Оценка факторов механизма формирования дренажных вод различных технологических типов руд месторождений медистых песчаников термодинамическим моделированием системы «вода – порода – газ»

Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,

E-mail: wri-lab@geokhi.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены физико-химические условия формирования химического состава вод, дренирующих породы и руды месторождения медистых песчаников, с выделением главных факторов их закисления. Термодинамическое моделирование системы «вода-порода-газ» показало, что процентное содержание пирита в «промываемой» породе является ключевым аспектом в формировании агрессивной среды раствора при значении $>1\%$. Процессы окисления за счет атмосферного кислорода начинают существенно сказываться при парциальной летучести $I_{gf} O_2 > -20$. Относительная скорость фильтрации, отождествляемая отношением реагирующих масс породы (R) и воды (W), приводит к процессу снижения величины pH уже при значении $R/W > 0.1$.

Estimation of factors of the mechanism of formation of drainage waters of various technological types of ores of copper Sandstone deposits by thermodynamic modeling of the "water-rock-gas" system

Limantseva O. A., Ryzhenko B. N.

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow,

Russia, E-mail: wri-lab@geokhi.ru

SUMMARY: In the paper the physical and chemical conditions are considered for the formation of the chemical composition of waters draining rocks and ores of the copper sandstone deposit, with more attention to the main factors of their acidification. Thermodynamic simulation of water-rock-gas system shows that pyrite percentage is key factor for aggressive medium formation at pyrite content more than 1% and $I_{gf} O_2 > -20$. Relative water filtration speed expressed by mass of rock (R) to mass of Water (W) decreases aqueous pH at $R/W > 0.1$.

ВВЕДЕНИЕ

Группа стратиформных медистых песчаников и сланцев является одной из главнейших типов промышленных месторождений меди. На их долю приходится до 20% всех мировых запасов меди после медно-порфирового типа (до 60%) [10]. К их генетическим особенностям относится наличие минеральной зональности, выраженной в смене сульфидов снизу-вверх по разрезу: халькозин–борнит–халькопирит–пирит, а также разделение по технологическому типу на окисленные, смешанные и сульфидные. То есть, при отработке таких месторождений формируются дренажные воды, которые по своей сути имеют различную степень токсичности. Настоящая работа посвящена оценке этой разницы, с одной стороны, и, с другой, необходимости учета этих различий при осуществлении прогнозных оценок экологического состояния в целом для месторождения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Геохимическая оценка экологического состояния территории, планируемой под разработку любого месторождения заключается в оценке возможности формирования и состава дренажных вод не только при разработке, но и после окончания добычных работ на срок в десятки лет. Для этих целей вполне приемлем метод термодинамического моделирования, который позволяет прогнозировать присутствие гипергенных минералов, составляющих основу рудовмещающих и собственно рудных толщ месторождения [2] и оценивать агрессивность водных растворов, контактирующих с этими минералами.

Основным минералом, определяющим условия формирования кислотного потенциала при фильтрации воды через породы, является пирит и другие сульфиды. Традиционно процесс окисления пирита (основного сульфида руд и пород) описывается суммарным уравнением [11]:

согласно которому, продуктами окисления являются осадок гидроокиси железа и серная кислота. О сложном механизме реакции (1) свидетельствуют исследования кинетики и участия в нем нескольких видов бактерий. При 25°C формальная константа скорости реакции окисления пирита зависит от концентрации растворенного кислорода и pH раствора [12]:

$$r = 10^{-8.19} m_{\text{O}_2(\text{aq})}^{0.5} m_{\text{H}^+}^{-0.11} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}).$$

В породе может быть несколько сульфидов, тогда уравнение их окисления в общем виде можно записать как:

сульфид металла+воздух+вода → мобилизованный металл+соли+кислотность (2)

Поскольку пирит не является распространенным минералом вмещающих руды пород, то кислотообразующий потенциал отвальных пород низок. Однако, присутствие в породах сульфидов (0.п %) все же свидетельствует о наличии потенциала выщелачивания металлов, как в ходе разработки месторождения, так и после прекращения добычи. Последнее очень важно при продолжительных (десятки лет) и больших масштабах горных работ.

Предлагаемое моделирование кислотного дренажа сводится к компьютерному расчету равновесного состояния смеси порций породы (R) известного химического (минерального) состава и воды (W). Отметим, что отношение масс реагирующих породы и воды (R/W) описывает связь между минерализацией водного раствора и характером водообмена.

Сравнением состава модельного раствора и минерализации реальных вод (от горных ручьев до глубинных вод) удалось [6] составить ориентировочную зависимость между R/W, минерализацией воды и водообменом: R/W=0.001-0.01 (горные ручьи), R/W=0.01-0.1 (ручьи, реки), R/W=0.1-1 (реки, поверхностные воды), R/W=1-10 (подземные воды), R/W>10 (пассивный водообмен), R/W=100 (застойный водообмен).

Термодинамическое (равновесное) компьютерное моделирование состава дренажных вод опирается на выводы фундаментальной гидрогеохимии [4]. Формирование химического состава природных вод в земной коре определяется гидрогеологическими ситуациями, в которых проявляются сложившиеся физико-химические характеристики изучаемого объекта: (а) количественные отношения между массами взаимодействующих пород и вод (R/W), (б) химический (особенно по летучим

элементам Cl, F, S, C) и минеральный состав пород, с которыми взаимодействует вода, (в) термодинамическая открытость (закрытость) гидрогеохимической системы по CO₂ и O₂, другим газам, (г) температура-давление существования рассматриваемой системы «вода-порода-газы-органическое вещество». Петрохимический тип породы влияет на состав водной фазы через скорость растворения минералов породы, особенно минералов-носителей летучих [1]. В реальных гидрогеохимических системах R/W отношения являются функцией пористости пород, скорости движения подземных вод и, в целом, интенсивности и времени водообмена.

Для моделирования был использован программный комплекс HCh, разработанный Ю.В.Шваровым (кафедра геохимии МГУ им.М.В.Ломоносова) [9], позволяющий оценить равновесное состояние системы «вода-порода-газы» (pH, Eh, концентрации и формы существования компонентов в водном растворе, минеральные ассоциации) при заданных температуре, давлении, балансе масс инертных и летучести (парциальном давлении) вполне подвижных компонентов. Такие оценки, не принимающие во внимание кинетику химических реакций, справедливы для систем, в которых параметры существования и баланс масс неизменны на момент рассмотрения, что соответствует условиям post-mining периода месторождений.

ОБОСНОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Макрокомпонентный состав (породообразующие элементы) основных литологических типов пород месторождения медистых песчаников (SiO₂, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, FeO, Al₂O₃, TiO₂, CO₂, а также Cu и S) был заимствован из работы [8]. В приведенных анализах сумма окислов на 1-4% меньше 100%, поэтому поправка осуществлялась по кремнезему. Для каждого литологического типа пород был выполнен пересчет из содержания серы на количество пирита: кварцитовидные песчаники (1%), известковистые песчаники (1.8%) и аргиллиты-алевролиты-алевропесчаники (2.3%).

Содержания микроэлементов в рудах и минеральных типах брались из работы [7] как среднее (исходная руда/борнит-халькозиновые руды/пирит-халькопиритовые руды) (г/т): Со

7/4/30, Ni 6/13/31, As -/40/50, Se -/5,3/14,3, Mo 15/32/120, Cd -/6/4, Pb 60/80/40. Эти микрокомпоненты породы вводились в состав в форме сульфидных и/или окисных минералов согласно их преобладающим минеральным формам: сульфиды Cu, Fe, Co, Ni, Zn, As, Mo, Cd, Hg, Pb и оксиды Mn, Cr, Sr, Ba.

Было сформировано три модельных блока, отвечающих трем основным литологическим типам пород: окварцованные песчаники, карбонизированные песчаники и аргиллиты.

Моделирование образования дренажного водного раствора было выполнено с породами состава, указанного в работе [8], и водой состава H_2O (без примесей), ввиду незначительности массы вещества, растворенного в дождевой воде. Отметим, что влияние одной порции воды на состав дренажных вод существенно только при низких R/W (горные ручьи). Однако, при фильтрации водного раствора с поверхности вглубь блока горной породы будет происходить возрастание его минерализации. Результаты моделирования предусматривали насыщение воды атмосферной углекислотой (парциальная летучесть CO_2 в модели менялась от 0.0002 до 0.001 бар).

Главный фактор, определяющий возникновение и состав дренажных вод, – содержание сульфидов в минеральном составе горной породы. Для выявления влияния главного фактора возникновения кислотного дренажного раствора, при моделировании варьировалось содержание пирита (%): 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0, в рамках диапазона значений (0.03-1.2%), установленных в образцах изучаемых пород.

Для оценки влияния атмосферного кислорода изменялась летучесть кислорода: от $Igf O_2 = -70$ до $Igf O_2 = -10$ с шагом 10 порядков, имитируя степень раздробленности породы и, следовательно, доступности атмосферного кислорода. Из измерений Eh-pH состояния природных вод летучесть кислорода 10^{-10} бар близка к реальной для поверхности [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Параметры моделирования для каждого литологического типа пород приняты следующие: температура системы вода-порода-газы $5^\circ C$, отношение реагирующих породы и воды изменялось в диапазоне $R/W = 0.0001-100$, при минимальной ($Igf O_2 = -70$) и максимальной ($Igf O_2 = -10$) летучести O_2 и четырех содержаниях пи-

рита в породе: 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0%. Все расчеты выполнены для $5^\circ C$ и давлении насыщенного пара воды при этой температуре. Дополнительно были рассчитаны составы дренажных вод для «наихудших условий»: $Igf O_2 = -10$ (когда происходит активация окислительных процессов) и содержаниях пирита 1.0, 1.2, 1.5 и 2%.

Анализ изменения гидрохимического типа дренажного раствора с изменением R/W для трех типов пород показал, что в окварцованных песчаниках и карбонизированными песчаниками макрокомпонентный состав изменяется схожим образом при различном содержании пирита в них: преобразуясь из $HCO_3-SO_4-Mg-Ca$ типа (в диапазоне $R/W 0.0001 \div 0.1$) в HCO_3-Na тип (в диапазоне $R/W 0.1 \div 100$). В случае с алевритовыми породами, состав раствора сменялся с $SO_4-HCO_3-Mg-Na$ на SO_4-Mg . Границей смены гидрохимического типа также является значение $R/W = 0.1$.

На рис. 1 показано изменение кислотно-щелочных условий в зависимости от содержания пирита в породе на фоне изменения водообмена.

Рис. 1. Зависимость pH водного раствора от процентного содержания пирита в породе (окварцованные песчаники) на фоне R/W при $Igf O_2 = -70$

Зависимость pH от величины R/W повторяется для всех литологических типов пород и может быть описана следующей последовательностью: кислотность увеличивается с ростом R/W, оставаясь слабо щелочной, проходит через максимум и снижается до слабо и умеренно кислой. Чем больше содержание пирита, тем резче проявляется максимум. Следует отметить, что закисление моделируемого раствора происходит в любом типе пород с содержанием пирита более 1% (при летучести кислорода более $Igf O_2 = -20$).

Рост содержания пиритной серы в породе и возрастание R/W (снижение водообмена) приводят к повышению минерализации и снижению pH [5].

Проецируя результаты моделирования на фактор открытости системы вода-порода к газам атмосферы можно отметить, что величина рН и содержание сульфатной серы в составе дренажного раствора зависит от степени открытости породы к атмосфере, выражаемой в парциальной летучести O_2 , принятой при моделировании. Эффект проявляется существенно при $I_{gf} O_2 > -20$. То есть наблюдается процесс образования зоны окисления на определенную глубину, куда проникает кислород воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Гидрогеохимический тип дренажного раствора слабо зависит от литологического типа породы и содержания пирита в них, за исключением карбонизированных песчаников, где происходит «нейтрализация» сульфатности и магнiewiczности раствора. При этом, относительная скорость водообмена соответствует речным системам (значение $R/W \sim 0.1$).

2. Величина рН дренажного раствора существенно зависит от содержания пирита в породе. При концентрации пирита менее 0.5% влияние содержания пирита почти полностью нивелируется другими факторами. Можно отметить, к примеру, изменение состава равновесной минеральной ассоциации.

Также немаловажную роль в формировании кислотного дренажа играет микрокомпонентный состав, являющийся одновременно набором элементов-загрязнителей (Cu, Zn, As, Cr, Mn, Pb и др.), содержание которых растет с ростом минерализации и снижением рН.

3. В процессе формирования кислотного дренажа участвуют три главных фактора (из учитываемых при моделировании): процентное содержание пирита в породе, доступ кислорода воздуха и режим фильтрации (относительная скорость водообмена).

Таким образом, разница состава дренажных вод различных типов руд месторождений медистых песчаников позволяет исключить окварцованные песчаники из списка потенциально-опасных с экологической точки зрения участков разработки, при условии содержания в них пирита менее 1%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Влияние кислотно-основных свойств горных пород на состав равновесного водного раствора // Геохимия. № 5, 1984. С. 705-713.

2. Еремин О.В., Юргенсон Г.А., Эпова Е.С. Термодинамическая модель окисления сульфидных руд месторождения Новоширокинское (Восточное Забайкалье) // Геосферные исследования. №3, 2018. С.43-50.

3. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Окислительно-восстановительные потенциал задающие системы подземных вод // Геохимия. № 4, 1992. С. 467-482.

4. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004; 2-е изд. М.: ЦентрЛитНефтеГаз. 2012. 672с.

5. Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Прогноз влияния кислотного дренажа на изменение гидрогеохимической обстановки в районах сульфид-содержащих месторождений // Геохимия. №10, 2015. С.945-960.

6. Рыженко Б.Н., Крайнов С. Р. О влиянии соотношения реагирующих масс породы и воды на формирование химического состава природных водных растворов в системах открытых по CO_2 // Геохимия. № 9, 2000. С. 803-815.

7. Трубаев А.И., Секисов А.Г., Салихов В.С., Манзырев Д.В. Полезные компоненты в рудах медистых песчаников Кодаро-Удоканской зоны (Восточное Забайкалье) и технологии их извлечения // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАН №1 (54), 2016. С. 9-19.

8. Четкин В.С., Володин Р.Н., Наркелюн Л.Ф., Трубаев А.И., Быков Ю.В., Маркевич Г.Е. Месторождения Забайкалья. М.: Геоинформмарк.1975. Т.1. Кн.1. С.10-19.

9. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования динамических геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. №8, 2008. С.890-897.

10. Яковлев П.Д. Промышленные типы месторождений меди. М.: Недра, 1986г. 358с.

11. Appelo C.A.J., Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution. Leiden: BALKEMA. 2005. 649p.

12. Williamson, M.A and Rimstidt, J.D, 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim. Cos