V.16. 2001. pp. 161–181.

Рецензенты:

Спиридонов А.М., д.г.-м.н., зам. директора по науке ИГХ СО РАН, г. Иркутск;

Воронцов А.А., д.г.-м.н., зам. директора по науке ИГХ СО РАН, г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 25.12.2013.