Паро-газовый перенос химических элементов в низкотемпературных условиях (натурные и лабораторные эксперименты)

Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Девятова А.Ю., Волынкин С.С.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: В статье приведены результаты исследования элементного состава конденсатов, собранных на сульфидном отвале Урской (Кемеровская обл.). Состав парогазовой фазы в условиях окружающей среды сравнивался с составом, полученным в лабораторных экспериментах при нагревании вещества отвала до 60°C. Концентрации элементов в конденсатах, собранных на отвале, существенно превышают фоновые значения. На прилегающей территории на удалении 100 и 200 м содержания металлов не достигают фоновых. В конденсатах лабораторных экспериментов с веществом отвала, определены многие химические элементы, включая Au, Zr, Cs, U, Tl. Установлена высокая положительная корреляция составов конденсатов с составами водных вытяжек, извлеченных из параллельных проб. Это свидетельствует о том, что источниками элементов в сконденсированных парогазовых потоках являются вторичные сульфаты, образующиеся при окислении сульфидов. Наиболее подвижными элементами при переносе в парогазовой фазе являются щелочные (Li, Cs, Na, K), щелочноземельный (Ca, Sr), халькофильные металлы Hg, Zn, Cu и металлоиды As, Sb, Se.

Vapor-gas transfer of chemical elements under low-temperature conditions (field and laboratory experiments)

Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Devyatova A.Yu., Volynkin S.S.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: The article presents the results of a study of the elemental composition of condensates collected at the Ursk sulfide waste heaps (Kemerovo region). The composition of the vapor-gas phase under ambient conditions was compared with the composition obtained in laboratory experiments by heating the waste material to 60°C. Element concentrations in condensates collected at the waste heaps significantly exceed background values. In the adjacent territory at a distance of 100 and 200 m the metal content does not reach the background. In the condensates of laboratory experiments, many chemical elements were determined, including Au, Zr, Cs, U, Tl. A high positive correlation between the compositions of condensates and the compositions of aqueous extracts extracted from parallel samples was established. This suggests that the sources of elements in condensed gas-vapor streams are secondary sulfates formed during the oxidation of sulfides. The most mobile elements during transport in the vapor – gas phase are alkaline (Li, Cs, Na, K), alkaline earth (Ca, Sr), chalcophilic metals Hg, Zn, Cu, and metalloids As, Sb, Se.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема газовой эндогенной эмиссии в настоящее время далека от своего разрешения в геохимии как от недостаточности данных по термодинамическим константам и формам переноса в газовой фазе, так и от непонимания существа и природы процессов перехода некоторых компонентов конденсированных фаз в газ [2]. Реальность таких процессов при низких температурах на границе техногенных тел, включая потоки их рассеяния, и атмосферы вообще практически не изучена. Авторы экспериментально обосновывают реальность аэрозольного переноса в электрическом поле на границе почвенный слой – атмосфера (газовый электрофорез).

Нашими предыдущими работами показано, что в низкотемпературных парогазовых потоках возможен перенос многих химических элементов [3, 5, 6], многие из которых считаются инертными даже в вулканических процессах. При этом было обнаружено, что сульфидные

отходы горно-рудной промышленности являются мощным источником различных газов (диметилсульфида C_2H_6S , диметилсульфоксида C_2H_6SO , дисульфида углерода CS_2 , диоксида серы SO_2 и многих других), которые способны переносить широкий спектр химических элементов [7]. С применением методов и опыта вулканологических исследований газов, т.е. сбора конденсатов в натурных и лабораторных экспериментах, были определены источники элементов в парогазовых потоках, наиболее вероятные формы переноса, сравнительная подвижность.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на примере Урского отвала отходов Ново-Урского месторождения (Кемеровская обл. Россия). В отвале складированы отходы после извлечения золота цианированием из кварц-пиритовой сыпучки зоны окисления. История формирования, химический и минеральный состав отвала подробно

описаны ранее [5]. В течение экспедиционных работ были собраны конденсаты на пиритовом отвале с использованием специальной схемы, т.н. «бочки» [1]. Две пробы твердого вещества отходов были собраны на тех участках отвала, на которых стояли «бочки».

Пробы вначале были гомогенизированы перемешиванием пластиковым совком, затем отобраны три параллельные навески. Первая была высушена при комнатной температуре и истёрта в яшмовой ступке для анализов. Из второй навески были получены водные вытяжки для определения количества водорастворимых форм элементов. Третья навеска была разделена на три части для экспериментов по сбору конденсатов.

Для получения конденсатов навеска 100 гр помещалась в термостойкий стакан, закрытый воронкой, которая соединялась с барботером силиконовым шлангом. Воздушно-газовая смесь прокачивалась через охлаждаемый барботер через второй выход с помощью обратного насоса со скоростью ~ 2.4 л/мин. Стакан нагревался до $T = 60^{\circ}\text{C}$ в течение 4-х часов, и конденсат собирался в барботере.

Конденсаты и водные вытяжки анализировались на содержание основных ионов и микроэлементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Основные компоненты в пробах для эксперимента – кремний (в виде кварца), железо (пирит) и барий (барит), таблица. Остальные породообразующие элементы находятся в пробах в небольшом количестве. Из металлов наиболее высокое содержание has Pb (до 0.3%), на порядок меньшие концентрации у Sr, Cu (~200г/т), Zn (до 430 г/т) and Hg (до 190). Мышьяк и Sb (более, чем 500 г/т) и Se (~100 г/т) – наиболее распространенные металлоиды в Урском отвале.

Присутствие растворимых сульфатов в веществе отвала определяет состав водных вытяжек. Наиболее высокие концентрации в вытяжках установлены для Ca и Mg; Na и K находятся в подчиненном количестве, близки к ним концентрации Fe и Al, что в целом соответствует составу техногенных вод. Кроме того, большой список элементов образует водорастворимые соединения (или входит в их состав), включая Ti, Au, Tl. По результатам пересчета концентраций элементов в вытяжках и их валовым содержаниям в пробе определено, что наиболее активно идет формирование водорастворимых соединений Ca и Mg: в среднем, 1.3 % кальция и 1.5 % магния перешло в водную вытяжку, видимо, вследствие растворения зерен кальцита и доломита, находящихся в составе рудных тел

в качестве жильных минералов. Существенно меньше доля водорастворимых фаз Na, K, Cu, Mn, Sr, Rb, Pb, Co, Cd, Cs, Tl, составляющая сотые доли процента. Остальные обнаруженные в водных вытяжках элементы находятся в водорастворимых формах в небольшой доле – тысячные и менее %.

Конденсаты, собранные непосредственно на отвале, содержали многие химические элементы (таблица). Наиболее высокие концентрации установлены для Ca (0.76 – 9.0 мг/л), Fe (3.8 мг/л), Na (3.5 мг/л). Содержание Si и K было немного ниже – 1.8 и 1.5 мг/л соответственно. Из металлов наибольшее содержание обнаружено у Al, Cu, Zn, Ni – десятые доли мг/л. Кроме того, в конденсате определены Mn, Ba, Sr, Rb, Pb, Co, Cr, Cd, Mo, Sn в концентрациях ≥ 10 мкг/л. Элементы As, Sb, V обнаружены в концентрациях 5 – 7 мкг/л. Это означает, что с парогазовыми потоками могут переноситься химические элементы: породообразующие, металлы, металлоиды.

Наиболее контрастные отличия в составе конденсатов, собранных на отвалах, по сравнению с фоновой точкой, обнаруживают металлы: Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr, Cd, и некоторые аниогенные элементы: As, Sb, Sn, Mo, характерные для минералов рудной ассоциации, присутствующих в отвалах в виде сульфидов и окисленных форм (рис. 1). В то же время, концентрации элементов Na, K (во всех конденсатах), Si, Al, V (в некоторых случаях) были более высоки в фоновом конденсате, что означает принципиальную возможность переноса элементов парогазовыми потоками в условиях окружающей среды.

Анализ конденсатов после лабораторных экспериментов показал богатый элементный состав. Основной элемент в конденсатах – кальций, затем по распространенности – Mg, Na, K (табл. 1). Другие элементы содержались в пробах в меньших концентрациях. Селен, выделяющийся среди микроэлементов, является типоморфным для парогазовых потоков Урского пиритового отвала. Ранее были показаны концентрации диметилселенида, обнаруженного как на отвале, так и в пробах вещества [7]. Относительно высокие содержания ртути также не являются неожиданными: её концентрации в твердом веществе составляют 160 – 180 г/т, а высокая летучесть ртути хорошо известна [4]. Следует особо отметить золото, цезий, вольфрам, уран и таллий, обнаруженные во всех конденсатах, а также в единичных пробах присутствовали Ta, Hf, Ti.

Корреляционный анализ показал, что между концентрацией элементов в водных вытяжках и в конденсатах существует значимая положи-

тельная корреляция: коэффициенты корреляции составили 0.99 (проба УП-1) и 0.73 (УП-2). Для данной выборки (29 элементов) $r_{0.1}$ составляет 0.47. Это означает, что именно вторичные сульфаты являются основным источником элементов в парогазовых потоках, отделяющихся от вещества отходов. Зависимость количества элемента, уходящего с парогазовой фазой, от количества того же элемента, находящегося в виде водорастворимых форм в веществе отходов, описывается степенной функцией с высокой достоверностью аппроксимации (рис. 2). В среднем, доля элементов, способных мигрировать с парогазовой фазой, составляет $\sim 0.005 - 0.01$ от общего количества элементов, находящихся во вторичных водорастворимых соединениях.

На общем фоне особо выделяется своей подвижностью Li: его количество, поступившее в конденсат, составляло 30 % от его количества в водорастворимых формах (рис. 3). В обоих случаях наиболее подвижными элементами ($\geq 1\%$ поступило в конденсат) оказались Cs, Ca, Sr, Zn, Se.

Рис. 1. Сравнение концентраций элементов в конденсатах, собранных на отвале (пробы УП-1 и УП-2) с фоновыми значениями

Рис. 2. Концентрации элементов в водных вытяжках из вещества отходов и конденсатах

В пробе УП-1 высокая подвижность определена у Hg, Au, As, Sb, в то время как в пробе УП-2 подвижность этих элементов была ниже. И наоборот, в пробе УП-2 к подвижным можно отнести Na, K, Mg, Cu и U. Относительно

инертными элементами в обоих случаях являются Ba, Rb, Zr, Sn, Tl, Ag, and Fe. Наиболее инертное поведение обнаруживает железо – его количество в конденсате составило $4.5 \times 10^{-2} \%$ от его количества водорастворимых форм в пробе УП-1 и $2.3 \times 10^{-3} \%$ в пробе УП-2. Резкое отличие в поведении железа от других металлов в низкотемпературном паро-газовом переносе обнаружено и описано ранее [6].

Таблица 1. Концентрации элементов в конденсатах, собранных на отвале и в лабораторных экспериментах

Элементы	Отвал		Эксперимент	
	УП-1	УП-2	УП-1	УП-2
мг/л				
Ca	4.0	2.8	14	33
Mg	0.35	0.035	0.50	1.9
Na	3.5	2.6	0.39	2.6
K	1.5	1.2	0.13	0.42
Fe	3.8	0.29	0.008	0.025
Si	1.8	2.2	н.о.	н.о.
Al	0.42	0.14	н.о.	0.0082
Cu	0.22	0.11	0.013	0.037
Zn	0.62	0.68	0.090	0.064
Ni	0.51	0.0094	н.о.	н.о.
мкг/л				
Mn	15	10	2.8	н.о.
Ba	82	23	26	44
Sr	20	25	53	194
Rb	12	20	0.18	0.36
Pb	14	21	н.о.	н.о.
Co	25	10	н.о.	н.о.
Cr	100	4.4	н.о.	н.о.
Cd	24	12	0.10	н.о.
As	5.0	6.1	2.1	1.1
Sb	4.0	1.5	0.32	0.36
Se	н.о.	н.о.	7.2	12
V	7.0	0.6	н.о.	н.о.
Mo	95	12	н.о.	н.о.
Sn	10	13	0.041	0.048
Ag	н.о.	н.о.	0.053	0.031
Au	н.о.	н.о.	0.016	0.010
Hg	н.о.	н.о.	0.44	0.11
Cs	н.о.	н.о.	0.23	0.33
W	н.о.	н.о.	0.0056	0.046
Tl	н.о.	н.о.	0.029	0.019
U	н.о.	н.о.	0.016	0.45

Примечание: н.о. – элемент не обнаружен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате сбора и анализа конденсатов, собранных непосредственно на отвале и в лабораторных экспериментах определено, что многие химические элементы могут переноситься с паро-газовой фазой в низкотемпературных условиях окружающей среды. Установлена высокая корреляция между количеством водорастворимых форм элементов и их концентрацией в конденсатах, свидетельствующая об основном источнике летучих форм элементов – вторичных сульфатах.

Рис. 3. Процентная доля элементов, поступивших в конденсат от общего количества его водорастворимых форм

Наиболее подвижными элементами ($\geq 1\%$ поступило в конденсат) Li, Cs, Ca, Sr, Zn, Se. В пробе УП-1 высокая подвижность определена у ртути, золота, мышьяка, сурьмы, в то время как в пробе УП-2 подвижность этих элементов была ниже. И наоборот, в пробе УП-2 к подвижным можно отнести натрий, калий, магний, медь и уран. Относительно инертными элементами в обоих случаях являются Ba, Rb, Zr, Sn, Ti, Ag особенно Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-05-00126) и в рамках базового проекта ИНГТ СО РАН № 0331-2019-0031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Самсонов А.Е. Экспериментальные и аналитические методы исследования процессов межрезервуарного микроэлементного обмена. // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». М.: ИФЗ РАН. – Т. 26. – № 1. – 2008.
2. Алехин Ю.В., Фроликова М.А. Природа высокой летучести компонентов конденсированных фаз и

геохимические следствия // Вестник Отделения наук о Земле РАН - № 1 (26). 2008.

3. Бортникова С.Б., Девятова А.Ю., Шевко Е.П. и др. Перенос элементов в газо-аэрозольной фазе из отвалов Комсомольского золотоизвлекательного завода (Кемеровская обл.) // Химия в интересах устойчивого развития. - Т. 24. – 2016. - С. 11 – 22.

4. Alekhin Y., Fiaizullina R., Bychkov D. Topological Analysis of Phase Equilibria in the Hg - H₂O System 2019. 16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC INTERNATIONAL CONFERENCE) // E3S Web of Conferences, 98: UNSP 06001.

5. Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Abrosimova N.A. et al. Assessment of emissions of trace elements and sulfur gases from sulfide tailings // Journal of Geochemical Exploration. – V. 186. – 2018. – P. 256–269.

6. Bortnikova S., Yurkevich N., Devyatova A. et al. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste // Science of the Total Environment. - V. 647. – 2019. - P. 411–419.

7. Yurkevich N., Bortnikova S., Abrosimova N. et al. Sulfur and nitrogen gases in the vapor streams from ore cyanidation wastes at a sharply continental climate, Western Siberia, Russia // Water, Air and Soil Pollution. – V. 230. – Is. 12. – 2019. – No. 307.