

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ**

УДК 544.3 + 550.46

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА  
НА ПРОТЕКАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИОЛИТОЗОНЕ**

**В.А. Абрамова<sup>1</sup>, А.В. Паршин<sup>2,3</sup>, А.Е. Будяк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
672014, Чита, ул. Недорезова, 16а, Россия; vera\_abramova79@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия; budyak@igc.irk.ru*

<sup>3</sup> *Иркутский государственный технический университет,  
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия; sarhin@gej.istu.edu*

С помощью аппарата термодинамического моделирования исследовано влияние соединений азота на протекание геохимических процессов в криолитозоне. Анализ результатов лабораторных экспериментов и физико-химического моделирования показал, что содержащиеся в атмосфере кислотообразующие компоненты (оксиды азота и серы) оказывают заметное влияние на химическое преобразование приповерхностных частей криолитозоны и являются существенным фактором повышения подвижности химических элементов в коре выветривания. Это влияние необходимо учитывать при оценке геоэкологических последствий складирования отвалов горно-рудной промышленности в приповерхностных условиях, как это происходит на ряде месторождений Северного Забайкалья.

*Криогенез, соединения азота, физико-химическое моделирование, геохимия, геоэкология*

**PHYSICAL AND CHEMICAL MODELING OF THE INFLUENCE OF NITROGEN COMPOUNDS  
ON THE COURSE OF GEOCHEMICAL PROCESSES IN THE CRYOLITHOZONE**

**V.A. Abramova<sup>1</sup>, A.V. Parshin<sup>2,3</sup>, A.E. Budyak<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, SB RAS,  
672014, Chita, Nedorezova str., 16a, Russia; vera\_abramova79@mail.ru*

<sup>2</sup> *Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorsky str., 1a, Russia; budyak@igc.irk.ru*

<sup>3</sup> *Irkutsk State Technical University, 664033, Irkutsk, Lermontov str., 83, Russia; sarhin@gej.istu.edu*

The influence of nitrogen compounds on the course of geochemical processes in the permafrost zone has been evaluated using the apparatus of thermodynamical modeling. The results of experiments and physical-chemical modeling have demonstrated that the atmospheric acid-forming components (oxides of nitrogen and sulfur) have a significant impact on the chemical transformation of near-surface permafrost and are a significant factor of increasing of the mobility of chemical elements in the weathering crust. This effect must be considered when assessing the geo-environmental effects of storage of piles of ore deposits near the surface (as it occurs in the number of fields in the North Transbaikalia).

*Cryogenesis, nitrogen compounds, physico-chemical modeling, geochemistry, geocology*

**ВВЕДЕНИЕ**

На территории Северного Забайкалья разрабатываются месторождения благородных, радиоактивных, редких и цветных металлов. Ввиду этого подавляющее количество исследований в данном регионе посвящено вопросам рудообразования и методам поиска рудных объектов [Блинов и др., 2014]. Однако вплоть до нового тысячелетия освоение месторождений сдерживается целым рядом факторов, а именно, отсутствием транспортных условий, большим объемом необходимых капиталовложений и низкой конъюнктурой на рынке

металлов. Особенно усложняют индустриальное освоение Северного Забайкалья суровые и экстремальные природно-климатические условия (сложный рельеф, многолетняя мерзлота, высокая сейсмичность). В последнее время в связи с реиндустриализацией зоны Байкало-Амурской магистрали [Фалыхов, 2013] интерес к рассматриваемой территории возрастает, что дает основания предполагать активизацию промышленной деятельности. При этом уже на предпроектной стадии освоения месторождений необходимо уделять зна-

чительное внимание сохранению окружающей природной среды и преодолению негативных экологических последствий.

В настоящее время территория Кодаро-Удоканской структурно-формационной зоны находится в условиях техногенного воздействия в результате разведки и добычи различных видов полезных ископаемых. Накопленные в течение длительного времени отходы горно-рудной промышленности становятся активными источниками загрязнения окружающей среды и представляют серьезную экологическую опасность, поскольку часто хранятся без соблюдения соответствующих норм и подвержены постоянному воздействию агентов выветривания. Наиболее интенсивно процессы химического преобразования рудных и нерудных минералов в техногенных ландшафтах могут протекать под действием кислотных выпадений, образование которых связано со значительным увеличением техногенной эмиссии серы и азота [Чантурия и др., 1999]. Экспериментальные исследования последних лет свидетельствуют о том, что содержащиеся в кислотных дождях оксиды азота и продукты их взаимодействия с водой, в частности азотистая кислота  $\text{HNO}_2$ , оказывают значительное влияние на процессы окисления и выщелачивания сульфидных минералов [Маркович, Птицын, 1998], что особенно сильно проявляется в области отрицательных температур [Павлюкова, Маркович, 2006]. Криогеохимические процессы с участием соединений азота в зоне гипергенеза практически не изучены, и их вклад в ускорение реакций окисления при выветривании минералов пока во внимание не принимается. Между тем появляются работы, показывающие некоторую динамику поступления и техногенной миграции соединений азота в мерзлотных ландшафтах [Макаров, 2012]. Приведенные выше сведения позволяют предположить заметное влияние соединений азота на химическое преобразование приповерхностных частей криолитозоны и обосновать возможность реализации окислительных условий в зоне криогенеза для активного выщелачивания сульфидов.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве модельного полигона для изучения криогеохимических процессов рассмотрено Удоканское месторождение (Забайкальский край) – одно из крупнейших месторождений меди в мире. На территории месторождения зона многолетней мерзлоты имеет практически сплошное распространение с мощностью от 65 м под водотоками до 950 м под водоразделами. Температура мерзлых пород составляет от  $-7$  до  $-8$  °С, мощность активного слоя около 1 м, зона годовых колебаний температуры 20–30 м [Удокан..., 2003].

В рудах и рудовмещающих породах Удокана обнаружено более 100 минеральных видов. Первичными руды месторождения – сульфидные. Основными рудными минералами являются борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  и халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  имеет второстепенное значение. Гипергенные минералы меди представлены сульфатами и карбонатами. На месторождении обнаружены специфические криогенные минералы, такие как гидроантлерит  $\text{Cu}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , гидроброшантит  $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 5,24\text{H}_2\text{O}$ , удоканит  $\text{Cu}_8(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , фиброферрит  $\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и другие, характеризующиеся наличием кристаллизационной воды [Удокан..., 2003].

В 2010 г. на Удоканском месторождении начаты работы по заверочному бурению и сгущению разведочной сети опробования с целью оценки запасов по международной классификации в соответствии с Кодексом отчетности JORC. Разработка месторождения предполагается традиционным открытым способом с использованием типового оборудования [Отчет..., 2010]. Для разрыхления горной массы будут проводиться буровзрывные работы. К 2020 г. планируется строительство горно-металлургического комбината для получения 474 000 т меди в год с попутным извлечением 277 т серебра в год и дополнительной переработкой забалансовой руды методом кучного выщелачивания [Правительство..., 2014]. Необходимо отметить, что площадки для строительства производственной и социально-бытовой инфраструктуры придется размещать в межгорных долинах и котловинах, которые обычно характеризуются неблагоприятными условиями для рассеивания вредных примесей промышленного происхождения. Несмотря на то что сейчас в районе месторождения промышленные предприятия и крупные источники загрязнения воздуха отсутствуют, данные многолетнего мониторинга за состоянием атмосферного воздуха, ведущегося в пос. Новая Чара, показывают увеличение содержания загрязняющих веществ (диоксида азота и пыли) и, как следствие, наивысший потенциал загрязнения атмосферы в России [Государственный доклад..., 2008]. В результате дальнейшего промышленного освоения территории котловины загрязнение ее воздушного бассейна, в частности, соединениями азота увеличится [Недешев и др., 2001].

#### МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одним из методов, позволяющих получить более глубокое представление о протекании геохимических процессов в криолитозоне, является компьютерное физико-химическое моделирование, которое может не только стать средством по-

Таблица 1. Термодинамические свойства льда, гидратов меди и азота

Компонент	Формула	Энтропия, кал/моль	Свободная энергия Гиббса, кал/моль	Энтальпия, кал/моль
Пуатвенит	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34.895	-219 460	-259 520
Бонаттит	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52.892	-334 649	-402 560
Халькантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	71.797	-449 344	-544 849
Нитрат меди	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-72 978.01*	-20 895.5**	26.051*
Нитрат меди тригидрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-291 085.086*	-200 017**	62.5**
Нитрат меди гексагидрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-504 326.003*	-374 259*	98.9*
Нитрат меди нонагидрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-720 810.946**	-551 807**	135.51**
Лед	$\text{H}_2\text{O}$	10.700	-56 546	-69 968

\* Значения взяты из [Рябин, 1977].

\*\* Оценочные значения на основе аддитивности свойств кристаллизационной воды в гидратах [Mercury et al., 2001].

лучения новых научных результатов, но и позволит интерпретировать имеющиеся фактические данные на основе законов химической термодинамики. Использование этого вида моделирования для анализа криогеохимических систем сопряжено с рядом трудностей. Тем не менее в настоящее время известны новые методики расчета и согласования термодинамических свойств веществ, позволяющие рассчитывать равновесный состав гетерогенных многокомпонентных и многоагрегатных систем, а также исследовать преобразование веществ с помощью физико-химических моделей в условиях низких температур [Гуревич и др., 2001; Бычинский и др., 2008; Mercury et al., 2001]. С целью имитации процессов химического выветривания с участием соединений азота построена физико-химическая модель поведения системы “вода–порода–газ”, что дает возможность анализировать влияние кислотных (азотсодержащих) осадков на процесс окисления сульфидов и характер вторичного минералообразования в реальной обстановке зоны окисления Удоканского медного месторождения. Расчет равновесного состава системы “вода–порода–газ” выполнен с использованием программного комплекса (ПК) “Селектор”, основанного на минимизации свободной энергии Гиббса [Чудненко, 2010]. Исследуемая термодинамическая система являлась открытой по отношению к атмосферным условиям. Химический равновесный состав рассчитывался при положительной (+20 °С) и отрицательной (-20 °С) температурах и давлении 1 атм.

Принятая за основу исследуемая гетерофазная модельная система содержит 12 независимых компонентов: С–Cu–S–Fe–Si–Al–Ca–Ti–N–Zr–H–O. Список исходных веществ, появление которых возможно в условиях химического равновесия системы, включает 105 компонентов водного раствора, 9 газов и 266 твердых фаз. Общее число зависимых (вероятных) компонентов, включенных в модель – 380.

При формировании физико-химической модели использованы термодинамические базы дан-

ных: a\_sprons98.DB (для водных компонентов) и g\_sprons98.DB (для газовых компонентов) [Johnson et al., 1992], s\_Yokokawa.DB (для твердых фаз) [Yokokawa, 1988]. В список твердых фаз входит также лед, термодинамические характеристики которого взяты из [Mercury et al., 2001]. Исходный массив термодинамических параметров был дополнен согласованными значениями свободной энергии Гиббса ( $\Delta_f G$ ) некоторых возможных минералов зоны гипергенеза с кристаллизационной водой (табл. 1), их энтальпией ( $\Delta_f H^\circ$ ) образования из элементов и энтропией ( $S^\circ$ ) в стандартном состоянии (298.15 К; 1 бар) [Рябин, 1977; Mercury et al., 2001].

Изучение процесса выщелачивания сульфидов на базе модельной системы проводилось при взаимодействии 1 кг воды, серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разной концентрации (0.5; 0.05; 0.005 и 0.0005 моль), твердой фазы в виде сульфидной руды (табл. 2) и 100 кг атмосферного воздуха.

Выбор концентраций серной кислоты от 0.5 до 0.0005 моль обусловлен широким диапазоном содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 1–0.46) в природных водах зон окисления сульфидных месторождений [Nordstrom, 1991]. В условиях криолитозоны за счет криогенного концентрирования вероятность существования таких агрессивных растворов значительно возрастает.

Перед расчетами к газовой фазе и воде предварительно был добавлен диоксид азота в количестве 0.005 358 моль, что обусловлено присутствием данного соединения  $\text{NO}_2$  в атмосферном воздухе исследуемой территории в количестве, превышающем в 2.9 раз максимальное значение ПДК (0.085 мг/м<sup>3</sup>) [Государственный доклад..., 2008].

Анализ результатов физико-химического взаимодействия в системе “вода–порода–газ” показал, что добавление  $\text{NO}_2$  в газовой фазе на 100 кг атмосферы формирует осадки со значением рН 4.5, тогда как незагрязненные атмосферные осадки в присутствии углекислого газа и отсутствии различных примесей имеют рН 5.6. Как видно из

Таблица 2. Минеральный состав и количественное содержание сульфидной руды, используемой для физико-химического моделирования в ПК “Селектор”

Минеральный состав руды	Химическая формула	Содержание в пробе, %	Молекулярная масса	Количество, моль
Анортит	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	38.84	278.207	0.139 608
Борнит	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	0.10	501.841	0.000 199
Брошантит	Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>	0.06	452.292	0.000 133
Ильменит	FeTiO <sub>3</sub>	0.04	151.225	0.000 265
Кварц	SiO <sub>2</sub>	40.0	60.084	0.665 735
Лимонит	FeOОН·(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O)	0.43	88.854	0.004 839
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.60	231.539	0.028 505
Халькозин	Cu <sub>2</sub> S	13.87	159.158	0.087 146
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	0.02	183.525	0.000 218
Циркон	ZrSiO <sub>4</sub>	0.10	147.395	0.000 680

Таблица 3. Модельный состав атмосферных осадков с примесью NO<sub>2</sub>

Фаза	Зависимые компоненты
Дождевая вода	H <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>0</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <sup>0</sup> , HNO <sub>2</sub> <sup>0</sup> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , NH <sub>4</sub> OH <sup>0</sup> , NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>0</sup> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>4</sub> <sup>0</sup> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Ar <sup>0</sup> , He <sup>0</sup> , Kr <sup>0</sup> , Ne <sup>0</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>
Атмосферный воздух	N <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Ar, He, Kr, Ne

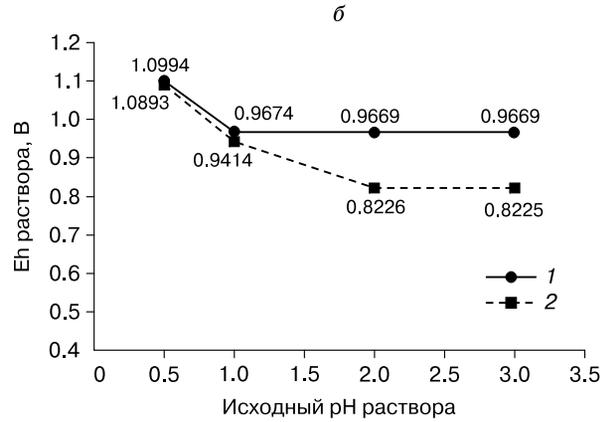
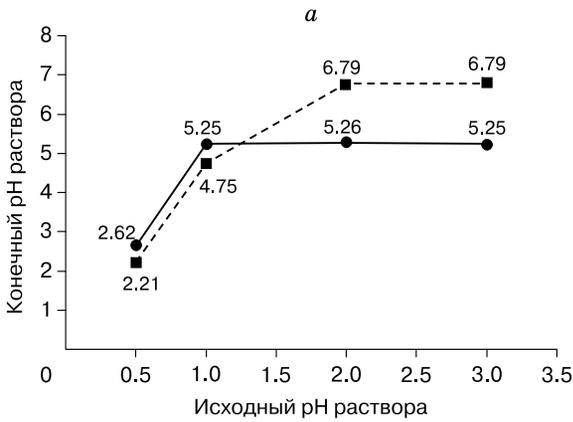
табл. 3, в жидкой фазе (дождевой воде) моделируемой системы возможно образование различных азотсодержащих соединений (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub><sup>0</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>0</sup>, HNO<sub>2</sub><sup>0</sup>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub><sup>0</sup>, NH<sub>4</sub>OH<sup>0</sup>, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub><sup>0</sup>, HNO<sub>3</sub>). Следовательно, судя по высоким содержаниям соединений азота (NO<sub>2</sub>) в атмосфере, и в настоящее время, и в будущем при проведении буровзрывных работ формирование кислотных атмосферных осадков на территории Удоканского месторождения вполне возможно.

Природные особенности (горно-котловинный рельеф, температурные инверсии, резко континентальный климат) территории Чарской котловины будут способствовать их выпадению и активному участию в процессах выщелачивания металлов, что подтверждено многочисленными экспериментальными исследованиями [Птицын, 2009]. Все это необходимо учитывать для прогнозной оценки выпадения кислотных дождей и их влияния на экологическую обстановку региона, особенно в районах складирования сульфидсодержащих отходов.

Моделирование процессов выщелачивания сульфидных удоканских руд с участием соединений азота при разных температурных режимах позволило определить условия и состав вторичных минералов. Пределы изменения основных физико-химических параметров (Eh, pH) представлены на рисунке. Анализ изменения величин pH растворов показывает, что для большинства случаев характерны слабощелочные значения pH (см. рисунок, а). Этот результат хорошо согласуется с данными полевых наблюдений на Удоканском

месторождении [Удокан..., 2003]. Согласно наблюдениям, величины pH надмерзлотных и поверхностных вод, а также рудных потоков рассеяния на рассматриваемой территории изменяются в пределах 5.67–7.64, что объясняется высокой карбонатностью среды и выщелачиванием преимущественно окисленных руд. Закисление среды в некоторых случаях (pH 2.21, 2.62) может быть обусловлено высокой первоначальной концентрацией кислотных растворов (в зоне окисления сульфидных месторождений), более активным протеканием процессов окисления сульфидов по сравнению с минералами вмещающих пород при частичном растворении газов в твердой фазе (во льду). Окислительный потенциал растворов (Eh) при выветривании сульфидов в открытых по отношению к атмосфере условиях значительно увеличивается, но величины Eh при разных температурах различаются незначительно (см. рисунок, б).

Согласно полученным результатам (табл. 4), в условиях положительных температур и доступа атмосферного воздуха в числе возможных гипергенных минералов Удоканского месторождения активно образуются кристаллогидратные формы сульфатов меди: пуатвенит CuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, бонаттит CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O и халькантит CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Равновесные твердые фазы также представлены кварцем SiO<sub>2</sub>, гематитом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, арагонитом CaCO<sub>3</sub>, малахитом Cu<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub>], оксидом циркония ZrO<sub>2</sub> и рутилом TiO<sub>2</sub>. Все твердые фазы (вторичные минералы) различаются лишь количественно. Содержание тех и других варьирует в зависимости от условий химического выветривания.



Пределы изменения pH (а) и Eh (б) растворов при окислительном выщелачивании сульфидных руд при температурах  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (линия 1) и  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (линия 2).

Таблица 4. Состав вторичных твердых фаз, полученных в результате процессов окислительного выщелачивания сульфидов с участием соединений азота при разных температурах (по расчетным данным)

Исходный pH раствора	Минеральная ассоциация	
	$T = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$
0.5	Пуатвенит ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), бонаттит ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), халькантит ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ), бассанит ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), хлориты ( $\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), рутил ( $\text{TiO}_2$ )	Лед, бонаттит, халькантит, билинит ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), галотрихит ( $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), ангидрит, бассанит, гипс, ростит ( $\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), хлориты, гематит, оксид циркония, кварц
1	Бонаттит, халькантит, ангидрит, бассанит, гипс, антлерит ( $\text{Cu}_3[(\text{OH})_4/\text{SO}_4]$ ), гематит, оксид циркония, кварц, рутил, хлориты	Лед, ангидрит, бассанит, гипс, антлерит, хлориты, гематит, оксид циркония, кварц
2	Ангидрит, бассанит, гипс, хлориты, гематит, оксид циркония, кварц, рутил, арагонит ( $\text{CaCO}_3$ ), малахит ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ , нитрат кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), нитрат меди гексагидрат ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Лед, ангидрит, бассанит, гипс, антлерит, хлориты, гематит, малахит, оксид циркония, кварц, рутил, нитрат кальция, нитрат меди гексагидрат
3		

При понижении температуры до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в твердой фазе происходит образование льда, а также минералов, представленных галотрихитом  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , билинитом  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , а также роститом  $\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Однако разнообразие водных соединений Cu, Fe и Al характерно лишь для области сильноокислых исходных значений (pH 0.5). Сульфаты кальция (ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , бассанит  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) образуют устойчивые соединения во всех режимах моделирования.

Результаты термодинамического моделирования (см. табл. 4) показали, что поскольку модель содержит "атмосферный" азот и, как сказано выше, определенное количество диоксида азота  $\text{NO}_2$ , в области исходных кислых значений (pH 2, 3) растворов возможно выпадение нитратов меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Из сравнения результатов расчетов с диаграммой фазового равновесия  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  [Киргинцев, 1972] сле-

дует, что в данном диапазоне температур от 0 до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  образование данных минералов вполне возможно.

Результаты модельных расчетов показывают, что все изменения основных физико-химических параметров растворов согласуются с процессами растворения, выщелачивания первичных минералов и отложения вторичных минеральных фаз.

### ВЫВОДЫ

1. Методом физико-химического моделирования определен состав наиболее вероятных химических форм существования криогенных минералов, а также равновесных с ними газов и растворов, полученных в результате окислительного выщелачивания сульфидных руд с участием соединений азота. Парагенезисы вторичных минералов в целом соответствуют минеральным ассоциациям, обнаруженным в зонах окисления Удоканского месторождения.

2. Результаты лабораторных экспериментов [Павлюкова, Маркович, 2006] и физико-химического моделирования свидетельствуют о значительном влиянии соединений азота на химическое преобразование приповерхностных частей криолитозоны, а также различных техногенных продуктов (отвалов руд и пород, хвостов обогащения), являющихся активными источниками загрязнения природных вод тяжелыми металлами (в частности, медью). Установлено, что в присутствии азотистых соединений ( $\text{HNO}_2$ ) извлечение меди из сульфидной руды увеличивается в 10–30 раз.

3. Полученные результаты позволяют в дальнейшем произвести количественные реконструкции геохимических процессов, сформировать их фактические и прогнозные картографические представления. Для этого необходимо использовать доступную метеорологическую информацию, результаты геохимического анализа отвалов горно-рудной промышленности и расчета их массы, а также цифровые модели рельефа, учитывающие резкую морфологическую расчлененность рассматриваемой территории [Демина и др., 2013].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-3747.2015.5).

### Литература

- Блинов А.В., Паршин А.В., Костерев А.Н.** Особенности постановки геофизических методов поисков золотоурановых объектов в горных районах северного Забайкалья // Изв. СО РАН. Геология, поиски и разведка руд. месторождений, 2014, № 1, с. 55–60.
- Бычинский В.А., Костянецкая Ж.В., Чудненко К.В. и др.** Способы расчета и согласования низкотемпературных термодинамических свойств веществ // Геохимия, 2008, № 2, с. 210–214.
- Государственный доклад** “О состоянии и охране окружающей среды в Читинской области за 2006–2007 годы”. Чита, Экспресс-изд-во, 2008, 161 с.
- Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др.** Низкотемпературная теплоемкость стронцианита  $\text{SrCO}_3$  (к) // Геохимия, 2001, № 7, с. 744–751.
- Демина О.И., Паршин А.В., Федоров А.М., Шестаков С.А.** Методика создания корректной цифровой модели рельефа на основе открытых источников геоанных (на примере месторождения Бурал-Сарьдаг) // Георесурсы, 2013, т. 53, № 3, с. 36–40.
- Киргинцев А.Н.** Растворимость неорганических веществ в воде / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. Л., Химия, 1972, 248 с.
- Макаров В.Н.** Динамика техногенной миграции соединений азота в деятельном слое // Криосфера Земли, 2012, т. XVI, № 2, с. 65–69.
- Маркович Т.И., Птицын А.Б.** Неконтролируемое кислотное выщелачивание тяжелых металлов из сульфидных отходов // Химия в интересах устойчивого развития, 1998, № 5, с. 349–354.
- Недешев А.А., Фалейчик А.А., Фалейчик Л.М.** Математическое моделирование процессов загрязнения атмосферы в районе Удокана // География и природ. ресурсы, 2001, № 3, с. 114–120.
- Отчет** о предварительной экологической и социальной оценке проекта Удокан [Электронный ресурс], 2010. URL: <http://www.bgk-udokan.ru/Socialresponsibility> (дата обращения: 24.04.2014).
- Павлюкова 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.
- Птицын А.Б.** Геохимия криогенных зон окисления / А.Б. Птицын, В.А. Абрамова, Т.И. Маркович, Е.С. Эпова. Новосибирск, Наука, 2009, 88 с.
- Правительство РФ** перенесло сроки разработки Удокана на 2022 год [Электронный ресурс]. URL: <http://www.zabmedia.ru> (дата обращения: 16.04.2014).
- Рябин В.А.** Термодинамические свойства веществ. Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. Л., Химия, 1977, 392 с.
- Удокан:** геология, рудогенез, условия освоения / Отв. ред. А.Б. Птицын, Л.В. Замана, Г.А. Юргенсон и др. Новосибирск, Наука, 2003, 160 с.
- Фалыхов Р.** Больше БАМа // Газета.ru, 2013, 26 июля. URL: <http://www.gazeta.ru/business/2013/07/26/5511993.shtml> (дата обращения: 25.10.2013).
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В.** Инженерная экология: особенности гипергенных процессов в заскандированных горнопромышленных отходах // Инж. экология, 1999, № 4, с. 2–7.
- Чудненко К.В.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К.В. Чудненко. Новосибирск, Акад. изд-во “Гео”, 2010, 287 с.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.** SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C // Comput. and Geosci., 1992, vol. 18, p. 899–947.
- Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y.** Thermodynamics of ice polymorphs and “ice-like” water in hydrates and hydroxides // Appl. Geochemistry, 2001, vol. 16, p. 161–181.
- Nordstrom D.K.** Chemical modeling of acid mine waters in the Western United States // Meeting Proc. USGS Water Res. Investig., 1991, Rep. No. 91–4034, p. 534–538.
- Yokokawa H.** Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Nat. Chem. Lab. Indust., 1988, vol. 83, p. 27–121.

Поступила в редакцию  
27 марта 2014 г.