

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ФУЛЬВОКИСЛОТ НА РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ РУД (экспериментальное изучение)

С.П. Новикова^{1,2}, О.Л. Гаськова¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Проведены модельные эксперименты по изучению растворимости сульфидных руд месторождения Кызыл-Таштыг в дистиллированной воде и растворах фульвокислот (ФК) разной концентрации. Установлено, что при окислении сульфидных минералов руд в условиях атмосферы вероятно формирование кислых дренажных вод, содержащих токсичные тяжелые металлы (Cu, Zn, Cd). При этом влияние природных органических кислот зависит от присущей рудно-породному материалу способности нейтрализовать кислотность растворов. В случае достаточных количеств карбонатов на первом этапе, существенное повышение pH растворов без ФК обеспечивает удаление Fe и Cu в твердую фазу, а образование фульватных комплексов металлов препятствует этому. Однако в дальнейшем, при истощении нейтрализующего потенциала пород, все растворы остаются кислыми на протяжении более 100 сут выщелачивания. В этом случае ФК, наоборот, тормозят реакции окисления поверхности сульфидных минералов и снижают вынос тяжелых металлов в раствор.

Сульфидные руды, окисление, тяжелые металлы, фульвокислоты.

INFLUENCE OF NATURAL FULVIC ACIDS ON THE SOLUBILITY OF SULFIDE ORES (experimental study)

S.P. Novikova and O.L. Gas'kova

Model experiments were performed on the solubility of sulfide ores from the Kyzyl-Tashtyg deposit in distilled water and fulvic-acid (FA) solutions of different concentrations. It has been established that the oxidation of sulfide minerals in ores under atmospheric conditions might produce acid drainage waters with toxic heavy metals (Cu, Zn, Cd). The influence of natural organic acids depends on the capability of ore and host rock to neutralize the acidity of solutions. If carbonate content is enough at the first stage, a considerable increase in the pH value of FA-free solutions ensures Fe and Cu removal into the solid phase, whereas the formation of metal fulvate complexes hinders this process. However, the rocks exhaust their neutralizing potential, all the solutions remain acidic for >100 days of leaching. In this case, FAs, on the contrary, inhibit the oxidation of the surface of sulfide minerals and reduce the removal of heavy metals into the solution.

Sulfide ores, oxidation, heavy metals, fulvic acids

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам функционирования антропогенно нарушенных экосистем рудных регионов и, в частности, факторам, определяющим масштабы и способы миграции токсичных тяжелых металлов [Blowes et al., 2003; Бортникова и др., 2006; Lengke et al., 2010]. Широко известно, что поведение элементов в дренажных водах, донных осадках и почвах регулируется наряду с Eh-pH условиями среды также присутствием природных гумусовых веществ [Варшал и др., 1993; Kabata-Pendias, 2001]. На гумусовые вещества, высокомолекулярные окрашенные полифункциональные соединения, приходится преобладающее количество (до 80 %) органического вещества вод [Моисеенко и др., 2006]. Важнейшим их свойством является способность образовывать растворимые и нерастворимые комплексы с катионами металлов в зависимости от состава (фульво- и гуминовые кислоты, гумин) и концентрации, таким образом способствуя или препятствуя выщелачиванию рудного вещества или накоплению вторичных фаз [Garcia-Mina, 2006; Companys et al., 2007]. В настоящее время гумусовые кислоты используются в различных научных и технологических отраслях [Hummel et al., 2000; Bradl, 2004; Ge, Hendershot, 2005] и должны найти более широкое применение при обосновании способов хранения отвалов и хвостов обогащения сульфидных руд и/или детоксикации дренажных вод, неудовлетворяющих стандартам [Wengel, Gleixner, 2006; Kumpulainen et al., 2008]. Большое число публикаций традиционно посвящены изучению комплексообразования металлов с гумусовыми кислотами

(ГФК) в водных растворах при различных параметрах [Дину, 2010; Gungor, Bekbolet, 2010], а также создано физико-химических моделей для описания результатов их взаимодействия [Tipping, 1998; Koopal et al., 2005]. Несмотря на ряд работ последних лет по влиянию ГФК на выщелачивание отдельных сульфидов и оксидов [Filius et al., 2003; Claff et al., 2011], нами не встречены данные, характеризующие подобные процессы со сложными природными ассоциациями рудных минералов. Целью данной работы является экспериментальное изучение окисления колчеданно-полиметаллических руд месторождения Кызыл-Таштыг (Тыва) в присутствии наиболее низкомолекулярной фракции ГФК в растворах переменной кислотности. Следующая часть будет посвящена описанию процессов выщелачивания в присутствии высокомолекулярных гуминовых кислот (ГК). Китайская горно-добывающая компания Лунсин приступила к строительству горно-обогатительного комбината на Кызыл-Таштыгском месторождении (fedpress.ru/federal/econom/news_kompany/id_166522.html). В 2013 г. комбинат должен выйти на проектную мощность 1 млн т руды/год, месторождение будет разрабатываться компанией до 2023 г. Поэтому новые данные о возможном химическом составе кислотного рудничного дренажа особенно актуальны, что определяет практическую значимость нашего исследования.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кембрийские колчеданные месторождения Кызыл-Таштыгского рудного поля Восточной Тувы расположены в юго-восточной части Улугуйской металлогенической зоны [Гаськов и др., 2005; Прудников и др., 2011]. Рудовмещающая нижнекембрийская толща сложена вулканогенно-осадочными отложениями (базальт-андезит-дацитовая формация известково-щелочной серии), осадочные отложения представлены углеродистыми алеволитами, песчаниками, известняками. По своему генезису эти месторождения относятся к вулканогенным гидротермальным, сформированным по типу современных черных курильщиков. На месторождении Кызыл-Таштыг выделено три главных типа руд: пирит-сфалеритовые, халькопирит-сфалеритовые и барит-полиметаллические. Для экспериментов был использован образец руды, относящейся к халькопирит-сфалеритовому типу. Определение его состава методом рентгеновского дифракционного анализа XRD на приборе ДРОН в Аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) выявило наличие халькопирита, сфалерита и пирита. Минералы руд месторождения характеризуются широким спектром элементов-примесей. В частности, в сфалерите отмечаются Cd (в среднем 300 г/т), Mn, Ag, Hg, Ge, в единичных образцах In. В халькопирите на уровне первых сотен грамм на тонну определены Mn, Ag, Cd, а в пирите — Co [Гаськов и др., 2005].

Растворы, содержащие природные ГФК, были получены из болотного торфа таежной зоны Западной Сибири (Томская область). По литературным данным [Гавшин и др., 2003], эти торфяные залежи образованы преимущественно сфагновыми мхами (*Sphagnum fuscum* и др.), часто с повышенной зольностью. В экспериментах использовались вода дистиллированная (раствор 1), водная и щелочная вытяжки (таблица, рис. 1). Принимая во внимание, что фракция ФК растворима в широком диапазоне кислотности растворов и в воде, а ГК удаляется в осадок при подкислении до pH ниже 1.5 [Орлов, 1997], есть основания предполагать, что органические кислоты в экспериментальных растворах преимущественно ФК.

Водная вытяжка в эксперименте № 1 получена путем добавления 100 мл воды к 2.2 г торфа с последующим слабым нагревом для ускорения растворения ФК и фильтрацией через бумажный фильтр (раствор 2). Кислотно-щелочная вытяжка (раствор 3) была извлечена из торфа обычным образом: навеску торфа весом 4.4 г замачивали в 200 мл 0.1 М H₂SO₄ для декальцинирования. После суточного настаивания твердое вещество торфа было отделено от раствора с помощью фильтра синяя лента, pH фильтрата составил 1.47. Твердый остаток был залит 0.1 М NaOH с последующим подогревом в течение 5 ч. После подкисления до pH = 1.5 ГК выделялись с помощью центрифугирования. В эксперименте № 2 раствор 2 был получен при замачивании 4.4 г торфа в 200 мл воды с нагревом в течение 5 ч. Для декатионизации его пропускали через катионит КУ-2 в H⁺ форме со скоростью около 100 мл/ч, чтобы устранить влияние Ca и других структурирующих металлов Fe(III), Al(III), которые играют роль мостиковых

Характеристики экспериментальных растворов в двух экспериментах до взаимодействия с рудным материалом

№ п/п	Эксперимент № 1				Эксперимент № 2			
	Раствор	C _{орг} , %	ФК, мг/л	pH _{исх}	Раствор	C _{орг} , %	ФК, мг/л	pH _{исх}
1	Вода	0	0	5.50	Вода	0	0	6.11
2	Водная вытяжка	0.019	380	4.05	Водная вытяжка, пропущенная через катионит	0.01	192	3.28
3	Кислотно-щелочная вытяжка	0.09	1800	4.29	Водная вытяжка, взаимодействующая с катионитом 4 сут	0.006	125	3.05

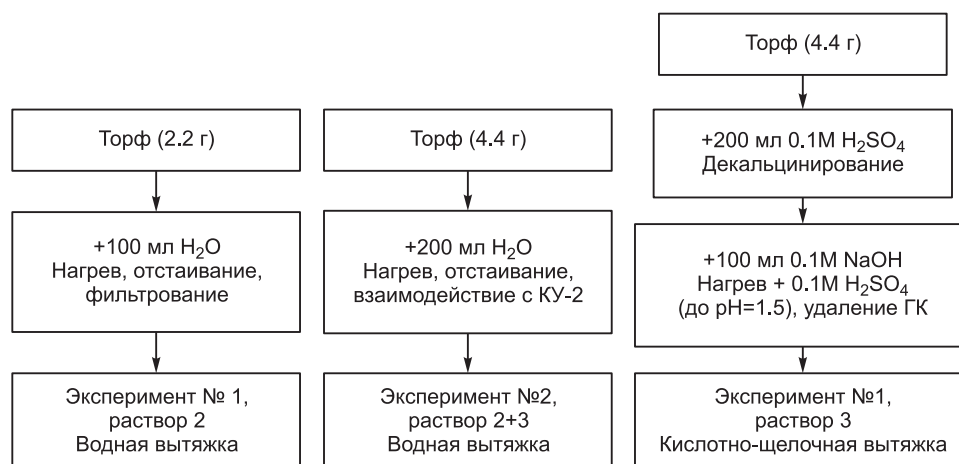


Рис. 1. Схема получения экспериментальных растворов.

ионов, связывающих макромолекулы гуминовой и фульвокислот в координационные полимеры [Легин и др., 2007]. После декатионизации pH раствора 2 снизился с 4.30 до 3.28. Раствор 3 (эксперимент № 2) был получен аналогично, но катионит КУ-2 добавляли в стеклянную колбу с раствором ФК и оставляли на 4 сут. После длительного взаимодействия со смолой pH раствора снизился с 3.89 до 3.05. Это свидетельствует о том, что присутствующие фульваты разрушаются, и кислота переходит в раствор.

Полное содержание органического углерода $C_{\text{орг}}$ в растворах определялось по методу Тюрина [Пономарева, Плотникова, 1993]. Сущность метода состоит в его окислении серно-хромовой смесью с последующим титрованием раствора солью Мора (см. таблицу). Концентрация ФК пересчитывалась умножением на 2 количества $C_{\text{орг}}$, согласно тем же авторам. Кроме того, для дополнительной демонстрации разницы в исходных концентрациях ФК в экспериментальных растворах, на спектрофотометре марки Spesord M-40 были сняты спектры поглощения некоторых из них (рис. 2). В ходе опытов pH растворов измеряли с помощью pH-метра/иономера Эксперт 001. На металлы растворы анализировались методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Perkin Elmer 401), эпизодически для оценки пределов погрешности определения и расширения круга определяемых элементов — методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (IRIS Advantage) в Аналитическом центре ИГМ СО РАН. Как правило, разница в значениях межлабораторных измерений превышает пределы погрешности измерения метода. Рудный материал до и после эксперимента № 2 анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM Tescan) с определением элементного состава минералов с помощью энергодисперсионного анализа.

Было проведено два длительных эксперимента по окислительному выщелачиванию рудного вещества (70 и 119 сут). Вещество

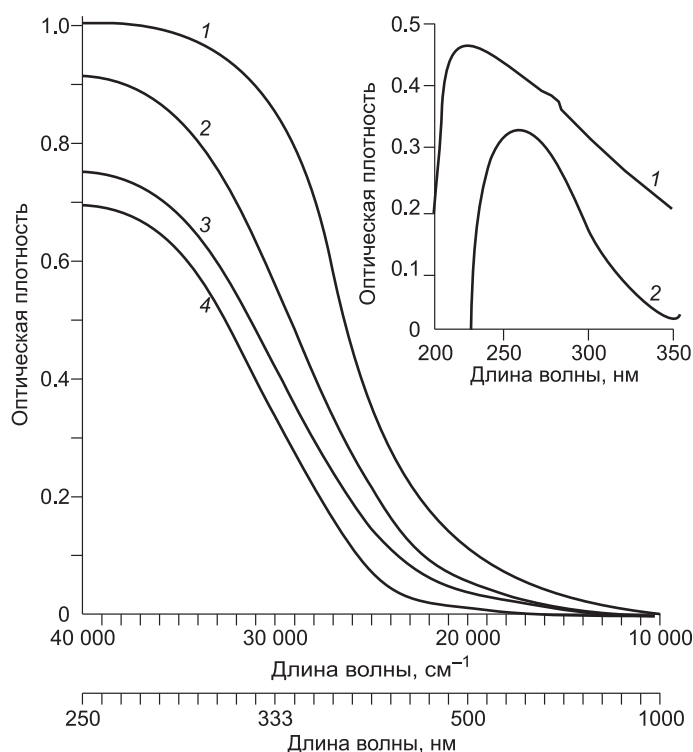


Рис. 2. УФ-спектры растворов ФК торфа.

1 — кислотнo-щелочная вытяжка, pH = 4.29 (раствор 3, эксперимент № 1); 2 — водная вытяжка, пропущенная через катионит, pH = 3.28 (раствор 2, эксперимент № 2); 3 — водная вытяжка, pH = 3.05 (раствор 3, эксперимент № 2); 4 — pH = 4.05 (раствор 2, эксперимент № 1). На врезке — спектры ГК (1) и ФК (2) из работы [Стекольников и др., 2009], демонстрирующие принципиальные отличия.

измельчали в ступке, отбирали фракцию 1—2 мм. Далее к 1 г рудного материала добавляли по 100 мл растворов разного состава и сохраняли во фторопластовых емкостях с крышками при комнатной температуре до конца опытов. В случае эксперимента № 1 сульфиды регулярно (1 раз в 5 дней) извлекали из растворов и высушивали, что является имитацией изменения сезонного режима влагонасыщенности складированных отвалов или хвостов обогащения сульфидных руд. Быстрая нейтрализация растворов и прекращение перехода металлов в раствор явились причиной изменения условий в следующем эксперименте № 2. Особенность его состояла в том, что рудный материал был предварительно обработан 0.1 М HCl для растворения с поверхностей минералов кальцитовых пленок, препятствующих формированию кислых растворов. Это является имитацией возможного истощения кислотнейтрализующего потенциала вмещающих пород [Гаськова, Бортникова, 2007]. Эксперимент проводился без периодического отделения твердой фазы от раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Абсорбционные спектры ФК (см. рис. 2) в УФ-области выглядят как пологие кривые, имеют сплошное поглощение в интервале 220—800 нм ($45450—12500\text{ см}^{-1}$), резко возрастающее в коротковолновую сторону. Сдвиг максимумов полос в длинноволновую область указывает на более высокую степень окисленности ФК и более высокое содержание карбоксильных групп (окисленность указывает на степень деградации ароматического каркаса) [Стекольников и др., 2009]. На врезке рис. 2 приведены спектры ГК и ФК из работы [Стекольников и др., 2009], полученные путем разделения водно-щелочных вытяжек добавлением кислоты. В спектре ФК (см. рис. 2, врезка) установлены основной максимум (242 нм) и скрытые (287—335 нм), которые резко сдвинуты в bathochromную область. Сравнение положения спектральных линий позволяет утверждать, что водой из торфа экстрагируются не только слабосвязанные органические соединения негумусовой природы (для них характерны линии в длинноволновой области), но главным образом ФК. Относительные значения оптической плотности растворов ФК и соответствующих содержаний $C_{\text{орг}}$ соответствуют лишь отдельно для эксперимента № 1 (кривые 1, 4) и эксперимента № 2 (кривые 2, 3). Подчеркнем, что водные вытяжки ФК в случаях 2—4 отличаются конечными значениями pH. В целом рост pH приводит к увеличению доли низкомолекулярных и уменьшению доли высокомолекулярных фракций, а оптическая плотность падает с уменьшением размера молекул [Легин и др., 2007].

В эксперименте № 1 кислотность растворов сначала несколько увеличивалась (падал pH), а потом уменьшалась на протяжении опыта (рис. 3, а). При этом в растворах ФК после 18 сут заметно изменяется наклон кривых, т.е. они становятся почти пологими, свидетельствуя об установлении стационарного режима. В воде (исходный pH = 5.5) нейтрализация растворов происходит вплоть до последних суток (pH = 6.48), правда более скачкообразно, чем в предыдущем случае. Совершенно иной ход изменения кислотности наблюдался в эксперименте № 2. После измерения pH на 6-е сутки он практически не ме-

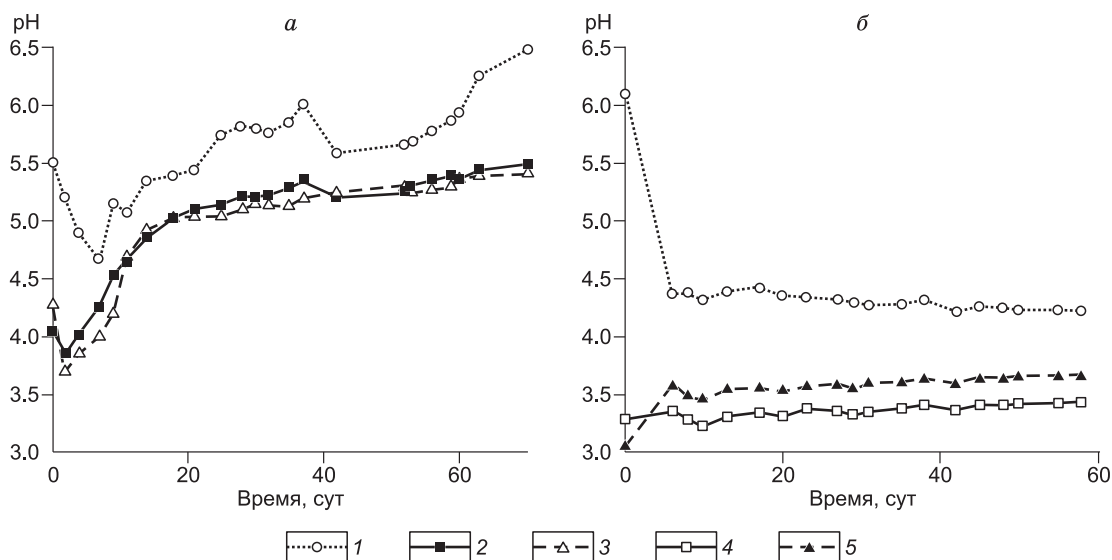
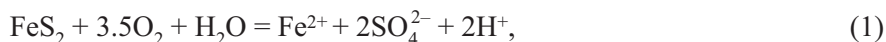


Рис. 3. Изменение pH растворов в экспериментах № 1 (а) и № 2 (б).

1 — вода; 2 — водная вытяжка торфа; 3 — щелочная вытяжка торфа; 4, 5 — водная вытяжка торфа, пропущенная через катион (4) и взаимодействующая с катионом (5).

нялся (колебания были в пределах 0.1, т.е. ошибки измерения) до конца опыта: 4.30 ± 0.08 (вода), 3.35 ± 0.08 и 3.55 ± 0.10 (растворы ФК).

На рис. 4 показано изменение концентраций металлов в обсуждаемых растворах. Концентрации Fe в разных растворах выщелачивания (эксперимент № 1, см. рис. 4, а, б) различаются гораздо значительно, чем можно было ожидать из наблюдений за pH. В частности, в воде его концентрации ниже уровня определения ААС, только на 70-е сутки зафиксированы 0.13 мг/л (контрольный межлабораторный вариант). Это заставляет предполагать протекание сопряженных процессов окисления пирита, халькопирита и гидролиз железа (III) с удалением его в осадок:



Халькопирит является упорным минералом в гидрометаллургических процессах [Qui et al., 2005] и имеет более низкую скорость растворения, чем пирит в природных условиях [Rimstidt et al., 1994; Salmon, Malmstrom, 2004]. Однако присутствие пирита в рудах оказывает положительный эффект на

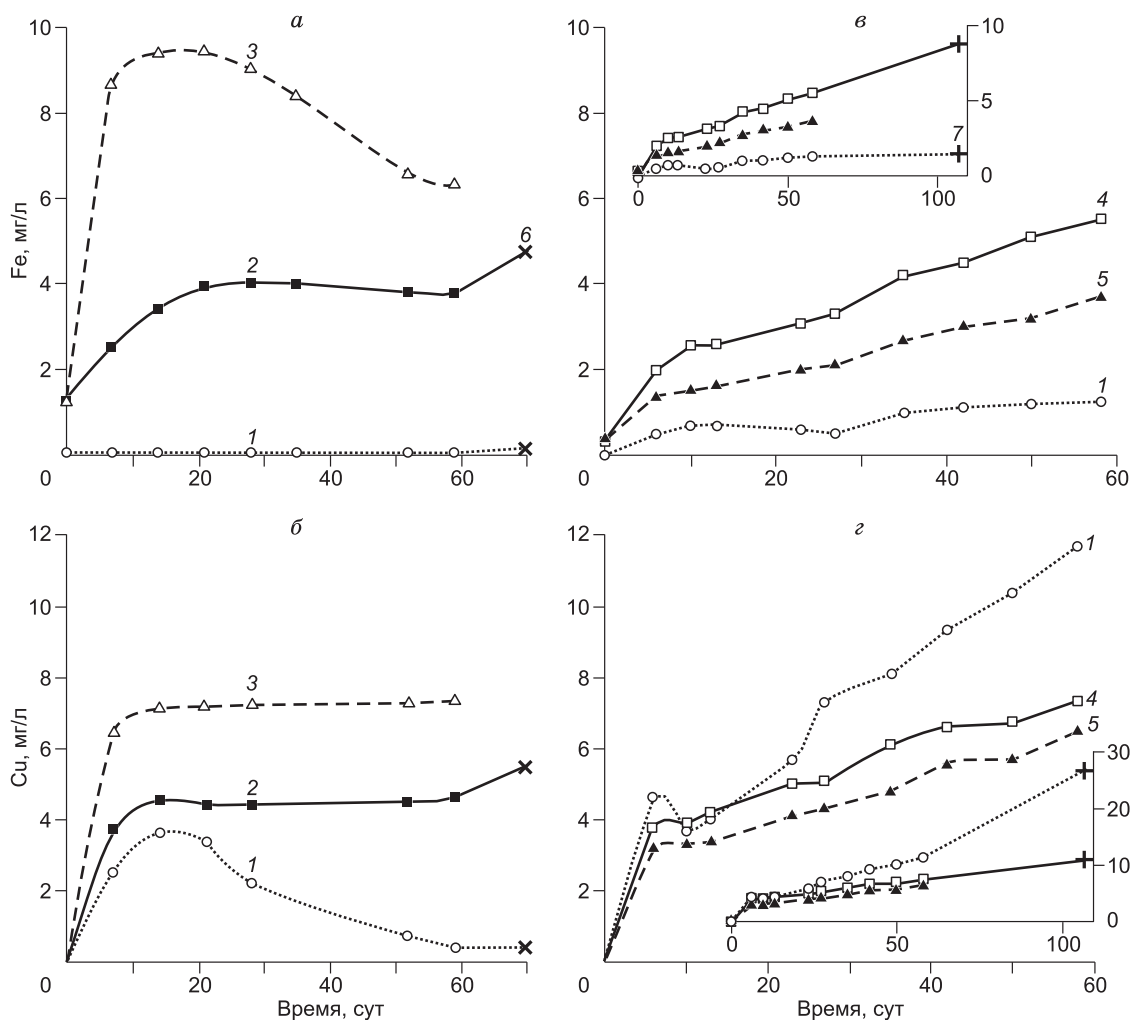


Рис. 4. Концентрации железа и меди в экспериментах № 1 (а, б) и № 2 (в, з), по данным ААС.

1—5 — см. на рис. 3; 6, 7 — концентрации, определенные методами ICP-AES и ICP-MS соответственно, т.е. в контрольных межлабораторных определениях. На врезках (в, з) показаны данные опробования на 119-е сутки.

скорость его растворения даже при нормальных температурах [Abraitis et al., 2004]. Причиной повышения pH до 6.48 в воде является растворение кальцита. Кальцитовые пленки не видны под оптическим микроскопом и на рентгенограмме его линии явно не проявлены. Подтверждением растворения CaCO_3 в процессе экспериментов являются высокие концентрации Ca во всех трех растворах, это 50 ± 1 на 60-е сутки и, соответственно, 62 ± 2 мг/л на 70-е сутки.

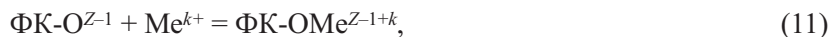


Однако нельзя обойти вниманием факт первоначального снижения pH. Подобная закономерность при выщелачивании руд отмечена в работе [Lengke et al., 2010] и объясняется первоначальным растворением сульфатов, таких как мелантерит, ярозит, алунит. Для первого из них, например, можно записать уравнение реакции:



Но все же более вероятным объяснением кажется известный механизм быстрой кинетики первоначального окисления минералов и замедления скорости реакций по мере нейтрализации растворов и появления вторичных фаз [Pugaev et al., 2011]. Концентрация Fe в растворах ФК при практически идентичных значениях pH (см. рис. 3, а) является функцией разных содержаний $\text{C}_{\text{орг}}$, демонстрируя несомненное увеличение миграционной способности элементов в присутствии ФК.

Фульвокислоты (как и в целом ГФК) содержат периферийные кислотные группы различных типов, главным образом карбоксильные —COOH и фенольные —OH, определяющие их общую кислотность. Эти элементы структуры обеспечивают образование прочных комплексных соединений ФК с ионами металлов, однако отрицательный заряд молекулы (как отрицательно заряженные лиганды) приобретают в зависимости от pH; при $\text{pH} > 3.5$ они преимущественно заряжены отрицательно (9), (10). Средние значения констант диссоциации ниже приведены по данным ряда авторов [Данченко, 1997; Lofts, Tipping, 1998; Tipping, 1998; Liu, Gonzalez, 2000; Leenheer et al., 2003]:



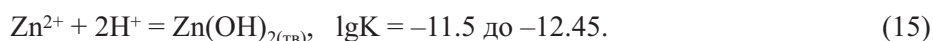
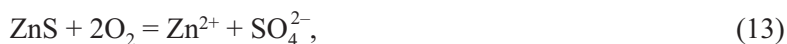
где Z — это общий заряд молекулы ФК, определяющий ее способность образовывать комплексы с катионами металлов в зависимости от pH; k — заряд металла; подстрочные индексы обозначают константы диссоциации карбоксильных и фенольных радикалов соответственно. Данные многих исследователей [Biophysico-chemical processes..., 2008] свидетельствуют о том, что Fe, Cu, Zn, Cd образуют монодентатные комплексы с ФК, что соответствует записи реакции (11), но есть и другие мнения [Manseau, Matynia, 2010]. В соответствии с вышесказанным, комплексообразование способствует накоплению железа в растворе. Однако в богатых ФК растворах после прохождения максимума (~ 10 мг/л Fe) опять начинается потеря железа. Причина этого состоит в том, что возрастающая ионная сила растворов препятствует комплексообразованию [Liu, Gonzalez, 2000], а также высокие концентрации металлов, и кальция в частности, способствуют коагуляции и оседанию крупных металлоорганических полимеров (высаливанию). Концентрация металла, при которой этот эффект будет иметь место, зависит от типа металла, т.е. устойчивости его комплексов, константы которых, по данным обзора [Путилина и др., 2009], изменяются в ряду: $\text{Fe(III)} > \text{Al(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Mg(II)}$. Этот ряд, за исключением некоторых деталей и дополнений, соответствует данным многих других авторов. Значит именно железо как сильный комплексообразователь будет испытывать максимальное удаление из раствора за счет коагуляции частиц типа ФКО-Ме-ФКО. Хотя вполне возможно, что железо при $\text{pH} > 3$ все же осаждается в виде какого-то количества гидроксидов [Blowes et al., 2003].

На рис. 4, б показаны концентрации меди при тех же условиях, что и железа. Обратим внимание, что в первые сутки, пока pH воды оставался слабокислым, меди в растворе накапливается до 3.6 мг/л (при ПДК 1 мг/дм³, по ГОСТ 4388-72). Если сравнить константы реакций (5) и (12), то становится очевидным, что гидролизу Cu(II) должны соответствовать гораздо более высокие pH:



На 60-е сутки зафиксировано 0.41 мг/л Cu, тогда как в растворах ФК — это 4.60 и 7.25 мг/л соответственно содержанию $\text{C}_{\text{орг}}$. Причину, как и в рассмотренном выше случае, мы видим в образовании органоминеральных комплексов с ФК, поддерживающих постоянной концентрацию Cu в растворах

даже после того, как в воде она начинает падать при повышении pH. На рис. 4 не нанесены концентрации цинка, которые измерялись лишь эпизодически, т.е. нет доказательной зависимости от времени. Тем не менее на 70-е сутки в воде и водной вытяжке ФК — это 17.22 и 7.25 мг/л Zn (в щелочной вытяжке не определялось). Более того, обнаруженный в составе сфалерита Cd также присутствует в этих растворах — до 0.10 и 0.07 мг/л соответственно (при ПДК 0.001 мг/дм³, согласно СанПиН 2.1.4.1074-01). Это может означать, что сфалерит окисляется быстрее, чем халькопирит, и в водных растворах цинк не проявляет тенденцию к осаждению в виде вторичных гидроксидов или оксидов [Гаськова, Новикова, 2012]. Если записать для сфалерита подобные, как для пирита и халькопирита, уравнения реакций, то можно видеть, что гидролиз этого катиона сдвинут в еще более щелочную область:



Данные работ [Rimstidt et al., 1994; Salmon, Malmstrom, 2004] не свидетельствуют о более высокой скорости растворения сфалерита, но ситуация меняется в зависимости от pH и присутствия других сульфидных минералов [Abraitis et al., 2004; Lutsik, Sobolev, 2005]. В эксперименте № 2 поведение цинка и кальция контролировалось систематически.

Как сказано выше, в эксперименте № 2 pH растворов был значительно ниже, поскольку образцы руды предварительно обрабатывали кислотой, а раствор ФК очищали с помощью КУ-2 (см. рис. 3, б). На рис. 4, в показано изменение концентраций железа в растворах при pH = 4.30 ± 0.08 (вода), 3.35 ± 0.08 (вытяжка ФК пропущена через катионит) и 3.55 ± 0.10 (настаивалась с КУ-2). Как и следовало ожидать, наименьшие содержания Fe в растворе без ФК, причем не превышающие 1.5 мг/л до 119 сут. Но это все же выше, чем в эксперименте № 1, и не столько из-за разницы pH, сколько потому, что в первом случае периодическим подсушиванием образцов на воздухе стимулировалась интенсивность окисления, приводящая к быстрому удалению гидроксидов Fe(III). Различная форма кривых на рисунках 4, а, б и 4, в, г, отражающих динамику перехода металлов в раствор, также является следствием разных режимов окисления. В целом концентрации элементов в эксперименте № 1 быстро выходят на плато и могут уменьшаться, а в эксперименте № 2 только растут. Обратим внимание на врезки рис. 4, в, г. Взаимодействующие с раствором сульфиды были оставлены на долгое время, которое диктовалось датой выполнения контрольных химических анализов в Аналитическом центре ИГМ СО РАН. Полученные данные подтверждают, что равновесие не достигнуто и после 119 сут., и концентрации металлов продолжали расти, за исключением Fe в воде. На некотором этапе они превышают те, которые мы пытались достичь, меняя режимы увлажнения и высыхания (исключая кислотно-щелочную вытяжку, см. рис. 4, а, б). Наглядной демонстрацией образования вторичных фаз Fe является рис. 5, где на фотографии, полученной при помощи сканирующего электронного микроскопа, видны халькопирит, пирит и новые осадки состава Fe₂O₃-Fe(OH)_{3(тв)} (точнее диагностировать не удалось). В растворах ФК содержание железа растет вплоть до 8.7 мг/л, причем соответственно кислотности и содержанию C_{орг} оно выше в более кислом растворе, содержащем больше ФК (раствор 2, эксперимент № 2). Как было сказано ранее, образование металлорганических комплексов (11) препятствует удалению железа в виде Fe(OH)_{3(тв)}. Разную склонность к гидролизу Fe³⁺ и Cu²⁺ ((5), (12)) наглядно демонстрирует смена положения кривых их концентраций по отношению к таковым с растворами ФК (см. рис. 4, в, г, линия 1). Гидроксиды меди не осаждаются в растворах без ФК при pH = 4.3 (см. рис. 4, г, линия 1) в отличие от подобных растворов с pH ≈ 6 (см. рис. 4, б, линия 1).

Гораздо интереснее момент, связанный с тем фактом, что в воде содержания Cu выше, чем

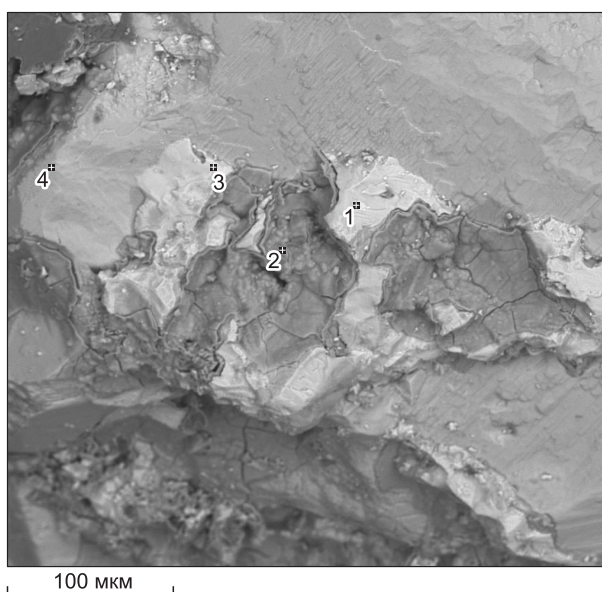


Рис. 5. Фрагмент образца окисленного рудного материала.

1, 3 — халькопирит, 2 — гематит, 4 — пирит.

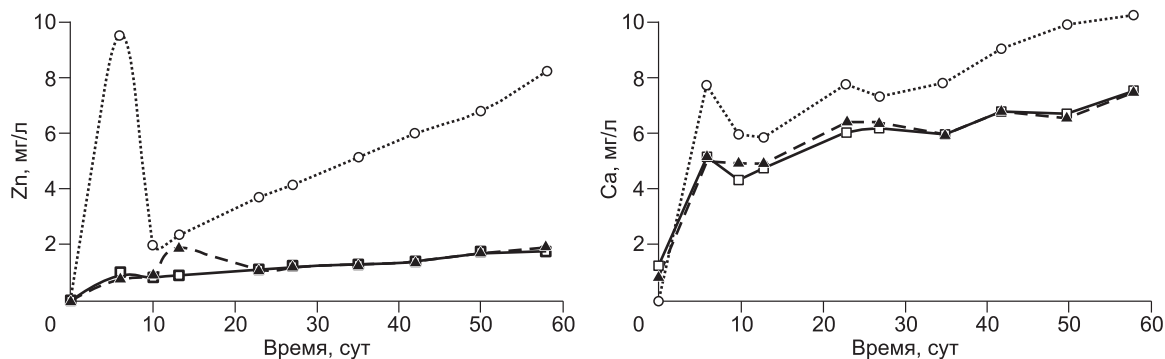


Рис. 6. Изменение концентрации цинка и кальция в эксперименте № 2.

Усл. обозн. см. на рис. 3.

в растворах ФК (см. рис. 4, з), хотя известно, что медь образует устойчивые комплексы с ФК [Варшал и др., 1993; Соколова и др., 2006; Путилина и др., 2009]. Более того, декатионизация на КУ-2 имела результатом перевод ФК в H^+ -форму и устранение влияния конкурирующих катионов, в частности, кальция. Это было сделано для того, чтобы усилить эффект перевода меди в раствор, моделирующий кислотный рудничный дренаж с участием ФК, но в результате обнаружен противоположный эффект: концентрация Ca в воде быстро опережает ее рост в растворах ФК и достигает 27 мг/л на 119-е сутки (ПДК 1 мг/дм³).



Если обратиться к записи реакции (9), то, исходя из значения константы $lgK \approx -3.5$, можно ожидать, что при $pH \approx 3.5$ около 50 % функциональных групп ФК, потенциально ответственных за комплексообразование с тяжелыми металлами, будет находиться в виде ассоциированных групп ФК-ОН (т.е. — $COOH$), и только лишь половина в виде отрицательно заряженных ФК- O^- (11). Молекулы с недиссоциированными функциональными группами ФК-ОН, согласно реферативным данным [Antonijevic, Petrovic, 2008], напротив, обладают ингибирующим эффектом, маскируя поверхность растворяющегося сульфида от окисляющих агентов, а также захватывая по механизму адсорбции часть катионов меди, железа и т.д. Подчеркнем, что здесь речь не идет о ГК, наиболее высокомолекулярных гуминовых кислотах, известных как раз своей сорбционной способностью и удалением токсичных соединений в осадок [Патент..., 2001].

Небольшой, но заметный первоначальный скачок концентраций меди был отмечен в воде при первом опробовании на 6-е сутки (4.6 г/л), потом значения уменьшались, а после 23 сут уже только возрастали. Еще более отчетливо подобный скачок отмечен для концентрации цинка (9.5 мг/л), с падением до 2.0 мг/л и увеличением до 16 мг/л на 119-е сутки. Более того, подобная закономерность отмечена и для кальция (рис. 6). Как было сказано выше, образец предварительно обрабатывали HCl , но тем не менее Ca все равно обнаружен в растворах выщелачивания. Обратим внимание на исходные его содержания в растворах без и в присутствии ФК: в первом случае он не обнаружен, во втором — присутствует в количестве 1.1 мг/л. Следовательно, Ca переходит в раствор при растворении образцов руд, однако его несравненно меньше, чем в эксперименте № 1. Меньше настолько, что это не приводит к значительной нейтрализации растворов (6), значения pH находятся в кислой области. Напомним, что для полной нейтрализации кислоты, выделяющейся при окислительном растворении пирита, на один ее моль необходимо два моля кальцита [Blowes et al., 2003]. Все, что сказано для меди по поводу более высоких концентраций в воде, относится к Zn и Ca . Следовательно, вопрос о том, способствуют ФК переносу металлов, как это традиционно считается, или сдерживают их миграцию, во многом определяется кислотностью–щелочностью среды наряду с концентрациями ФК и металлов, причем главным образом с соотношением ФК/Ме.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ И ВЫВОДЫ

В модельных экспериментах использовались только природные материалы — это сульфидные руды и водные вытяжки из торфа. Постулировалось, что открытое хранение вещества измельченных сульфидных руд в виде отвалов или насыпных хвостохранилищ обогащения при взаимодействии с атмосферными осадками и паводковыми водами приведет к формированию кислых дренажных вод, при этом вымываемые из окружающих растительных сред (дернина, торф и т.д.) органические кислоты бу-

дуг способствовать миграции металлов за счет образования металлоорганических комплексов. Однако результаты не подтвердили однозначность исходных положений. Оказалось, что ситуация во многом зависит от кислотности растворов, образующихся при окислительном выщелачивании руд.

На начальном этапе взаимодействия вещества руд с растворами, благодаря присутствию некоторого количества карбонатов, имеется достаточный нейтрализующий потенциал пород (эксперимент № 1). В воде это приводит к удалению Fe и Cu в твердую фазу за счет гидролиза катионов и образования гидроксидов или оксидов. В то же время растворы ФК имеют несколько более низкий pH (4—5.5), что препятствует гидролизу и способствует накоплению металлов в растворе в зависимости от содержания в них $C_{орг}$. Концентрации металлов после первого круглого подъема (более высокие скорости окисления начального периода) выходили на плато и подобно pH оставались постоянными до 70 сут (даже с учетом ошибки определения разными методами). Исключение составляли концентрации железа в кислотно-щелочной вытяжке (см. рис. 4, а, линия 3), в которой по сравнению с природными водами была высокая концентрация ГФК. Обнаружено, что в конце эксперимента в растворах выщелачивания присутствовали выше ПДК Zn, Cd, Co и кальций до 60 мг/л ($1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Несмотря на то, что в опытах уже на 15-й день устанавливалось стационарное состояние в системе (растворы с ФК) и стабилизировались как pH, так и концентрации Fe и Cu, в природных условиях оно будет нарушаться за счет притока свежих растворов, удаления вторичных продуктов и т.д. Поэтому, если в породно-рудном веществе нейтрализующий потенциал (НП) выше кислотопродуцирующего (КП), которые можно оценить с помощью обычных тестов по соотношению количеств сульфидной серы и CO_3^{2-} [Гаськова, Бортникова, 2007], то необходимо минимизировать доступ растворенных органических кислот. Нельзя не сказать, что существуют указания на то, что металлы, связанные в комплексы типа ГФК-ОМе $^{Z-1+k}$, гораздо менее токсичны для биоты и человека [Stumm, Bilinski, 1979], но этот вопрос мы оставляем до выяснения количественных форм нахождения катионов в растворах ГФК с помощью построения термодинамических моделей, хотя первые результаты уже получены [Новикова, 2010].

В дальнейшем при истощении НП (богатое сульфидами вещество) ситуация может измениться. Кислые растворы способны накапливать все больше металлов, например, в эксперименте № 2 стационарного состояния не достигалось и на 119-е сутки. Закономерность установления более высоких концентраций в растворах ФК в этом случае относится только к Fe(III), которое гидролизует в воде при pH = 4.3. Тяжелые металлы (Cu, Zn, Cd) в кислых фульватных растворах (pH = 3.35—3.55) накапливаются в растворах в прямой зависимости от количества $C_{орг}$, но меньше, чем в воде. Можно констатировать, что высокомолекулярные органические кислоты в области устойчивости их ассоциированных форм (pH < $K_{дис.}$) способны ингибировать выщелачивание токсичных металлов. В этом случае ФК становятся по свойствам подобными ГК, которые традиционно считаются адсорбентами для удаления вредных примесей. Это означает, что в случае повышенной кислотности вод (КП > НП), наоборот, можно грамотно организовать в районе складирования рудных отвалов дренажные устройства, используя природные ГФК для совместной коагуляции с гидроксидами железа с целью удаления малорастворимых металлоорганических комплексов токсичных металлов.

Таким образом, на основании полученных результатов экспериментальных исследований можно сделать выводы.

При исчерпании кислотонейтрализующего потенциала пород складированные в хвостохранилище отходы обогащения сульфидных руд месторождения Кызыл-Таштыг могут давать начало формированию кислых дренажных вод, содержащих токсичные металлы (Cu, Zn, Cd). Поэтому проведение тестов типа АВА (Acid-Base Accounting) необходимо.

Режим смены сухих/влажных условий химического выветривания сульфидных руд приводит к интенсивному образованию вторичных оксидов, препятствующих окислению минералов. Предохранение вещества хвостохранилищ от избыточных перемещений и нарушений должно способствовать установлению стационарного режима выщелачивания сульфидов.

Влияние природных органических кислот на растворимость сульфидных минералов зависит от кислотности/щелочности растворов. В целом существует узкий интервал, где миграционная способность Cu и Zn(Cd) увеличивается за счет комплексообразования с фульвокислотами: $3.5 < pH < 6$, т.е. до начала осаждения гидроксидов.

Тяжелые металлы (Cu, Zn, Cd) в кислых фульватных растворах (pH = 3.35—3.55) накапливаются в прямой зависимости от количества $C_{орг}$, но меньше, чем в воде. ФК в области устойчивости ассоциированных форм (pH < $K_{дис.}$) способны ингибировать выщелачивание токсичных металлов, становясь по свойствам подобными ГК, которые традиционно считаются адсорбентами для удаления вредных примесей.

ЛИТЕРАТУРА

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2006, 168 с.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гуминовые вещества в биосфере. М., Наука, 1993, 237 с.

Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Будашкина В.В., Мельгунов М.С., Бобров В.А. Свидетельства фракционирования химических элементов в атмосфере Западной Сибири по данным исследования верхового торфяника // Геохимия, 2003, № 12, с. 1337—1344.

Гаськов И.В., Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р. Факторы концентрирования элементов-примесей в рудах колчеданных месторождений юга Сибири // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (3), с. 303—317.

Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. К вопросу о количественном определении нейтрализующего потенциала вмещающих пород // Геохимия, 2007, № 4, с. 461—464.

Гаськова О.Л., Новикова С.П. Экспериментальное изучение растворимости сульфидных минералов в присутствии природных фульвокислот // Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Томск, Изд-во НТЛ, 2012, с. 89—92.

Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью: Автореф. дис. ... к.х.н. М., МГУ, 1997, 22 с.

Дину М.И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот в водной среде с ионами железа и цинка // Водные ресурсы, 2010, т. 37, № 1, с. 65—69.

Легин Е.К., Трифионов Ю.И., Хохлов М.Л., Суглобов Д.Н., Легина Е.Е. Влияние биогенного восстановления железа в почвах на миграционное поведение радионуклидов и тяжелых металлов // Труды Радиового института им. В.Г. Хлопина. Т. XII. СПб., Радиовый институт, 2007, с. 148—168.

Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.Н., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М., Наука, 2006, 261 с.

Новикова С.П. Формы нахождения Cu(II) в водах, содержащих природные гумусовые кислоты (по результатам термодинамического моделирования) // Материалы XV Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий». Новосибирск, НГУ, 2010, с. 150.

Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский общобразовательный журнал, 1997, № 2, с. 56—63.

Патент РФ № 2174107 С02F1/62. Способ нейтрализации и очистки сточных вод / Косов В.И., Баженова Э.В. 2001.

Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. СПб., Наука, 1993, 221 с.

Прудников С.Г., Кононенко Н.Б., Петрова Л.И. Условия образования россыпей Тапса-Каахемской золотоносной зоны Тувы и их связь с коренными источниками // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (2), с. 243—260.

Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. Аналитический обзор. Сер. Экология, Вып. 90. Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 2009, 155 с.

Соколова О.В., Шестакова Т.В., Гричук Д.В., Шваров Ю.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в системе вода — донные отложения при автотранспортном загрязнении // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2006, № 3, с. 36—45.

Стекольников К.Е., Котов В.В., Гасанова Е.С., Ненахов Д.В. Исследование состава гумусовых веществ методом УФ-спектроскопии // АГРО XXI, 2009, <http://www.agroxxi.ru>.

Abraitis P.K., Pattrick R.A.D., Kelsall G.H., Vaughan D.J. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems // Miner. Mag., 2004, v. 68, № 2, p. 343—351.

Antonijevic M.M., Petrovic M.B. Copper corrosion inhibitors: a review // Int. J. Electrochem. Sci., 2008, v. 3, p. 1—28.

Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments / Eds. A. Violante, P.M. Huang, G.M. Gadd. New Jersey, John Wiley & Sons, 2008, 658 p.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L., Weisener C.G. The geochemistry of acid mine drainage // Treatise on Geochemistry, 2003, v. 9, p. 149—204.

Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents // J. Colloid and Interface Sci., 2004, v. 277, p. 1—18.

- Claff S.R., Burton E.D., Sullivan L.A., Bush R.T.** Metal partitioning dynamics during the oxidation and acidification of sulfidic soil // *Chem. Geol.*, 2011, v. 286, p. 146—157.
- Companys E., Puy J., Galceran J.** Humic acid complexation to Zn and Cd determined with the new electroanalytical technique AGNES // *Environ. Chem.*, 2007, v. 4, p. 347—354.
- Filius J.D., Meeussen J.C.L., Lumsdon D.G., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H.** Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, № 8, p. 1463—1474.
- Garcia-Mina J.M.** Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost // *Org. Chem.*, 2006, v. 37, p. 1960—1972.
- Ge Y., Hendershot W.** Modeling sorption of Cd, Hg and Pb in soils by the NICA-Donnan model // *Soil and Sediment Contamination*, 2005, v. 14, p. 53—69.
- Gungor E.B.O., Bekbolet M.** Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption // *Geoderma*, 2010, v. 159, p. 131—138.
- Hummel W., Glaus M.A., Van Loon L.R.** Trace metal-humate interactions. II. The conservative roof model and its application // *Appl. Geochem.*, 2000, v. 15, p. 975—1001.
- Kabata-Pendias A.** Trace elements in soils and plants (3rd ed.) CRC Press LLC, 2001, 331 p.
- Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P., Van Riemsdijk W.H.** Ion binding to natural organic matter: general considerations and the NICA-Donnan model // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, v. 265, p. 40—54.
- Kumpulainen S., Von der Kammer F., Hofmann T.** Humic acid adsorption and surface charge effects on schwertmannite and goethite in acid sulphate waters // *Water Res.*, 2008, v. 42, p. 2051—2060.
- Leenheer J.A., Wershaw R.L., Brown G.K., Reddy M.M.** Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances // *Appl. Geochem.*, 2003, v. 18, p. 471—482.
- Lengke M.F., Davis A., Bucknam Ch.** Improving management of potentially acid generating waste rock // *Mine Water Environ.*, 2010, v. 29, p. 29—44.
- Liu A., Gonzalez R.D.** Modeling adsorption of copper(II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid // *Langmuir*, 2000, v. 16, p. 3902—3909.
- Lofts S., Tipping E.** An assemblage model for cation binding by natural particulate matter // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62, № 15, p. 2609—2625.
- Lutsik V., Sobolev A.** The investigation of the kinetics of hydrochemical oxidation of metal sulphides with the aim of determination of the optimal conditions for the selective extraction of molybdenum from ores // *J. Mining and Metallurgy*, 2005, v. 41B, p. 33—45.
- Manceau A., Matynia F.** The nature of Cu bonding to natural organic matter // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 2556—2580.
- Pugaev D., Nicol M., Senanayake G.** The mechanisms of the passivation of sulfide minerals in oxidative leaching processes // *Proceedings of the 6th Southern African Base Metals Conference. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy (SAIMM)*, 2011, p. 39—48.
- Qiu M., Xiong S., Zhang W., Wang G.** A comparison of bioleaching of chalcopyrite using pure culture or a mixed culture // *Miner. Engineering*, 2005, v. 18, p. 987—990.
- Rimstidt J.D., Chermak J.A., Gagen P.M.** Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions // *Environmental geochemistry of sulfide oxidation* / Eds. C.N. Alpers, D.W. Blowes. ACS Symposium Series 550, Washington, 1994, p. 2—13.
- Salmon S.U., Malmstrom M.E.** Geochemical processes in mill tailings deposits: modelling of ground-water composition // *Appl. Geochem.*, 2004, v. 19, p. 1—17.
- Stumm W., Bilinski H.** Trace metals in natural waters: difficulties of interpretation arising from our ignorance of their speciation // *Advances in water pollution research*. N.Y., Pergamon Press, 1979, p. 39—49.
- Sutton R., Sposito G.** Molecular structure in soil humic substances: the new view // *Environ. Sci. Technol.*, 2005, № 39 (23), p. 9009—9015.
- Tipping E.** Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances // *Aquat. Geochem.*, 1998, v. 4, p. 3—48.
- Wengel M., Gleixner G.** Preparative isolation and characterization of heavy metal complexes from acid mine drainage and surface wastewater // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 2006, v. 34, p. 568—578.