

**ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ ПРИРОДНОМ И ТЕХНОГЕННОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КОЛЧЕДАНЫХ РУД
(медно-колчеданное месторождение Летнее, Южный Урал)**

О.Л. Гаськова, Е.В. Белогуб*, Д.В. Макаров**

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия

** Институт минералогии УрО РАН, 456317, Челябинская область, Миасс, Россия*

*** Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 184209, Мурманская область, Апатиты, ул. Ферсмана, 26а, Россия*

Поведение кобальта при окислении колчеданных руд, в отличие от руд собственных месторождений этого металла, изучено слабо. Более того, находки кобальтовых сульфатов в мире вообще редки. Кобальтсодержащие и кобальтовые водные сульфаты сложного состава были установлены в зонах техногенеза на медно-колчеданном месторождении Летнее (Южный Урал). Они идентифицированы на дне карьеров, на рудном складе, непосредственно на обломках руд и испарительном барьере подотвальных луж. В связи с этим в работе представлены первые экспериментальные данные по окислительному выщелачиванию сульфидных Со-содержащих руд в лабораторных условиях, а также предлагаются к рассмотрению фрагменты термодинамической модели поведения кобальта в зонах окисления.

Повышение кислотности до pH = 4.14 и вынос в раствор сульфатной серы и металлов, установленные в экспериментах, свидетельствуют о возможности формирования при отработке месторождения Летнее кислотного рудничного дренажа. Анализ опубликованных диаграмм устойчивости водных сульфатов Cu, Mg, Zn, Co и Ni и сравнение с минералогическими находками в техногенной зоне окисления позволили объяснить очередность осаждения минералов из растворов в процессе их концентрирования за счет испарения. Подчеркивается, что высокая растворимость солей этих элементов обуславливает значительные содержания токсичных металлов, которые неизбежно останутся в равновесном с ними растворе, что требует дополнительных мер по очистке стоков (например, создание сорбционных геохимических барьеров). Поэтому приведены общие закономерности поведения кобальта, наблюдающиеся при сорбции его на поверхности твердых фаз.

Кобальт, колчеданные месторождения, зона окисления, сульфатные минералы, окислительное выщелачивание, термодинамическая модель.

**COBALT BEHAVIOR DURING NATURAL AND TECHNOGENIC OXIDATIVE LEACHING
OF Co-CONTAINING PYRITES (Letnee chalcopyrite deposit, Southern Urals)**

O.L. Gas'kova, E.V. Belogub, and D.V. Makarov

Cobalt behavior during the oxidation of sulfide ores, unlike that during the oxidation of Co ores, is poorly known. Moreover, cobalt sulfates are rare in the world. Complex hydrous Co-containing and cobalt sulfates have been found in technogenic zones at the Letnee chalcopyrite deposit (Southern Urals). They have been identified at pit bottoms, in the ore stockpile, as well as directly on ore fragments and the evaporation barriers of underdump water puddles. The paper reports the first experimental data on the oxidative leaching of Co-containing sulfide ores in the laboratory. Also, parts of a thermodynamic model for behavior in oxidized zones are presented.

Experiments have revealed an increase in acidity up to pH = 4.14, along with transport of sulfate sulfur and metals into solution. They suggest acid mine drainage during the development of the Letnee deposit. The published stability diagrams for hydrous Cu, Mg, Zn, Co, and Ni sulfates were analyzed and compared with mineralogical finds in a technogenic oxidized zone. This made it possible to explain the precipitation sequence of minerals from solutions during their concentration by evaporation. As salts of these elements are highly soluble, significant contents of toxic metals inevitably remain in equilibrium solution, necessitating additional waste-water treatment (for example, creating sorption geochemical barriers). Therefore, the paper describes regularities in Co behavior during its sorption on solid phases.

Cobalt, pyrite deposits, oxidation zone, sulfate minerals, oxidative leaching, thermodynamic model

ВВЕДЕНИЕ

Кобальт занимает особое место среди микроэлементов, он физиологически активен в организме человека только в определенной форме, в то время как его высокое потребление обуславливает общее отравление организма, проявление кардиомиопатии и других заболеваний [Экология..., 1994]. Причина появления множества исследований о влиянии кобальта на живые организмы и биоту — это потенциально возможная миграция изотопа ^{60}Co в зонах циркуляции природных поверхностных и подземных вод, способных контактировать с радиоактивными отходами и захороненными ОЯТ [Chen, Lu, 2008].

В колчеданных рудах кобальт является попутным элементом, его содержания обычно невысоки и составляют первые десятки грамм на тонну [Емлин, 1991]. Поэтому поведение кобальта при окислительном выщелачивании колчеданных руд, в отличие от руд собственных месторождений этого металла, изучено слабо [Gaskova et al., 2003]. В то же время в некоторых типах колчеданных месторождений, ассоциирующихся с ультрамафитами, а также залегающих в толщах базальтов, содержания кобальта достигают десятых долей процента [Мелекесцева, 2007]. Как правило, кобальт в таких рудах либо изоморфно входит в пирит, либо формирует собственные минералы — кобальтин, арсениды. Вторичные минералы в природных зонах окисления кобальтовых месторождений детально рассмотрены в работах [Яхонтова, Грудев, 1987; Яхонтова, Зверева, 2000].

Кобальтсодержащие, в том числе и с преобладанием кобальта среди катионов, водные сульфаты сложного состава были установлены на медно-колчеданном месторождении Летнее в 2003 г. [Белогуб и др., 2004; Щербакова и др., 2004]. Фактически это многокомпонентные твердые растворы, включающие целый ряд токсичных тяжелых металлов, таких как Cu, Zn, Co, а также Mg и Fe. Находки собственно кобальтовых сульфатов в мире редки. Например, в настоящее время известно лишь около тридцати проявлений биберита ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и около десятка мурхаусита ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гораздо чаще Co входит в состав сульфатов железа и цинка [Jambor et al., 2000; Hammarstrom et al., 2005]. Особый интерес к выявлению геохимических и физико-химических условий образования сульфатов металлов связан с тем, что они являются депонирующей средой целого ряда токсичных элементов, хотя и временной в силу их высокой растворимости. Кроме того, принципиальное решение вопроса о возможности извлечения ценных компонентов, уже природой сконцентрированных в растворах и твердых фазах, может дать и экономический эффект [Макаров и др., 2007; Вигдергауз и др., 2008].

Данная работа является первой попыткой проследить динамику окисления кобальтсодержащих колчеданных руд месторождения Летнее, пути миграции и формы минеральной фиксации кобальта в природных и техногенных зонах окисления.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Медно-колчеданное месторождение Летнее, расположенное в юго-восточной части Оренбургской области близ пос. Домбаровский, может быть соотнесено с кипрским типом колчеданных месторождений [Зайков и др., 2001]. Субпластовые рудные тела, представляющие собой уплощенные линзообразные залежи размерами от 150×150 до 200×600 м, сконцентрированы в дугообразной полосе длиной 1.5 км, шириной 0.5 км и приурочены к прослоям вулканокластических отложений среди базальтов с пакетами габбро-диабазовых силлов. Вмещающие породы и руды метаморфизованы в условиях эпидот-актинолитовой фации. Основной объем занимают массивные руды сфалерит-халькопирит-пиритового и халькопирит-пиритового составов. Вкрапленные разновидности редки и отмечаются в лежачем боку рудных тел и на их выклинках. При проведении разведочных работ в 1970—1974 гг. под руководством А.Т. Полуэктова по технологическим параметрам руды были разделены на первичные (сульфидные), смешанные (окисидно-сульфидные) и окисленные [Белогуб и др., 2005]. Все промышленно-технологические типы руд месторождения Летнее характеризуются повышенными содержаниями кобальта, которые варьируют от 0.09 % в смешанных до 0.512 % в медных прожилково-вкрапленных и составляют в среднем 0.106 %. Примесь кобальта обнаружена практически во всех сульфидах (по данным разведочных работ 96 % его связано с пиритом), самостоятельные первичные минералы кобальта при разведке не отмечались.

Систематические данные о содержании кобальта в минералах были получены методом локального рентгеноспектрального микроанализа (микрозонд) и при анализе монофракций для характеристики промышленно-технологических типов руд. Установлено, что повышенные концентрации кобальта свойственны всем сульфидам, но на уровне достоверного определения микрозондовым методом кобальт содержится в пирите (до 3 мас.%) и халькопирите (до 0.06 мас.%). В табл. 1 приведены содержания кобальта в различных минералах, в том числе в «дисульфиде X». Его единичные зерна размером до 10 мкм с повышенным содержанием Co и As были выявлены в сфалерит-халькопирит-пиритовых рудах, как и агрегаты мышьяковистого дисульфида Fe, Cu, Co и Zn размером до 0.08 мм. Зерно последнего с максимальной концентрацией кобальта характеризуется формулой $(\text{Fe}_{0.737}\text{Co}_{0.199}\text{Cu}_{0.067}\text{Zn}_{0.003})_{0.996}(\text{S}_{1.993}\text{As}_{0.003})_{2.000}$.

Таблица 1.

**Содержания кобальта в различных минералах
по данным микронзондового анализа (мас.%) [Белогуб и др., 2005]**

Содержание	Пирит	Халькопирит	Сфалерит	Дисульфид X	Пирротин	Халькозин	Ковеллин	Макинавит	Магнетит
Минимальное	0.01	0.02	0.01	0.27	0.01	—	—	—	—
Максимальное	4.01	0.06	0.03	3.18	0.03	—	—	—	—
Среднее	0.15	0.03	0.02	1.53	0.02	0.02	0.04	0.03	0.05

Таблица 2.

**Содержания металлов в монофракциях кобальтовых сульфатов
месторождения Летнее (мас.%) [Белогуб и др., 2004]**

Проба, минерал	Fe	Zn	Cu	Mg	Ni	Co	Cd
Лт-1/1а, кобальткизерит	—	9.10	4.91*	0.26	0.11	8.70*	0.19
Лт-1/2, цинк содержащий мурхаусит	0.71	5.45	6.13	0.18	0.17	10.59	0.30
Лт-1/4, цинк содержащий биберит	0.75	5.64*	4.59*	0.26	0.15	10.15*	0.20
Лт-1/5, кобальт содержащий бианкит	0.39	12.83	6.80	0.12	0.11	6.69*	0.23
Лт, госларит	1.39	9.41	4.22	1.16	—	1.45	<0.01

Примечание. Определено методом ААА в пламени ацетилен-воздух, прибор Perkin-Elmer-3110 из навески 0.1 г, растворенной в дистиллированной воде (аналитик Г.К. Звонарева, Ильменский государственный заповедник УрО РАН, г. Миасс). Прочерк — не обнаружено.

* Определено рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ), аналитики Н.В. Максимова, А.В. Дарьин, ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Во время эксплуатации в существенно халькопиритовых рудах, испытавших регенерацию в экзоконтакте дайки, был обнаружен кобальтин, образующий прерывистые каймы вокруг реликтовых выделений пирита и эвгдральные кристаллы размером до 0.5 мкм. Микронзондовый анализ показал его соответствие усредненной формуле $(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.13})_{0.97}(\text{S}_{1.23}\text{As}_{0.77})_{2.00}$ (аналитик В.А. Котляров, ИМин УрО РАН, г. Миасс). В 2003 г. в продуктах техногенного окисления именно этого типа руд непосредственно в карьере были найдены розовые кобальтовые сульфаты [Белогуб и др., 2004].

Содержания кобальта во вмещающих породах были проанализированы методом полуколичественного спектрального анализа (Новосинеглазовская лаборатория, Челябинскгеосъемка). Средние содержания кобальта в метабазах составляют 2.9 г/т со стандартным отклонением 1.4 г/т, в рудоносной обломочной пачке — 7.2 (стандартное отклонение 5.3), в магнетит-гематит-кварцевых госсанитах колеблется от 2 до 5 г/т. В продуктах гипергенного изменения окolorудных хлоритовых метасоматитов содержания кобальта несколько повышенные и достигают 10—20 г/т, в одной пробе они достигли 100 г/т. Оценка корреляционных связей между содержаниями Co и ряда других элементов (выборка включала пробы слабоизмененных вмещающих пород) привела к выводу о положительности и значимости парных коэффициентов корреляции содержания кобальта и элементов полиметаллической спецификации: мышьяк (0.51), медь (0.47) и серебро (0.32) при уровне значимости 0.28 для вероятности 95 % и 0.36 для вероятности 99 %. В гипергенно-измененных окolorудных породах сохраняется значимая корреляция кобальта с мышьяком (0.80) и серебром (0.88), исчезает корреляция с медью, но добавляется со свинцом (0.91). Характерно, что связи с никелем и цинком не значимы [Белогуб и др., 2004, 2005].

Природная зона окисления на месторождении Летнее имела полнопрофильную зональность, несколько отличную от типичной для семиаридных климатических условий: железная шляпа, состоящая в основном из ожелезненных халцедон-опаловых агрегатов, подстилалась маломощной подзоной выщелачивания (пиритовой сыпучкой), подзона медно-сульфидного обогащения была развита весьма широко и представлена существенно халькозиновыми рудами. Генетически к подзоне выщелачивания также можно было отнести гидрослюдистые и гидрохлорит-гидрослюдистые глины, образовавшиеся на месте окolorудных хлоритовых метасоматитов и вулканических пород в ореоле влияния окисляющегося рудного тела. Редуцированная зональность — отсутствие подзоны ярозита и незначительная мощность сыпучек, свойственная более влажным климатическим условиям, связана с размещением месторождения под руслом реки. Собственные минералы кобальта в природной зоне окисления не выявлены [Новоселов, Белогуб, 2001; Яковлева и др., 2002].

Техногенное окисление наиболее интенсивно развивалось в рудах халькозинового типа (т.е. уже природно-окисленных). Как на дне карьера, так и на рудном складе наблюдались многочисленные выцветы и корки агрегатов сульфатов белого, розового, голубоватого цветов. Непосредственно на обломках руд установлены халькантит, эпсомит-госларит, ссомольнокит. На испарительном барьере луж на бермах и в дне карьера — халькантит, госларит и продукты его дегидратации, гипс, кобальтовые сульфаты (одно-, шести- и семиводные), при скрупулезном исследовании на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) найден бледит. В результате высыхания подотвальной лужи рудного склада халькозиновых руд

Таблица 3. Содержания некоторых элементов в сульфатных корках месторождения Летнее (г/т)

№	Проба	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Se	Cd
1	90111-28	<300	6235	596	111	54500	2292	>10 %	1569	22	14	13
2	90111-29	<300	5986	354	<100	150941	3092	>10 %	708	35	19	6
3	90111-29a	498	6412	<300	<100	237549	8723	62124	60107	66	4	393
4	Лт-15-1	644	12438	827	1225	9668	3638	>10 %	39990	10	22	223
5	Лт-15-10	3060	2024	<300	2517	2890	1346	28343	25742	<1	111	542
6	Лт-15-2	1466	2611	313	1804	4461	3903	23178	47519	5	123	1335
7	Лт-15-3	2846	1987	<300	1908	11048	2792	21718	36481	1	115	862
8	Лт-15-4	1867	1432	<300	1489	7936	1812	31126	25272	<1	137	691
9	Лт-15-5	2205	2658	332	1326	1133	2635	38708	46294	8	72	871
10	Лт-15-6	4117	2645	388	2688	19780	3624	29435	43512	<1	162	762
11	Лт-15-7	2571	2772	<300	1397	24273	2592	5420	29752	<1	107	720
12	Лт-15-8	2578	2456	302	2712	1107	2645	58869	60881	<1	45	1009
13	Лт-15-9	2657	2299	326	1622	1086	2834	39813	48864	<1	76	690

Примечание. Минеральный состав проб, определенный методом рентгенофазового анализа: 1—3 — халькантит-сидерит (преобладает) с небольшой примесью продуктов дегидратации и сульфатов магния и цинка; 4—13 — ассоциация бледита и госларита (преобладает) с примесью халькантита и гипса. Анализы проводились методом РФА-СИ, аналитики Н.В. Максимова, А.В. Дарьин, ИГМ СО РАН, Na не анализировался.

Таблица 4. Минералы, их эмпирические и стехиометрические формулы, свободные энергии образования Гиббса чистых фаз, использованные в расчетах

Минерал	Формула эмпирическая (усреднены данные микронзондовых анализов или оценен состав СЭМ)	Формула стехиометрическая	$\Delta_f G_{298}^0$, ккал/моль
Пирит*	$Fe_{0.975}Co_{0.020}Cu_{0.003}S_{1.980}As_{0.020}$	FeS_2	-38.116
Дисульфид X*	$(Fe_{0.737}Co_{0.199}Cu_{0.067}Zn_{0.003})_{0.996}(S_{1.993}As_{0.003})_{2.000}$	—	—
Сфалерит*	$Zn_{0.897}Fe_{0.087}Cd_{0.003}Cu_{0.002}S_{1.000}$	ZnS	-48.380
Халькопирит*	$Cu_{0.991}Fe_{1.024}Co_{0.001}S_{2.00}$	$CuFeS_2$	-44.852
Пирротин*	$Fe_{0.998}Cu_{0.002}S_{1.176}$	FeS	-23.036
Халькозин*	$Cu_{1.783}Fe_{0.007}S_{0.001}$	Cu_2S	-20.418
Ковеллин	Н.а.	CuS	-11.749
Галенит*	$Pb_{1.022}S_{0.974}Se_{0.026}$	PbS	-23.460
Макинавит*	$Fe_{63.05}Co_{0.05}Ni_{0.01}S_{37.3}$	$(Fe,Ni)_9S_8$	—
Магнетит	Fe_3O_4	Fe_3O_4	-241.321
Кобальтин	$(Co_{0.84}Fe_{0.13})_{0.97}(S_{1.23}As_{0.77})_{2.00}$	$CoAsS$	—
Кобальткизерит	$(Co_{0.40}Zn_{0.37}Cu_{0.20}Mg_{0.03})(SO_4) \cdot H_2O$	$CoSO_4 \cdot H_2O$	-249.270
Мурхаусит	$(Co_{0.49}Zn_{0.24}Cu_{0.20}Fe_{0.04}Mg_{0.03})(SO_4) \cdot 6H_2O$	$CoSO_4 \cdot 6H_2O$	-534.280
Биберит	$(Co_{0.48}Zn_{0.22}Cu_{0.25}Fe_{0.03}Mg_{0.02})(SO_4) \cdot 7H_2O$	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	-591.180
Бонатит	Н.а.	$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	-334.591
Халькантит	$(Cu,Fe,Co) SO_4 \cdot 5H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	-449.271
Кизерит	Н.а.	$MgSO_4 \cdot H_2O$	—
Гексагидрит	Н.а.	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	-628.9
Эпсомит	Н.а.	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	-686
Бианкит	$(Zn_{0.47}Co_{0.26}Cu_{0.24}Fe_{0.02}Mg_{0.01})(SO_4) \cdot 6H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	-551.303
Госларит	$(Zn_{0.47}Cu_{0.21}Mg_{0.16}Fe_{0.08}Co_{0.08})(SO_4) \cdot 7H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	-607.531
Ганнингит**	$(Zn,Mg)SO_4 \cdot H_2O$	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	-269.868
Ссомольнокит	Н.а.	$FeSO_4 \cdot H_2O$	-258.413
Роценит	Н.а.	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	-428.991
Сидерит	Н.а.	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	-486.114
Мелантерит	Н.а.	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	-599.606
Бледит**	$(Na,K)_2(Mg,Zn,Cu)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	—
Гипс**	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-429.521

Примечание. Данные [Белогуб и др., 2004]. Н.а. — не анализировался, прочерк — нет данных.

* Данные [Белогуб и др., 2005].

** Состав оценен на СЭМ с EDAX.

Состав двух типов вод месторождения Летнее (мг/л)

Тип воды	pH	Eh, мВ	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Fe _{обн.}	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Li ⁺	Cs ⁺
Трещинные воды карьера	7.92	127	6	298.9	124.1	455	36.79	26.24	7.68	234.6	0.034	0.037	0.02	0.059	0.011	0.214	0.023	0.016	1.1	0.64	0.005	0.06
Подотвальные воды	4.47	333	Не обн.	20.13	177.2	7230	444	285	16.6	191.4	0.37	61	1990	510	2.36	2714	0.47	53	8.98	1.16	0.1	0.12

Примечание. Аналитик М.Н. Маляренко, ИМин УрО РАН (г. Миасс).

образовывались корки бледита толщиной до 1—2 см с примесью эпсомита-госларита и халькантита. Содержания кобальта в бледитовых корках варьировали от 0.13 до 0.32 мас.% (РФА-СИ, аналитики Н.В. Максимова, А.В. Дарьин, ИГМ СО РАН), основное количество кобальта в этой ассоциации, по данным оценки с использованием СЭМ, было связано с сульфатом цинка и магния. Там же, но в результате испарения воды на дне других, существенно медистых луж, кристаллизовались крупные (до 1 см) кристаллы халькантита, содержавшие до 0.87 мас.% кобальта (РФА-СИ).

Содержания металлов в кобальтовых и кобальтсодержащих сульфатах Zn показаны в табл. 2, более широкий ряд элементов в сульфатных корках месторождения Летнее [Белогуб и др., 2005] — в табл. 3. Эмпирические и стехиометрические формулы минералов, а также свободные энергии образования соединений, для которых имеются термодинамические данные (к сожалению, для кобальтина не найдены) приведены в табл. 4.

Проанализированы воды подотвального водоема (лужи около отвала полуокисленных халькозиновых руд) и рудничные трещинные воды карьера (табл. 5). На испарительном барьере в лужах зафиксированы эпсомит-госларит, халькантит и бледит, вода имела отчетливый голубоватый оттенок. Обращает на себя внимание различное соотношение между растворенными металлами и анионами в трещинных водах и подотвальной луже. Подотвальные воды более кислотные, окислительные, значительно обогащены металлами, в том числе и кобальтом. Воды, ассоциировавшие с сульфатами кобальта непосредственно в дне карьера, не анализировались.

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению поведения металлов в процессе окислительного выщелачивания руд, отметим, что уже из представленных данных видно, как резко ухудшаются органолептические (Fe, Mn, Cl, SO₄) и токсикологические (тяжелые металлы) свойства вод в процессе их скопления в подотвальных водоемах (см. табл. 5). Если в рудничных водах карьера концентрации всех токсикантов были на уровне ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого назначения, то вокруг отвалов воды содержат их в тысячи раз больше нормы. Это относится как к элементу первого класса опасности Cd (6 порядков при норме 0.001 мг/л), так и Cu, Zn и, конечно, Co (по разным данным его ПДК колеблется от 0.1 до 1 мг/л). Сравнение значений ПДК элементов и их содержаний в различных типах вод дает возможность прогнозировать специфику наиболее вредного воздействия рудных отвалов на окружающую среду, а также установить приоритетность использования различного типа отходов добычи и обогащения руд для дополнительного извлечения ценных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Для окислительного выщелачивания в лабораторных условиях была взята полосчатая кристаллически-зернистая руда, содержащая 35 % Fe, 6.84 % Cu, 1.54 % Zn, 0.187 % Pb, 70 г/т Cd и 2310 г/т Co. Минеральный состав представлен пиритом, халькопиритом, магнетитом, гематитом, единичными зернами галенита. Из нерудных минералов идентифицированы кварц, амфибол, альбит, эпидот, кальцит.

Образцы руд измельчали до крупности –0.1 мм. Пробы руды массой 30 г помещали в термостатируемые при 45 °С ячейки, навеску периодически увлажняли дистиллированной водой в течение 12 ч при суточном расходе 25 г (порциями по 5 г). До процедуры увлажнения вода находилась в равновесии с атмосферой. Пробы после 3—120 сут увлажнения и высыхания (табл. 6) высушивали до постоянной массы навески на воздухе при комнатной температуре с целью имитации семиаридных условий окисления. После обработки часть проб промывали дистиллированной водой в соотношении т/ж = 7.5:100, полученный раствор анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), определяли pH и Eh. Параллельные пробы изучали микроскопически и методами рентгенофазового анализа (РФА) [Макаров и др., 2007; Вигдергауз и др., 2008]. Результаты анализов представлены в табл. 6 и на рис. 1, 2.

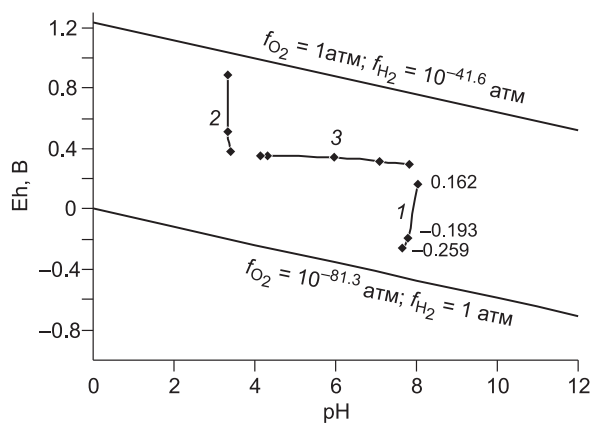


Рис. 1. Пределы изменения Eh-pH-параметров растворов при окислении сфалерит-халькопирит-пиритовых руд (25 °С, P = 1 атм).

Тонкими линиями указано поле устойчивости воды; тренды 1, 2 — расчет по модели, 3 — экспериментальные данные (см. пояснения в тексте).

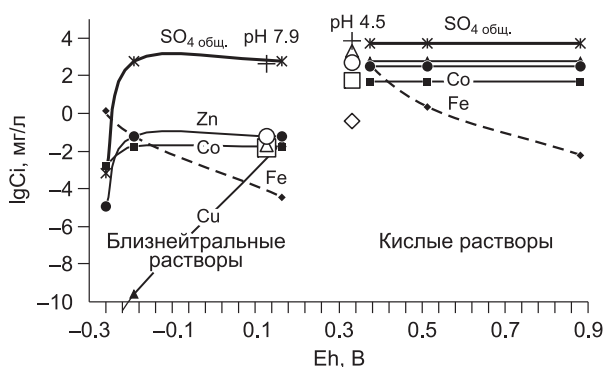


Рис. 2. Изменение концентраций металлов и сульфатной серы в процессе окисления сфалерит-халькопирит-пиритовых руд.

Тонкие линии с залитыми значками — расчет по модели, незалитые значки в близнейтральных растворах соответствуют составу рудничных вод карьера (pH = 7.9), а в кислых растворах — подотвальным лужам (pH = 4.5).

Очевидно, что с увеличением длительности экспериментов наблюдается повышение кислотности до $\text{pH} \approx 4$. Также с увеличением количества циклов увлажнения и высыхания несколько увеличиваются окислительные свойства растворов, хотя и незначительно (Eh через 120 сут составляет всего 0.348 В). Содержащийся в пирите в виде изоморфной примеси кобальт переходит в раствор интенсивно, но после достижения максимума на 20-е сутки, содержания кобальта в растворе резко падают, цинк и кадмий проявляют сходное поведение.

Диагностированы новообразованные на испарительном барьере минеральные фазы — сульфаты (ганнингит, бианкит, халькантит, гипс), которые соответствуют образующимся в природных и техногенных корках выветривания. Гидроксиды железа в эксперименте не установлены, рентгенографически они вообще определяются плохо, но порода в целом «рыжеет», что косвенно свидетельствует об их присутствии.

Таблица 6. **Динамика выщелачивания металлов и сульфатной серы в раствор при окислении сульфидных руд месторождения Летнее (мг/л) [Вигдергауз и др., 2008]**

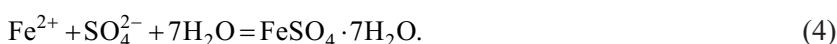
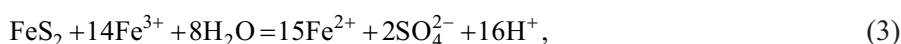
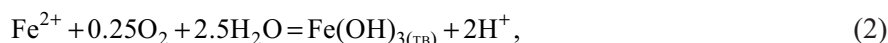
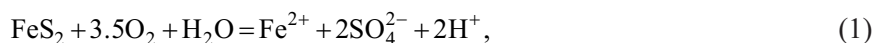
Сутки	pH	Eh, В	Cu	Co	Fe	Zn	Cd	Mg	Na	Ca	SO ₄ ²⁻
3	7.82	0.298	0.030	0.236	0.026	1.486	0.012	1.129	4.500	130.04	191.9
10	7.09	0.317	0.018	0.728	0.012	8.550	0.067	2.340	7.012	258.24	445.0
20	5.96	0.342	0.157	1.579	0.016	25.36	0.154	2.526	6.946	349.0	663.1
60	4.30	0.350	0.107	0.097	0.025	15.00	0.263	1.865	5.242	421.1	717.8
120	4.14	0.348	0.045	0.054	0.021	5.211	0.158	1.871	4.772	392.9	637.7

МОДЕЛИ ПОВЕДЕНИЯ КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Расчеты в гетерофазной 13-компонентной системе H—O—C—Cl—Na—Ca—Mg—Zn—Cd—Cu—Pb—Co—S проводились при 25 °С и общем давлении 1 атм по алгоритму GIBBS (в основу положен принцип минимизации свободной энергии системы) с использованием банка термодинамической информации UNITHERM пакета программ NCh [Шваров, 1999]. Исходный банк термодинамических данных был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов зоны гипергенеза (см. табл. 4). В работе использованы следующие методы расчета равновесий: а) расчет состава растворов в открытой системе (CO₂ газ, O₂ газ) при заданных отношениях вода—порода; б) расчет индивидуальной растворимости сульфатов Co, Zn, Cu и др. металлов с целью выяснения концентрации и форм нахождения этих элементов в растворе; в) расчет количества сорбированного на глинистых минералах Co²⁺ в зависимости от ряда параметров.

Для расчета сорбции Co на глинистых минералах с помощью экстраполяционных уравнений М. Бредбери и Б. Баенса [Bradbury, Baeyens, 2005] были найдены константы образования его заряженных поверхностных комплексов. Методология выбора и усреднения ряда величин (плотность сорбционных позиций, константы протонирования и т.д.), требуемых для построения моделей сорбции катионов тяжелых металлов на различных минералах в природных обстановках, описана в [Gaskova, Bukaty, 2008]. Сначала рассчитывалась «нулевая модель», затем она верифицировалась на подходящих реферативных экспериментальных данных методом подгонки констант, и лишь потом делались экстраполяции на условия в растворах природных зон окисления изучаемого месторождения. Под «нулевой моделью» мы понимаем результаты расчетов, основанных на константах, найденных с помощью уравнений линейной корреляции между константами сорбции ряда двухвалентных катионов на поверхности глинистых минералов и константами их гидролиза в растворе. Результаты и их обсуждение изложены ниже.

Процесс растворения пирита неизбежно приводит к формированию кислых сульфатных растворов в природных зонах окисления сульфидных руд, отвалах пород и хвостохранилищах. В зависимости от Eh-pH среды он может быть схематизирован в виде следующих реакций, где мелантерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) отражает специфику образования сульфатов двухвалентного железа в умеренно окислительных, богатых серой растворах [Гаськова и др., 2007, 2008]:

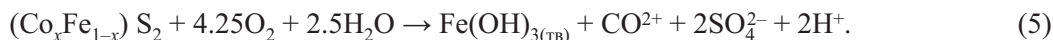


Реакции, подобные (4), могут быть записаны для всех двухвалентных металлов, что и обуславливает образование сложных твердых растворов с общей формулой $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным [Nammastrom et al., 2005], к основным группам солей двухвалентных катионов, образующих выцветы в процессе химического выветривания минералов, относятся: моноклинные сульфаты группы мелантерита ($\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Me = Fe, Co, Cu, Mn, Zn), ромбические сульфаты с этой же формулой, где Me = Mg, Zn; моноклинные сульфаты группы гексагидрита ($\text{MeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Me = Mg, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) и роценита ($\text{MeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Me = Fe, Co, Cd, Mg, Mn, Ni, Zn), а также триклинные сульфаты группы халькантита ($\text{MeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Me = Cu, Fe, Mg, Mn). Исследование минералогии месторождения Летнее позволяет с уверенностью добавить в эту группу моноклинные одноводные сульфаты группы кизерита ($\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), к которым принадлежат описанные нами кобальткизерит, ганнингит и ссомольнокит (см. табл. 4).

На рис. 1 показан ход изменения физико-химических параметров растворов, формирующихся при окислении сфалерит-халькопирит-пиритовых руд. Тренд 1 — модель условий в природной зоне окисления, где совместно с сульфидами присутствует избыток породообразующих минералов, длительное выветривание которых ведет к нейтрализации растворов и образованию вторичных фаз (кварц, гетит, кальцит, глинистые минералы). Поскольку в ассоциации присутствует какое-то количество кальция, то pH растворов остается около 8, в то время как Eh значительно возрастает. В точке Eh = -0.193 В из рудных минералов остается устойчивым только халькозин, а в точке +0.162 В могут быть оксиды меди (куприт — Cu_2O), все остальные металлы и сера переходят в раствор, что и наблюдалось в реальной зоне окисления [Новоселов, Белогуб, 2004]. Соотношения фаз в модели вода—породообразующие минералы—сульфиды были подобраны так, что при их взаимодействии получаются растворы, близко соответствующие рудничным трещинным водам карьера (см. табл. 5). Тренд 2 — модель условий в подотвальных водах (лужи). Кислый pH растворов обусловлен тем, что сульфиды окисляются быстрее, чем растворяются минералы вмещающих пород, нейтрализация запаздывает во времени. Для краткости приведем лишь один наглядный пример из работы [Nesbitt, Jambor, 1998], свидетельствующий, что относительная скорость химического выветривания пяти групп минералов соотносится следующим образом: сульфиды → хлорит, биотит, мусковит, иллит, вермикулит → пироксены, амфиболы → полевые шпаты → кварц = 10:4:2:1:1. Усыхание именно этого типа кислых вод ведет к образованию солей-выцветов сложного состава. Практически горизонтальный тренд 3 отображает изменение Eh-pH в течение лабораторного эксперимента. Несмотря на то, что процесс выщелачивания интенсифицировался повышением температуры и чередованием влажных и сухих циклов, значения Eh свидетельствуют о том, что при комнатной температуре абсолютная нейтральность чистой воды характеризуется значениями Eh и pH, равными +0.4 В и 7 соответственно), что даже по истечении 120 сут в системе сохраняются умеренно восстановительные условия.

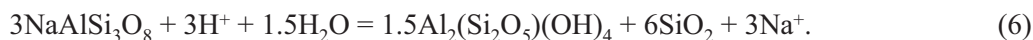
Наиболее интересно для наших целей проследить совместное поведение кобальта и железа, 96 % которого исходно связано с пиритом. На рис. 2 нанесены концентрации рудообразующих металлов в за-

висимости от Eh растворов. Очевидно, что в восстановительных условиях и близнейтральных растворах (левая часть диаграммы) железа в растворе больше, чем кобальта. Далее при появлении оксидов Fe(III) ситуация меняется, обуславливая преимущественное накопление Co в растворе. Схема процесса может быть записана следующим образом:



Подчеркнем, что растворение катъерита—пирита ($\text{CoS}_2\text{-FeS}_2$), согласно данным термодинамических расчетов, предполагает выход кобальта в раствор только после разрушения решетки пирита. То, что кобальт в пирите находится именно в виде компонента стехиометрического твердого раствора, подтверждается работами [Huston et al., 1995; Abraitis et al., 2004; Hammarstrom et al., 2005], в которых ученые исследовали микронзондовым методом концентрации 15 элементов в пиритах из сульфидных месторождений в вулканогенных толщах. Показано, что все они могут быть разделены на три группы: 1) которые присутствуют в пирите преимущественно в виде собственно фазовых включений (Cu, Zn, Pb, Ba, Bi, Ag и Sb), 2) входят в решетку пирита посредством нестехиометрических замещений при минералообразовании (As, Tl, Au и Mo), 3) входят в решетку FeS_2 , обуславливая образование стехиометрических твердых растворов (Co, Ni, Se, Te). Поскольку катъерит гораздо более устойчив, чем пирит и джайпурит (CoS), а кобальт, в отличие от железа, особенно его окисной формы, является слабым гидролизантом и комплексообразователем, то ожидать преимущественное выщелачивание кобальта в раствор по сравнению с Fe^{2+} в восстановительных условиях маловероятно (здесь мы не рассматриваем специальные случаи целевого бактериального выщелачивания и др.).

В результате экспериментального выщелачивания руд формируются растворы, характеризующиеся Eh-pH параметрами, близкими рудничным водам карьера (начало эксперимента, pH = 7.82), а на 120-е сутки — подотвальным лужам с pH около 4 (см. табл. 6). Однако в экспериментальных растворах содержание металлов и сульфатной серы намного ниже, что объясняется лишь разным временем взаимодействия вода—порода. Термодинамическими расчетами подтверждено, что постоянные концентрации Fe в них (~0.02 мг/л) при возрастании SO_4 (до 717.8 мг/л) вызваны протеканием реакции (5), из нее же следует факт накопления кобальта и других металлов в растворе вплоть до 20 сут. В экспериментах на 60-е сутки был зафиксирован отчетливо кислый pH и снижение количества металлов в растворе. Поскольку кислые растворы способствуют гидролизу силикатов с образованием глинистых минералов (это можно записать в виде реакции (6) на примере альбита и каолинита), то вполне вероятно, что процесс сорбции на глинах вносит свой вклад в удаление катионов из водной фазы.

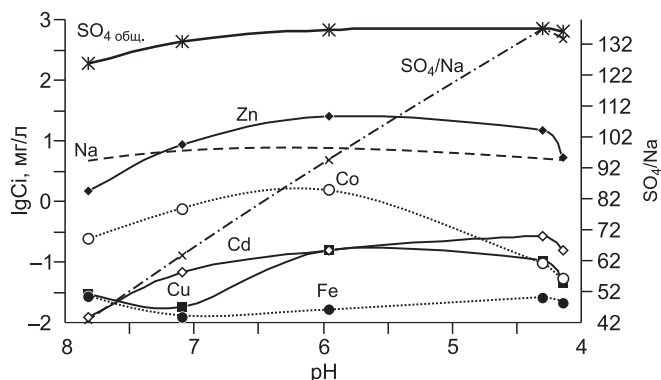


Судя по снижению содержания сульфата, которое тоже имеет место, но только на 120-е сутки, именно в это время начинается интенсивное осаждение обнаруженных после эксперимента бианкита, халькантита и гипса (рис. 3).

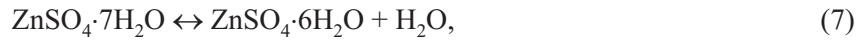
До тех пор, пока элемент проявляет консервативное поведение, т.е. не принимает участия в образовании вторичных фаз, он может служить индикатором скорости растворения/окисления минералов. Из элементов, которые выщелачиваются из алюмосиликатной составляющей образца руды, определялся только Na (см. табл. 6). Именно натрий в силу чрезвычайно высокой растворимости его солей является наиболее консервативным элементом в рассматриваемой системе вода—порода. В то же время SO_4 общ. вплоть до 60 сут, только накапливаясь в растворе, характеризует скорость растворения сульфидов. Величина SO_4/Na в водной фазе системы указана на рис. 3. Относительно высокая скорость растворения сульфидов является причиной резкого роста SO_4/Na в течение эксперимента (альбит отличается замедленной кинетикой процесса, см. выше), что позволяет включить наши данные в общую систему доказательств формирования опережающей волны кислотности в процессе, названном «кислотный рудничный дренаж» [Колонин и др., 1999].

Фазовые равновесия сульфатов интересующих нас металлов (Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Zn) в зависимости от температуры и относительной влажности среды минералообразования показаны

Рис. 3. Изменение концентраций сульфатной серы, Na и тяжелых металлов в процессе выщелачивания руд месторождения Летнее в зависимости от pH растворов, понижающихся в течение экспериментов длительностью 120 сут.



ны на рис. 4, заимствованном из работы [Chou, Seal, 2005]. Относительная влажность (RH, %) рассчитывается следующим образом (на примере сульфатов цинка):

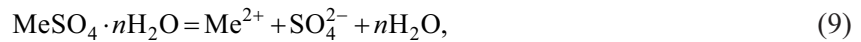


$$\Delta G_{\text{reac}}^0 = -RT \ln K = -RT \ln(f_{\text{H}_2\text{O}}) = -RT \ln[(f_{\text{H}_2\text{O}}^*) \text{RH}/100], \quad (8)$$

где ΔG_{reac}^0 — стандартная свободная энергия Гиббса реакции, K — константа равновесия, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ — фугитивность H_2O в выбранном равновесии, а $f_{\text{H}_2\text{O}}^*$ — фугитивность чистой воды. Например, равновесие бианкит/госларит (7) при 25 °C характеризуется относительной влажностью ~60 %.

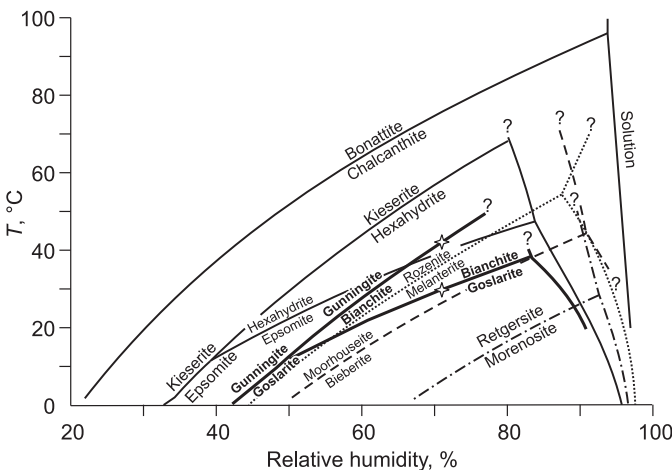
При относительной влажности ~70 % и средней температуре летнего сезона, когда наблюдались выцветы, весьма близки линии полей устойчивости кобальтовых сульфатов биберита-мурхаусита и цинковых госларита-бианкита, располагающиеся в широком поле устойчивости сульфата меди халькантита ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (см. рис. 4). Именно эти минералы и были найдены нами на испарительном барьере луж, на бермах и в дне карьера. В то же время, поднимаясь выше по шкале температур при этой же влажности (температура эксперимента 45 °C), попадаем на линию устойчивости ганнингита-бианкита, которые и были идентифицированы после экспериментов вместе с халькантитом и гипсом.

Данные на рис. 4 позволяют понять приблизительную очередность осаждения сульфатов разных металлов из растворов (в левой части располагаются менее растворимые фазы, а в правой — более растворимые). Для того чтобы охарактеризовать количественно этот процесс, приведем произведения растворимости реакций типа (9) для разных минералов из базы данных Wateq4F [Ball, Nordstrom, 1991]. Мы включили в ряд (10) и плохо растворимые англезит и гипс, чтобы подчеркнуть, что все остальные сульфаты в принципе растворяются легко, именно поэтому они и относятся к выцветам (эфмерам), исчезающим при контакте с водой,



$$\text{PbSO}_4(10^{-7.79}) < \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(10^{-4.58}) < \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(10^{-2.64}) < \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(10^{-2.14}) < \\ < \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(10^{-2.209}) < \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(10^{-1.96}) \approx \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(10^{-1.99}) \approx \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(10^{-2.04}). \quad (10)$$

Конечно, произведения растворимости — это довольно условные величины. Во-первых, они не отражают тот факт, что первым осаждается минерал, по отношению к которому растворы максимально пересыщены (в этом случае входящий в него катион металла уже может быть отнесен к макрокомпонентам). Поэтому судьба микрокомпонента, в нашем случае кобальта, такова, что, находясь сначала в виде примеси в пирите, затем он опять преимущественно переосаждается в виде примеси, но уже в сульфатах. Этим и обусловлено то, что находки собственно кобальтовых сульфатов в мире редки, кобальт гораздо чаще входит в состав сульфатов Cu, Fe, Zn. При обсуждении диаграммы (см. рис. 4) и ряда сравнительных произведений растворимости (10) становится ясно, почему при окислении халькозиновых руд в месторождении Летнее так многочисленны находки халькантита ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), формирующего крупные кристаллы, содержащие до 0.87 мас.% кобальта. Также представительны корки, состоящие из смеси сульфатов Na, Zn и Mg, иногда Cu: бледита, госларита, халькантита, образующиеся в другом типе подотвальных луж и включающих от 0.13 до 0.32 мас.% Co (см. табл. 3). Еще раз подчеркнем, что обсуждаемые минералы зон гипергенеза и техногенеза высокорстворимы и в случае паводковых смылов будут



провоцировать стоки, загрязняющие поверхностные и грунтовые воды прилегающих территорий.

Рис. 4. Фазовые равновесия сульфатных минералов в зависимости от температуры и относительной влажности (relative humidity), по данным работы [Chou, Seal, 2005].

Границы для систем: $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ показаны пунктирными линиями, $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (бонатит, халькантит) и $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (эпсомит, гексагидрит, кизерит) — тонкими сплошными, $\text{CoSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ — штриховыми, $\text{NiSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ — штрихпунктирными, для $\text{ZnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ границы устойчивости фаз нанесены толстыми сплошными линиями. Звездочками отмечено изменение состава наблюдаемых нами ассоциаций при повышении температуры.

Во-вторых, из формы записи реакции (9) формально не следует, что в сульфатных растворах металлы образуют комплексы MeSO_4^0 и $\text{Me}(\text{SO}_4)^{2-}$, за счет которых растворимость минералов значительно повышается относительно произведения растворимости. Например, в равновесии с мурхауситом ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) только 21 % кобальта находится в виде аквагидратированного катиона Co^{2+} , а 79 % в виде CoSO_4^0 (расчет по программе HCh с учетом процессов комплексообразования и гидролиза катионов в растворе). В свою очередь, отсюда следуют также два важных вывода: 1) известно, что токсичность аквагидратированного катиона выше, чем его закомплексованных форм, это нужно учитывать при сравнении с ПДК; 2) образование комплексов металлов в растворе значительно снижает их способность к сорбции твердыми фазами, которую схематически можно записать с помощью реакций:



где обозначения X-Na и >SOH относятся к ионообменной позиции или поверхностной группе минерала соответственно. Последнее может накладывать значительные ограничения при оценке эффективности природоохранных мероприятий (создании сорбционных геохимических барьеров).

Основываясь на данных опубликованных в последнее время работ [Bradbury, Baeyens, 2005; Chen, Lu, 2008; Bhattacharyya, Gupta, 2008; Gaskova, Bukaty, 2008], поведение кобальта в сорбционном процессе в целом можно охарактеризовать следующим образом.

1. В растворе суспензии глинистых минералов (2 г/л монтмориллонита/каолинита) при исходной концентрации Co 50 мг/л (близко к подотвальной луже, см. табл. 5) в интервале pH = 1—8 количество сорбированного катиона на грамм массы возрастает от 3 до 7 мг/г на каолините и от 13 до 18 мг/г на монтмориллоните. Значительная часть металлов была удалена за первые 40 мин, полное равновесие достигается приблизительно за 240 мин. При увеличении количества глины в суспензии до 6 г/л при pH = 5.8 количество сорбированного Co в процентном отношении возрастает с 21 до 38 % на каолините и с 63 до 79 % на монтмориллоните. Следовательно, оба минерала с успехом могут быть использованы для очистки вод, загрязненных Co(II) и Ni(II) в концентрациях, не достаточных для осаждения собственных фаз, но превышающих ПДК.

2. До pH = 6 сорбция кобальта остается практически постоянной, в интервале pH = 6—9 происходит ее резкое повышение, вплоть до 100 %. Такое поведение характерно для гидролизующихся ионов переходных металлов, образующих заряженные комплексы на поверхности. Следовательно, адсорбция является главным механизмом удаления кобальта из раствора (12). Это с очевидностью доказывают также данные по отсутствию влияния ионной силы на коэффициент распределения Co между твердой фазой и раствором.

3. Сравнительное поведение кобальта в ряду близких по свойствам катионов может быть ранжировано следующим образом (по склонности к гидролизу и перераспределению в твердую фазу): $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} \approx \text{Co}$.

Модельное описание экспериментальных данных [Missana, Garcia-Gutierrez, 2007], сделанное с помощью расчетов по программе HCh, показано на рис. 5. Расхождения наиболее существенны в самых кислых растворах при pH = 3, но общий ход изменения наклона кривых (см. рис. 5, а, б) еще раз под-

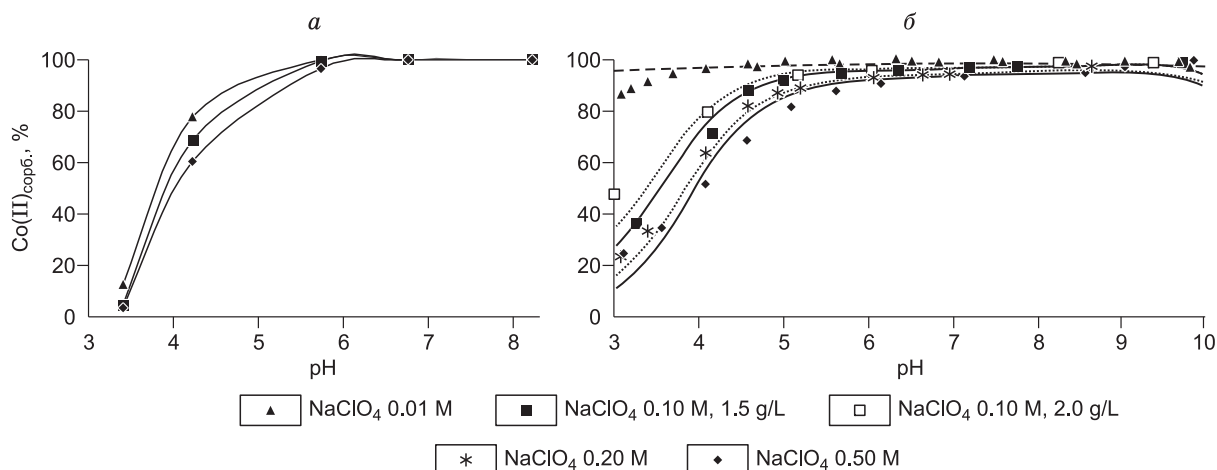


Рис. 5. Количество кобальта, сорбированного на поверхности бентонитовой глины (1 г/л), в зависимости от pH при разных ионных силах раствора (0.01, 0.1 и 0.5 моль/л NaClO_4) по расчетным (а) и экспериментальным данным из работы [Missana, Garcia-Gutierrez, 2007] (б).

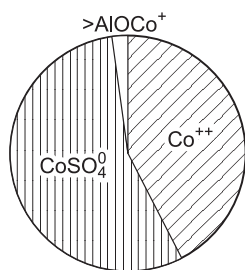


Рис. 6. Долевое распределение форм нахождения Co(II) между раствором и твердой фазой (т/ж = 1 г/л, состав подотвальных вод см. табл. 5).

>AlOCo⁺ обозначает комплекс кобальта на поверхности глин, образованный по механизму адсорбции, заштрихованные секторы — доля кобальта в растворенной форме.

тверждает интенсивную адсорбцию Co только при повышении pH растворов и малое влияние на этот процесс ионной силы электролита. Именно сорбционный механизм объясняет обогащение кобальтом глинистых гипергенно-измененных околорудных метасоматитов, нейтрализация вод в которых происходила за счет ощелачивающего действия содержащегося в породах кальцита.

В качестве примера использования принятых констант сорбции для расчета равновесия в системе подотвальные воды—глинистые минералы (см. табл. 5) построен рис. 6. В случае кислых вод (pH = 4,47) только около 2 % кобальта может осадиться на 1 г/л глины (43 и 55 % составят аквакомплексованный ион и сульфатный комплекс). Самым уязвимым местом в таких моделях (неопределенным параметром) по отношению к природно-техногенным ситуациям является количество твердой фазы (сорбента), вступающей во взаимодействие с раствором. Поэтому дальнейшее обсуждение в настоящий момент мы считаем преждевременным.

ВЫВОДЫ

Промышленные типы руд медно-колчеданного месторождения Летнее (Южный Урал) характеризуются повышенными содержаниями кобальта, составляющими в среднем 0.1 %. Примесь кобальта обнаружена практически во всех сульфидах, но 96% его связано с пиритом. Собственные минералы кобальта в рудах редки (единичные находки кобальтина), в природной зоне окисления они не выявлены. Обогащение кобальтом характерно для глинистых продуктов гипергенного изменения околорудных метасоматитов.

Техногенное окисление наиболее интенсивно развивалось в рудах халькозинового типа, т.е. уже природно-окисленных в естественных условиях. Водные сульфаты сложного состава, включающие целый ряд токсичных тяжелых металлов, в том числе редкие сульфаты кобальта (кобальткизерит, мурхаусит и биберит), обнаружены на дне карьера, на рудном складе и на испарительном барьере луж. По сути, все минеральные фазы — это твердые растворы с общей формулой MeSO₄·nH₂O (Me = Cu, Zn, Co, Mg, Fe), реже Me⁺Me²⁺(SO₄)₂·4H₂O (Me⁺ = Na, Me²⁺ = Zn, Mg, Cu, Co). Трещинные рудничные и подотвальные воды месторождения обогащены кобальтом до 53 г/л.

Кислый pH подотвальных вод и ощутимое повышение кислотности растворов до pH = 4.14 при экспериментальном выщелачивании руд свидетельствуют о возможности формирования при отработке месторождения Летнее кислотного рудничного дренажа, отрицательные последствия которого связаны с выносом в окружающую среду тяжелых металлов и анионов.

Экспериментальное определение динамики выщелачивания сульфидных руд в течение 120 сут позволило с помощью изменения соотношения SO₄/Na в растворе охарактеризовать скорости процесса окисления сульфидов и растворения порообразующих минералов. Незначительное изменение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) свидетельствует о том, что равновесие в исходной системе не достигается до конца эксперимента, возможно, благодаря начинающемуся процессу образования вторичных минералов. Высказанное предположение соответствует общим принципам самоорганизации геологических систем [Геологическая эволюция..., 2007], постулирующим невозможность достижения равновесия со многими минералами породы в открытых системах. Существует вероятность, что в нашем случае при увеличении длительности эксперимента установится длительное стационарное состояние вода—вторичные минералы.

Анализ опубликованных в литературе диаграмм устойчивости водных сульфатов Cu, Mg, Zn, Co и Ni и их сравнение с минералогическими находками в техногенной зоне окисления месторождения Летнее позволили объяснить очередность осаждения минералов из сульфатных растворов в процессе концентрирования за счет испарения. Высокая растворимость сульфатов этих элементов обуславливает значительные содержания токсичных металлов, которые неизбежно останутся в равновесном с ними растворе, что требует дополнительных мер по очистке стоков (например, создание сорбционных геохимических барьеров).

Физико-химические расчеты устойчивости минеральных парагенезисов и отдельных минералов основаны на использовании свободных энергий образования Гиббса индивидуальных фаз (за исключением твердого раствора пирит-каттерит (FeS₂-CoS₂)). Это обусловлено большими расхождениями в справочной литературе в значениях потенциалов Гиббса для конечных членов рядов водных сульфатов,

поэтому прежде чем переходить к моделированию образования и растворения твердых растворов, необходимо провести тщательное их согласование.

Тем не менее использованные методические приемы позволили провести модельные расчеты и проследить путь эволюции состава растворов от восстановительных, близнейтральных (начало процесса) до кислых, окислительных (в равновесии с атмосферой), сравнить эти составы с двумя типами вод природной зоны окисления и показать соответствие последних двум этапам окислительного выщелачивания рудно-породной матрицы.

Приведены предварительные соображения о закономерностях поведения кобальта, которые должны наблюдаться при сорбции его на поверхности твердых фаз. Отсутствие необходимых данных о количественных взаимоотношениях сорбат—сорбент в природных условиях отодвигает детальное рассмотрение этого процесса до проведения соответствующих экспериментов (ступенчатое выщелачивание, определение количества «подвижных» форм железа в осадках и т.д.).

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта «Геохимия окружающей среды горно-промышленных ландшафтов Сибири и Урала» и РФФИ (гранты № 06-05-64528, 07-05-00824), Министерства образования РФ (РНП 2.1.1.1840). Д.В. Макаров признателен за финансовую поддержку исследований «Фонду содействия отечественной науке» и гранту Президента РФ «Научная школа академика В.А. Чантурия» НШ 2098.2008.5.

ЛИТЕРАТУРА

Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Новоселов К.А. Кобальт на Летнем медно-колчеданном месторождении (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2004. Достижения на рубеже веков. Т. 1. Миасс, ИМин УрО РАН, 2004, с. 268—273.

Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Мороз Т.Н., Новоселов К.А. Сульфаты кобальта из медно-колчеданного месторождения Летнее (Южный Урал) // Записки РМО, 2005, № 3, с. 94—100.

Вигдергауз В.Е., Макаров Д.В., Зоренко И.В., Белогуб Е.В., Маляренко М.Н., Шрадер Э.А., Кузнецова И.Н. Влияние структурных особенностей медно-цинковых руд Урала на их окисление и изменение технологических свойств // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2008, № 4, с. 101—110.

Гаськова О.Л., Букаты М.Б. Термодинамическое моделирование равновесий на межфазовой границе минерал/раствор методом минимизации свободной энергии Гиббса // Геоэкология, 2008, № 3, с. 261—268.

Гаськова О.Л., Бортникова С.Б., Широносова Г.П. Процессы химического выветривания сульфидсодержащих хвостохранилищ: моделирование состава дренажных вод и вторичных фаз // Химия в интересах устойчивого развития, 2007, т. 15, № 3, с. 333—346.

Гаськова О.Л., Широносова Г.П., Бортникова С.Б. Термодинамическая оценка области устойчивости сульфоарсената железа буковскиита // Геохимия, 2008, № 1, с. 92—99.

Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода—порода: в 5 томах. Т. 2. Система вода—порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, Ю.Г. Копылова, О.Е. Лепокурова. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2007, 389 с.

Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск, Изд-во Урал. ун-та, 1991, 256 с.

Зайков В.В., Масленников В.В., Зайкова Е.В., Херрингтон Р. Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс, ИМин УрО РАН, 2001, 315 с.

Колонин Г.Р., Гаськова О.Л., Моргунов К.Г. Физико-химическая модель формирования составов поверхностных вод при окислительном выщелачивании вещества сульфидсодержащих техногенных отвалов // Геохимия, 1999, № 2, с. 181—191.

Макаров Д.В., Белогуб Е.В., Маляренко М.Н., Зоренко И.В., Нестерова А.А., Васильева Т.Н. Влияние структурно-текстурных особенностей некоторых сульфидных руд Урала на скорость окисления и изменения их технологических свойств // Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения). Апатиты, КНЦ РАН, 2007, т. 1, с. 215—219.

Мелекесцева И.Ю. Гетерогенные кобальт-медно-колчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М., Наука, 2007, 245 с.

Новоселов К.А., Белогуб Е.В. Зона окисления Летнего медно-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2001. Миасс, Геотур, 2001, с. 156—162.

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия, 1999, № 6, с. 646—652.

Щербакова Е.П., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Звонарева Г.К. Цинк и кобальт в техногенных сульфатах колчеданного месторождения Летнее (Южный Урал) // Минералогия техногенеза. Миасс, ИМин УрО РАН, 2004, с. 230—234.

Экология и охрана природы при открытых горных работах / П.И. Томаков, В.С. Коваленко, А.М. Михайлов, А.Т. Калашников. М., Изд-во Моск. ун-та, 1994, 417 с.

Яковлева В.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А. Самородная медь в зоне гипергенеза Летнего медно-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2002. Миасс, ИМин УрО РАН, 2002, с. 228—232.

Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток, Дальнаука, 2000, 331 с.

Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Минералогия окисленных руд: справочное пособие. М., Недра, 1987, 198 с.

Abraitis P.K., Pattrick R.A.D., Vaughan D.J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review // Int. J. Miner. Process., 2004, v. 74 p. 41—59.

Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for Wateq4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. Menlo Park, California: U.S. Geological Survey, USA, 1991, 189 p.

Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium // Appl. Clay Sci., 2008, v. 41, p. 1—9.

Bradbury M.H., Baeyens B. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides // Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, v. 69, № 4, p. 875—892.

Chen L., Lu S. Sorption and desorption of radiocobalt on montmorillonite — effects of pH, ionic strength and fulvic acid // Appl. Rad. Isot., 2008, v. 66, p. 288—294.

Chou I-M., Seal II R.R. Determination of goslarite—bianchite equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 MPa // Chem. Geol., 2005, v. 215, p. 517—523.

Gaskova O.L., Bukaty M.B. Sorption of different cations onto clay minerals: modelling approach with ion exchange and surface complexation // Phys. Chem. Earth, 2008, v. 33, Part A/B/C, Iss. 14—16, p. 1050—1055.

Gaskova O.L., Bessonova E.P., Bortnikova S.B. Leaching experiments on trace element release from the arsenic-bearing tailings of Khovu-Aksy (Tuva Republic, Russia) // Appl. Geochem., 2003, v. 18, p. 1361—1371.

Hammarstrom J.M., Seal II R.R., Meier A.L., Kornfeld J.M. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments // Chem. Geol., 2005, v. 215, p. 407—431.

Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F., Cooke D.R., Both R.A. Trace elements in sulfide minerals from Eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Part 1. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite and sphalerite // Econ. Geol., 1995, v. 90, p. 1167—1196.

Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation // Rev. Miner. Geochem., 2000, v. 40, p. 303—350.

Missana T., Garcia-Gutierrez M. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite // Phys. Chem. Earth, 2007, v. 32, p. 559—567.

Nesbitt H.W., Jambor J.L. Role of mafic minerals in neutralizing ARD, demonstrated using a chemical weathering methodology // Modern approaches to ore and environmental mineralogy / Eds. L.J. Cabri, D.J. Vaughan. Short Course Series, 1998, v. 27, ch. 13, p. 403—421.

*Рекомендована к печати 1 апреля 2009 г.
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию 23 октября 2008 г.,
после доработки — 19 марта 2009 г.*