ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИПЕРГЕННЫХ СУЛЬФАТОВ В КАРЬЕРЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Русаль О.С.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, sergutskaia@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Приводятся результаты моделирования процессов гипергенного сульфатообразования в карьере Шерловогорского месторождения в диапазоне температур 0–45 °С. Установлено разнообразие сульфатов, очередность их появления и поля устойчивости.

1. ВВЕДЕНИЕ

Шерловогорское олово-полиметаллическое месторождение разрабатывалось с 1936 по 1993 год. Итогом деятельности одноименного ГОКа стали оловорудный карьер с техногенным озером, образовавшийся в результате затопления карьера, хвостохранилище, сеть отвалов и складов вскрышных пород и некондиционных руд. Основные рудные минералы месторождения представлены касситеритом, сфалеритом, галенитом, пиритом, пирротинном, халькопиритом, арсенопиритом; нерудные – кварцем, хлоритом, турмалином, полевыми шпатами, кальцитом, флюоритом и др. [1].

Гипергенные геохимические процессы в карьере Шерловогорского месторождения развиваются достаточно быстро и охватывают значительную часть территории. Процесс окисления руд и вмещающих пород приводит к появлению большого числа разнообразных минералов групп сульфатов, карбонатов, оксидов, гидроксидов и др. Сульфаты представлены растворимыми и нерастворимыми формами. Растворимые в основном представлены кристаллогидратами с формулой $Me^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$. Целью работы является установление минералов, образующиеся на испарительном геохимическом барьере в температурном диапазоне 0–45 °С, условия их образования и стадийность.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования выступают гипергенные минералы класса сульфатов, образующиеся на испарительном геохимическом барьере в карьере Шерловогорского месторождения.

Физико-химическое моделирование процессов образования сульфатов проводилось с помощью программного комплекса «Селектор» [2]. Расчет проводился для системы 24 независимых компонентов: Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Ca, S, Si, Al, Pb, C,

Cl, F, As, N, P, Sn, K, Na, H, O, e. Учитывалось 323 зависимых компонента, в том числе

147 компонента водного раствора, 19 газов и 157 твердых фаз.

Использованы термодинамические базы данных для водных, газовых компонентов и для твердых фаз. Список твердых фаз дополнен согласованными значениями изобарно-изотермического потенциала некоторых возможных минералов сульфатов с кристаллизационной водой, их энтальпией образования из элементов и энтропией в стандартном состоянии (298.15 К; 1 бар).

Модель однорезервуарная, открытая по отношению к атмосфере. Расчет химического равновесного состава проводился при температурах от 0 до +45 °С и давлении 1 атм. Рассматриваются процессы, происходящие на испарительном барьере в карьере месторождения на контакте порода-поверхностные воды в соотношении 10:1, состав атмосферы С – 0,0104977, N – 54,65, O – 14,61099. Минимальное значение выводимого зависимого компонента 10^{-8} . Для расчета использовалось среднее значение состава руд и вмещающих пород, отобранных в карьере месторождения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделируемая система имитирует процесс испарения воды на испарительном геохимическом барьере. В рассматриваемой модели уделяется внимание минералам магния, меди, цинка. При 0 °С первыми в системе появляются сульфаты цинка, меди, магния, кобальта, натрия, свинца, кальция, а также кварц, гематит, алунит. Среди сульфатов магния в модели присутствуют меридианит $MgSO_4 \cdot 11H_2O$, эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, пентагидрит $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, кизерит $MgSO_4 \cdot 1H_2O$, а также магнийсодержащий минерал группы галотрихита – пиккеренгит $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$, причем эпсомит появляется при температуре 10 °С, а при 40 °С и пентагидрит, кизерит присутствует в ассоциации с пиккеренгитом, что и наблюдалось при

натурных исследованиях. Меридианит устойчив при низких температурах воздуха. Минералы цинка представлены госларитом $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, бианкитом $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ганнингитом $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и безводным сульфатом цинка ZnSO_4 . Сульфаты меди: халькантитом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, боннатитом $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пуатвенитом $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и безводным сульфатом меди CuSO_4 .

Изменение концентрации сульфатов в зависимости от температуры и количества воды наглядно представлено на рисунках 1-3. Зависимости для сульфатов меди построены при концентрации воды 0,5 моль, это концентрация при которой в системе присутствуют все 4 сульфата. Для халькантита и боннатита схожи кривые изменения концентрации от температуры. Причем при уменьшении 3-водного сульфата одновременно пропорционально идет увеличение 1-водного (пуатвенита) (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость изменения концентрации сульфатов меди от температуры (0,5 моль воды)

Сульфаты магния представлены на 2 графиках, так как поля устойчивости этих минералов разные, при 5 молях воды в системе отсутствует кизерит, а при 0,5 молях меридианит и эпсомит. Одновременно при уменьшении концентрации меридианита растет концентрация пиккеренита, который в свою очередь уменьшается при определенном количестве молей воды дает начало появлению и росту эпсомиту, а эпсомит пентагидриту (рис. 2а). Пентагидрит в свою очередь переходит в кизерит, при этом

пиккеренит в системе остается, хотя концентрация его уменьшается (рис. 2б).

График для сульфатов цинка разделен для наглядности изменения концентрации безводного сульфата (рис. 3 а, б).

Рис. 2. Зависимость изменения концентрации сульфатов магния от температуры (а – 5 моль воды, б – 0,5 моль воды)

Вообще, присутствие всех 4 сульфатов возможно во всем диапазоне температур и практически при любой концентрации воды от 55 до 0,5 моль, исключение составляет температура 0 °C, при которой ZnSO_4 появляется при концентраций воды 0,5 моль, что вполне объяснимо.

Рассмотрение моделируемой системы в диапазоне температур 0-45 °C дает возможность построения рядов сульфатов по стадийности их

образования в зависимости от концентрации воды от 55 до 0,51 моли. Большое разнообразие рядов отмечается для сульфатов магния, поля устойчивости меридианита, эпсомита и пентагидрита ограничены температурой.

Рис. 3. Зависимость изменения концентрации сульфатов цинка от температуры (а – 5 моль воды, б- 0,5 моль воды)

Ряды сульфатов

0-10 °C

10 °C

15 °C

20-35 °C

40 °C

45 °C

0 °C

5 °C

10-15 °C

20 °C

25-45 °C

0-45 °C

Несмотря на большое разнообразие сульфатов, образующихся на геохимическом барьере в растворе сохраняется повышенная концентрация цинка, меди, магния и других металлов. Это объясняется нахождением природно-техногенной системы в кульминационной стадии процесса окисления, которая характеризуется наличием большого количества водорас-

творимых сульфатов металлов, сульфиды которых менее устойчивы в окислительных условиях, в первую очередь сфалерит, халькопирит и галенит [4]. Согласно Зверевой В.П. [5] окисление сфалерита приводит к образованию высококонцентрированных растворов, но из них не происходит кристаллизации техногенных минералов, а цинк и сера полностью переходит в раствор. В растворе при малом количестве молей воды содержание цинка, меди и магния и серы достаточно высокое в пределах $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-3}$, pH колеблется в пределах 0,48–1,64, Eh = 1,13–1,22.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химическое моделирование дает возможность рассмотреть процесс образования гипергенных сульфатов, их количество и стадийность появления. Первыми в системе появляются сульфаты магния, цинка и меди. Сульфаты магния неустойчивы во всем диапазоне температур, среди них выделяются низкотемпературные – меридианит и высокотемпературные – пентагидрит. Кизерит присутствует в системе в ассоциации с пиккеренгитом. Сульфаты цинка и меди стабильны во всем диапазоне температур, лишь безводные их члены при низких температурах появляются в системе при малом количестве молей воды. Растворы высоко-

коминерализованные, даже при малом количестве молей воды в модели в растворе присутствует большое количество металлов и серы, которые определяют низкие значения pH и высокую реакционную активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минералогический альманах: Шерловая Гора. – 2014. – Т. 19. – Вып. 2. – С. 94–137.
2. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
3. Сергутская О.С. Прогноз образования сульфатов магния в карьере Шерловогорского месторождения Забайкальского края // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. – № 2 (43). – 2013. – С. 67–71.
4. Русаль О.С. Гипергенные сульфаты группы роценита Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения Забайкальского края // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 400. – С. 414–419.
5. Зверева В.П., Ястремская Е.А., Лысенко А.И. оценка влияния рудничных вод полиметаллических и касситерит-сульфидных месторождений Дальнегорского района на гидросферу методом физико-химического моделирования // Экологическая химия. – 2014. – 23(3). – С. 159–166.

PHYSICOCHEMICAL MODELING OF HYPERGENE SULFATE FORMATION PROCESSES IN THE CAREER OF THE SHERLOVOGORSK DEPOSIT

Rusal Olga S.

Institute of natural resources, ecology and cryology of the SB of the RAS, Chita, Russia, sergutsкая@mail.ru

ABSTRACT: the article present modeling results of processes of hypergene sulfate formation from career of the Sherlovogorsk deposit in the temperature range of 0–45 °C. Set a variety of sulfates, the order of their appearance and the field of sustainability.