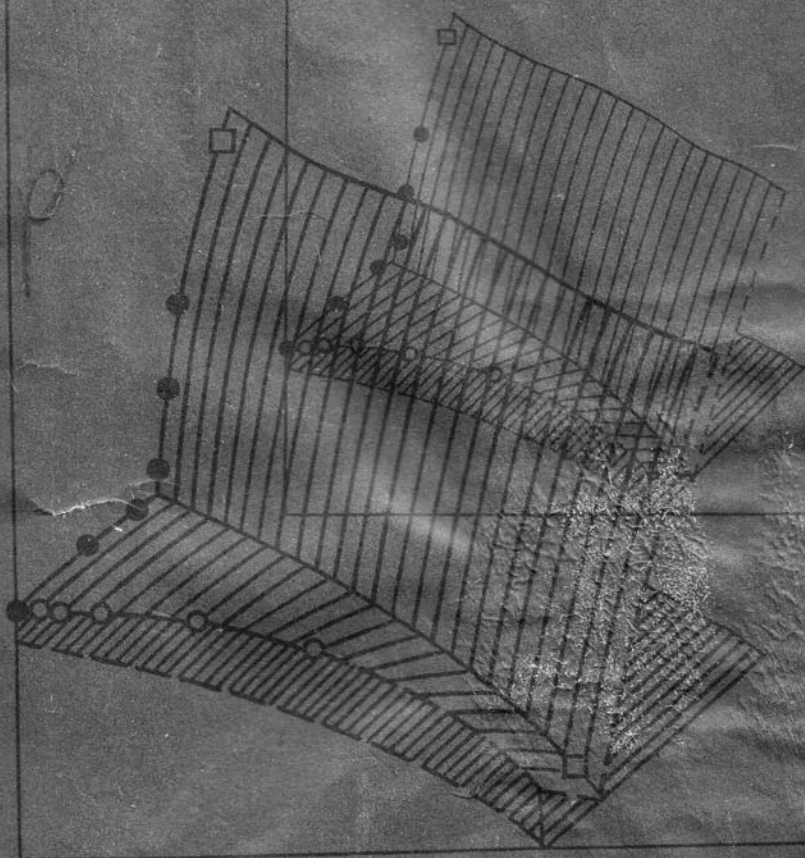


п-1742  
вып. 797

А. Б. ПТИЦЫН

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ  
ГЕОТЕХНОЛОГИИ  
МЕТАЛЛОВ  
В УСЛОВИЯХ  
МЕРЗЛОТЫ



п - 1742

1-й экз.

вып. 797 АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ им. 60-летия СОЮЗА ССР  
ВЫПУСК 797

А.Б. ПТИЦЫН

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ ГЕОТЕХНОЛОГИИ  
МЕТАЛЛОВ  
В УСЛОВИЯХ  
МЕРЗЛОТЫ

Ответственный редактор  
доктор геолого-минералогических наук Г.Р. Колонин

Контрольный экземпляр



НОВОСИБИРСК  
"НАУКА"  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1992

ОТДЕЛЕНИЕ  
ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
Библиотека по естественным  
наукам АН СССР

Геохимические основы геотехнологии металлов в условиях мерзлоты / Птицын А.Б. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. – 120 с.  
ISBN 5-02-030013-6.

В монографии впервые дано комплексное научное обоснование возможности использования геотехнологических методов добычи цветных, редких и благородных металлов в условиях многолетней мерзлоты и сурового климата. Оно базируется на обобщении большого литературного материала и на результатах собственных оригинальных исследований в области моделирования процессов выщелачивания руд при положительных и отрицательных температурах. Освещены вопросы термодинамики дисперсных промерзающих систем вода – порода. Даны практические рекомендации по геотехнологии металлов в условиях мерзлоты, кратко рассмотрены возможные экологические последствия неконтролируемого складирования отвалов бедных руд.

Книга предназначена для специалистов в области геохимии, геотехнологии, горного дела, мерзлотоведения.

Табл. 27. Ил. 46. Библиогр.: 156 назв.

#### Рецензенты

доктора геолого-минералогических наук Л.Ф. Наркелюн,  
А.И. Трубачев, В.Н. Шаранов

#### Утверждено к печати

Институтом геологии и геофизики им. 60-летия Союза ССР  
СО АН СССР

П 1804020000-001 338-91 II полугодие © Издательство "Наука",  
042(02) - 92 1992

ISBN 5-02-030013-6

## ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях при остром дефиците финансовых, материальных и трудовых ресурсов вопросы снижения себестоимости, роста производительности труда и охраны окружающей среды при добыче полезных ископаемых приобретают особое значение. В горном деле создалось положение, когда необходимость отработки бедных и глубокозалегающих месторождений растет, а уровень науки и техники не позволяет решить поставленные задачи при одновременном повышении экономической эффективности производства и удовлетворении требований охраны окружающей среды. Разрешение этой кризисной ситуации связано с научно-технической революцией в горном деле – с поиском принципиально новых решений, основанных на соединении в недрах операций по добыче, обогащению и передулу полезных ископаемых, т.е. на геотехнологической основе.

Под геотехнологическими методами добычи понимается частичная или полная технологическая переработка добываемого полезного ископаемого непосредственно в недрах в условиях естественного залегания путем перевода полезного компонента в подвижное состояние на основе тепловых, массообменных, химических, гидродинамических и микробиологических процессов. Подземное, отвальное и кучное выщелачивание металлов – частные случаи геотехнологии. Геотехнологические методы в последние годы получают все более широкое распространение в мировой практике главным образом для добычи меди, золота, серебра, серы, водорастворимых солей, а также молибдена, свинца, цинка, марганца и других полезных компонентов.

Отдельные работы в области геотехнологии известны давно. Первый патент на подземное выщелачивание золота был выдан в России в 1896 г. В настоящее время добыча цветных и благородных металлов методами геотехнологии осуществляется в США, Испании, Чили, Чехо-Словакии, Канаде, Мексике и ряде других стран. Наибольший промышленный опыт накоплен по выщелачиванию из забалансовых руд меди и золота /см., например: Pojar, 1974/. В США в 1980 г. таким способом добывалось около 20 % потребляемой меди. Себестоимость цементной меди, полученной кучным выщелачиванием, по данным США, в 2–5 раз ниже себестоимости меди, полученной по традиционной технологии /Ward, 1973/.



Наиболее распространенным агентом для выщелачивания цветных металлов является смесь серной кислоты и сульфата трехвалентного железа, в меньшей степени – смесь аммиака и карбоната аммония. В патентной литературе имеются предложения об использовании для этой цели сернистой, соляной, азотной кислот, хлора, сульфата аммония и других реагентов. Для выщелачивания благородных металлов используют цианиды натрия и калия, органические цианиды (циангидрины), тиомочевину /см., например: Roman, Benner, 1973; Rosenweig, 1976/.

В мировой литературе известны публикации с результатами экспериментальных исследований по условиям выщелачивания никеля, кобальта, железа, мышьяка, олова, кадмия, редкоземельных элементов. Имеются предложения по составу растворов для комплексного извлечения металлов из руд.

Существенная (в 5–10 раз) интенсификация процесса выщелачивания сульфидных руд цветных металлов достигается вследствие жизнедеятельности тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* /Habashi, 1970/. Ускоряющее действие бактерий заключается, во-первых, в окислении закисного железа в окисное, которое, в свою очередь, является активным окислителем сульфидов, и, во-вторых, в непосредственном окислении самих сульфидных минералов. Тионовые бактерии могут использоваться при выщелачивании меди, никеля, цинка, мышьяка, кадмия, золота и других металлов, причем искусственное внесение бактерий в рудную массу обязательно. Путем специальной или естественной адаптации с использованием различных мутагенных факторов можно получить культуру со свойствами, необходимыми для ее промышленного использования. Проводится активный поиск микроорганизмов, которые позволят осуществлять процесс выщелачивания металлов не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах, а также при низких положительных температурах.

Что касается промышленного выщелачивания цветных металлов в условиях мерзлоты, то информация на эту тему отсутствует как в отечественной литературе, так (согласно результатам обращения к иностранным библиографическим базам данных) и в зарубежной. Единственный известный автору пример технологического выщелачивания металлов при отрицательных температурах – опыт фирмы "Анаконда"/Адамов, Панин, 1974/, которой при кучном выщелачивании меди удалось в результате интенсивной аэрации добиться практически постоянной температуры внутри кучи независимо от температуры окружающего воздуха, в зимнее время отрицательной. Разогрев рудной массы в этом случае осуществлялся вследствие экзотермического эффекта реакций окисления сульфидов.

В современных экономических проработках перспективы прироста добычи цветных и редких металлов в нашей стране связываются прежде всего с сибирским регионом. Однако территория Сибири характеризуется широким распространением многолетней мерзлоты и суровой зимой, в то время как весь мировой опыт использования геотехнологии, за небольшим исключением, относится к услови-

ям теплого климата. Вместе с тем обширный фактический материал, накопленный геохимиками–мерзлотоведами, свидетельствует о том, что процессы химического выветривания в зоне мерзлоты протекают достаточно интенсивно, причем некоторые химические элементы, инертные при положительных температурах, здесь становятся достаточно подвижными.

Процессы искусственного выщелачивания при геотехнологической добыче металлов аналогичны процессам естественного выщелачивания в корках выветривания, поэтому накопленные геохимиками данные о составе природных вод, формах и концентрациях в них металлов, динамике выщелачивания руд и пород растворами различного состава, скоростях и масштабах миграции металлов как в свободных, так и в поровых растворах и т.д. могут служить основой для разработки геотехнологических схем добычи различных металлов.

На протяжении многих лет постоянное внимание и разностороннюю помощь в работе оказывал автору доктор геолого–минералогических наук Г.Р. Колонин. Предшествующие исследования, результаты которых частично использованы при написании книги, выполнены совместно с кандидатом геолого–минералогических наук Е.И. Сысоевой, кандидатами физико–математических наук А.А. Игнатовым и А.А. Наумовым, а также Т.К. Панцуркиной и Н.В. Максимовой. Большую помощь при оформлении рукописи оказала К.В. Силиник. Всем им автор выражает свою искреннюю признательность.



# 1. ХИМИЧЕСКОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ В КРИОЛИТОЗОНЕ

До начала 60-х гг. область распространения многолетней мерзлоты считалась зоной химического покоя. Однако работами последующих лет /Ананян, 1952; Дербенева, 1965; Иванов А.В., 1983, 1987; Иванов О.П., 1965-1967; Мельников и др., 1988; Общее мерзлотоведение, 1978; Основы гидрогеологии, 1982; Питулько, 1977; Тютюнов, 1960, 1961, 1965; Уошборн, 1988; Шварцев, 1963, 1972; Allan, Hornbook, 1970; Williams, 1963; и др./ убедительно доказано, что и в криолитозоне активно протекают процессы химического выветривания, миграции и переотложения вещества.

Согласно И.А. Некрасову и И.В. Климовскому /1978/, поверхностная часть земной коры в области распространения многолетней мерзлоты (рис. 1) состоит из слоя сезонного оттаивания (А) мощностью от нескольких сантиметров до 4-6 м и криолитозоны, имеющей на протяжении всего года нулевую или отрицательную температуру. В криолитозоне, в свою очередь, выделяются многолетнемерзлые породы (Б<sub>1</sub>), т.е. горные породы, сцементированные льдом или включающие лёд как мономинеральную породу, морозные горные породы (Б<sub>2</sub>), не имеющие видимых включений льда, и охлажденные горные породы (Б<sub>3</sub>), имеющие нулевую или отрицательную температуру, но содержащие воду в жидкой фазе в виде высокоминерализованных рассолов. Кроме того, выделяется слой суточных (а) и годовых (б) колебаний температуры.

В нашей стране многолетние мерзлые породы распространены более чем на 40 % территории (в том числе охватывают всю зону БАМ). Температура мерзлых пород, за редким исключением, не опускается ниже -10 °С при мощности криолитозоны до 1000

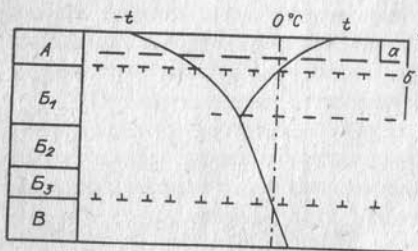


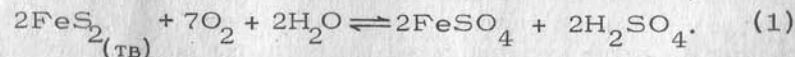
Рис. 1. Схема строения многолетней мерзлоты /Некрасов, Климовский, 1978/.

и даже до 1500 м. Например, по данным наблюдений 1962-1965 гг. в скважинах в Нижнеингамакитской котловине /Некрасов, Климовский, 1978/ температура пород у подошвы слоя с годовыми колебаниями составила от -5,0 до -0,5 °С при мощности криолитозоны от 105,0 до 18,0 м и мощности слоя летнего оттаивания от 0,85 до 4,5 м соответственно.

Температурный режим верхнего слоя пород (глубина сезонного протаивания, мощность слоя колебаний температуры и т.д.) в значительной степени определяется состоянием поверхности - залеженностью, почвенным слоем, наличием мхов, снежным покровом и т. д.

Главными внешними агентами химического выветривания горных пород и руд являются кислород и вода. Другие реагенты (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> и т. д.) в значительной мере образуются in situ. Например, в районах распространения сульфидных руд вследствие их окисления образуется серная кислота, концентрация которой в поверхностных водах в наиболее благоприятных условиях - в районе богатых колчеданных руд - может достигать 88 г/л /Крейтер и др., 1958/. Обычно концентрация сульфат-иона в поверхностных водах в районах сульфидной минерализации колеблется от десятков до сотен миллиграммов на литр, а pH от 5-6 до 2 (табл. 1).

Способность к окислению сульфидных минералов железа и меди уменьшается в ряду пирротин - халькопирит - борнит - халькозин /Шварцев, 1963/. Обязательным условием интенсивного окисления сульфидных руд на значительные глубины является их выход на земную поверхность, т.е. контакт с кислородом воздуха. Результаты экспериментов по выщелачиванию пирита при отрицательных и положительных температурах различными растворителями /Иванов, Базарова, 1985/ показали, что даже дистиллированная вода способна растворять пирит (в том числе и при -10 °С) с образованием кислого (pH = 3,5 ÷ 4) сульфатного (10 ÷ 30 мг/л SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) раствора за счет его окисления растворенным в воде кислородом:



При достатке кислорода двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, образуя самый ходовой в геотехнологии выщелачивающий раствор: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Таким образом, контакт сульфидных руд с атмосферой обеспечивает образование начальных порций выщелачивающего раствора, который, проникая вглубь по трещинам и порам, производит химическое выветривание пород, формируя зону окисления. Мощность зоны окисления определяется проницаемостью пород и длительностью процесса.

Зональность состава подземных вод в разрезе сульфидных месторождений, расположенных в зоне многолетней мерзлоты, отра-

Таблица 1. Концентрации некоторых элементов в водах в пределах зон сульфидной минерализации, мг/л /Шварцев, 1963/

Место отбора проб	Водопункт	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu	Ni
Месторождение	Скважина	5,6	50	0,90	12,0
Норильск I	Карьер	2,0	210	18,00	300,0
Оруденение на	Ручей	4,8	90	0,05	-
р. Серебряной	Капез из мерзлой породы	3,0	530	0,40	0,5
Оруденение на	То же	2,0	1125	15,00	-
р. Кулюмбе					

Окончание табл. 1

Место отбора проб	Водопункт	Pb	Zn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Месторождение	Скважина	1,3	1,5	2,0	-
Норильск I	Карьер	13,5	30,0	120,0	12,0
Оруденение на	Ручей	-	0,5	2,0	-
р. Серебряной	Капез из мерзлой породы	-	9,8	4,0	3,0
Оруденение на	То же	0,6	2,3	8,0	600,0
р. Кулюмбе					

жает интенсивность геохимических процессов. С.Л. Шварцевым и А.А. Лукиным /1965/ эта зональность рассмотрена на примере ряда медно-никелевых месторождений северо-западной части Сибирской платформы. Авторы опробовали подземные воды и лед на глубинах до 400 м. Полученные данные по составу вод позволяют в пределах развития мерзлых пород выделить три зоны: первичных сульфидных руд, окисленных руд и внутри последней зону активного водообмена (деятельный слой). Наиболее низкие концентрации металлов (Zn, Cu, Co, Ni, Ti, Cr) и близнеитральные значения pH характерны для деятельного слоя. В зоне окисленных руд pH опускается до 2 ÷ 3, а концентрация титана возрастает на порядок, хрома - на два, цинка - на три, меди - на четыре, никеля - на пять, а кобальта - на шесть порядков (!). Зона первичных руд занимает промежуточное положение по концентрациям растворов.

Таким образом, зона окисления, расположенная в постоянно мерзлых породах, является областью активного выщелачивания цветных металлов, поставляющей концентрированные растворы в деятель-

ный слой, в котором они разубоживаются поверхностными водами и выносятся за пределы месторождения.

Одним из факторов, интенсифицирующих процессы химического выветривания, является экзотермический эффект реакций окисления сульфидов, за счет которого может происходить существенный разогрев рудной массы. Так, например, согласно термодинамическим расчетам руда, содержащая 1,5-2 % сульфидов, основную массу которых составляют борнит и халькозин (нами рассматривалась усредненная руда Удоканского месторождения), при условии их полного окисления растворенным кислородом может разогреться на 40-50 °С. Тепловые эффекты реакций окисления сульфидных минералов существенно зависят и от того, какой минерал окисляется, и от того, что является окислителем (табл. 2).

Экспериментальное изучение тепловых эффектов реакций взаимодействия скальных пород (габбро-диабазы и кимберлита) с 1 н. растворами HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /Дербенева, 1965/ показало, что 1) реакции протекают быстро (через 60 мин эффекты затухают); 2) при положительной температуре (21 °С) в первые 2-3 мин происходит резкое повышение температуры (тепловой эффект (Q) до 400 кал/100 г сухой породы), а затем значение теплового эффекта резко снижается; 3) при отрицательной температуре (-1 °С) такого резкого всплеска Q не происходит, зато он дольше сохраняется во времени; 4) в итоге разница в суммарном тепловом эффекте при положительной и отрицательной температурах невелика (~25-35 %).

При взаимодействии с этими кислотами тонкодисперсных пород (каолин, асканит, суглинок) кривые Q = f(τ) при положительной и отрицательных температурах очень близки.

М.М. Дербенева /1965/ приводит суммарные удельные тепловые эффекты за разное время выщелачивания (табл. 3). За предельное выбрано время, по истечении которого измеряемый тепловой эффект опускается до ошибки измерения, что принимается автором за признак окончания реакции.

Как видно, максимальный тепловой эффект имеет место при выщелачивании кимберлита. В этом случае температура породы повысится на 50-70 °С (при исходной -1 °С).

Экзотермические эффекты реакций взаимодействия руд и пород с природными растворами могут явиться причиной образования в многолетней мерзлоте таликов /Перельман, 1968/.

Присутствие в рудах карбонатных минералов (кальцита, доломита и др.) естественно нейтрализует серную кислоту, образующуюся при окислении сульфидов. Ряд авторов считает, что в присутствии карбонатов скорость окисления сульфидов резко замедляется. Этот тезис представляется спорным. Например, на Удоканском месторождении при значительной карбонатности пород (процент кальция колеблется от 1 до 50) широко развита зона окисления, в которой одним из главных окисленных минералов меди является малахит, причем можно наблюдать и современное образование малахитовых примазок на сульфидных рудах, извлеченных на поверхность.



Таблица 2. Тепловые эффекты реакций окисления некоторых сульфидов при исходной температуре 25 °С, ккал/моль

Окислитель	CuS	Cu <sub>2</sub> S	FeS <sub>2</sub>	CuFeS <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-13,1	-77,7	-100,1	-5,2
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-2,0	-16,5	-149,8	-46,0
O <sub>2</sub>	+165,7	+1141,8	+174,8	+352,4

Таблица 3. Результаты взаимодействия пород с 1 н. растворами HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /Дербенева, 1965/

Порода	t, °C	Время, мин	Тепловой эффект, кал/100 г породы		Сумма веществ, перешедших в раствор, мг/100 г породы	
			HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	мг/100 г породы	
					HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Оливяновский габбро-диабаз	+21,0	10	95,2	116,0	912,7	1191,0
Кимберлит	-1,0	10	63,0	76,8	450,1	706,2
Асканит	+21,0	28	1478,4	2028,0	3710,9	5812,5
	-1,0	28	1286,0	1006,0	-	-
	-1,0	74	1405,3	-	3278,2	-
	-1,0	108	-	1535,0	-	5056,4
Асканит	+21,0	14	125,7	269,2	3245,5	2720,0
	-1,0	14	97,5	183,0	2892,0	2371,2

Видимо, следует говорить не о замедлении процесса окисления сульфидов в присутствии карбонатов, а об изменении его механизма. В этом случае к первой стадии окисления сульфидных руд с переходом металла в раствор в виде сульфата (или аква-иона) по реакции (1) добавится взаимодействие образующегося раствора с карбонатом



направленное на образование малорастворимых соединений (гипса, сидерита и т. д.). Таким образом, присутствие во вмещающих сульфидных рудах породах таких минералов, как кальцит или доломит, значительно уменьшает подвижность цветных металлов в зоне окисления.

Таблица 4. Геохимическая характеристика основных типов подземных вод зоны активного водообмена (для районов с широким развитием многолетней мерзлоты) /Букаты и др., 1985/

t, °C	pH	мг/л							Минерализация, г/л	
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>
2,0	6,8	4,4	-	24	0	3	2	6	1	0,04
	0,0	13,2	37	0	7	11	4	4	1	0,06
	4,5	8,8	43	0	10	12	6	6	2	0,07
1,0	6,8	5,3	-	171	0	26	41	30	2	0,20
	4,0	8,8	140	8	14	9	40	40	6	0,22
	1,0	8,8	159	140	14	10	88	88	13	0,42
0,1	7,8	6,6	0,8	256	16	50	67	42	11	0,44
	2,0	8,0	13,2	98	27	178	37	104	5	0,46
	1,0	7,6	8,4	122	700	781	381	400	24	2,41
0,2	7,0	13,2	-	195	16	3018	1956	0	43	5,23
	2,0	7,1	29,2	73	0	7100	1868	2310	55	11,40
	4,0	7,4	424,0	49	58220	22808	12100	549	549	93,80

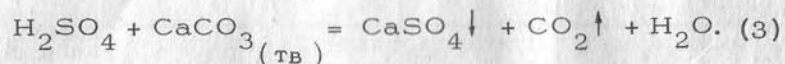
Грунтовые воды

Пластовые воды

Воды зон разломов



В присутствии значительно карбонатизированных пород раст-воры, образуемые за счет взаимодействия поверхностных вод с породами, приобретут нейтральный – щелочной характер с преобладанием бикарбонат-иона над остальными анионами (табл. 4). Так, например, на Белоусовском медно-полиметаллическом месторождении нами установлены шахтные воды как слабокислые (рН 4–6), так и щелочные (рН > 10), причем и из тех, и из других на стенках выработок происходило образование медных минералов. Как кислые сульфатные, так и щелочные бикарбонатные воды – активные агенты химического выветривания. Важным геохимическим агентом, способствующим углекислотному разрушению горных пород, является углекислый газ /Шварцев, Шубенин, 1973/, который образуется, например, при взаимодействии серной кислоты с карбонатами:



Кроме более распространенных сульфатных и гидрокарбонатных в ряде районов установлены и хлоридные воды, в том числе достаточно концентрированные (см. табл. 4).

Спецификой химического выщелачивания при отрицательных температурах является то, что здесь особое значение приобретают колебания температуры, поэтому наиболее интенсивным преобразованиям подвергается слой сезонных колебаний температуры. Действительность этого фактора объясняется тем, что он вызывает последствия как физического, так и химического характера, сочетание которых и способствует ускорению процессов химического выветривания. Использование подобного режима в экспериментах по выщелачиванию окисленных медных руд позволило нам /Птицын, Сысоева, 1987/ добиться в 1,5–2 раза более высокой скорости выщелачивания при температуре –18 °С, чем при комнатной.

Большое влияние на процессы химического выветривания, на очередность и интенсивность разрушения отдельных минералов и образования новых оказывают также кислотно-основные характеристики минералов или значения их электрохимических потенциалов /Яхонтова, 1987/. Например, для сернокислого раствора с рН = 3 Л.К. Яхонтова приводит следующий ряд минералов по возрастанию их устойчивости к разрушению (в скобках – электродный потенциал в вольтах): халькозин (0,25) – галенит (0,30) – халькопирит (0,35) – пирит "п"-типа (0,40) – пираргирит (0,41) – теннантит (0,45) – пирит "р"-типа (0,55).

Приведенные данные свидетельствуют о принципиальной возможности использования химического выщелачивания при добыче ряда металлов в условиях мерзлоты.

## 2. ПОДВИЖНОСТЬ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРИОЛИТОЗОНЕ

В области перигляционного литогенеза подвижность различных химических элементов существенно иная, чем в корях выветривания гумидной зоны. Например, В.Н. Макаров /1985/ отмечает, что подвижность натрия, кальция, цинка, кобальта в зоне мерзлоты ниже, чем в теплом климате, зато резко возрастает подвижность висмута, олова, сурьмы, мышьяка, таллия, ртути, серебра, хрома, бериллия. Отмечается высокая подвижность в криогенных ландшафтах также золота и вольфрама /Макаров, Винокуров, 1985/.

Характеристикой геохимической подвижности химических элементов является коэффициент водной миграции /Кожара, 1963/

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}, \quad (4)$$

где  $m_x$  – содержание элементов в водах, г/л;  $a$  – минерализация воды, г/л;  $n_x$  – содержание элементов в горных породах, %.

Порядок коэффициентов водной миграции ( $K_x$ ) в криолитозоне некоторых элементов приводит В.Л. Кожара /1963/: для Cl, S  $K_x = 5$ , Ca –  $5 \div 20$ , Mg, Na –  $1 \div 5$ , Mn –  $0,5 \div 1$ , Al, Fe, Ti –  $0,1 \div 1,0$ . Для сравнения: коэффициенты водной миграции Al, Fe, Ti в немерзлотных ландшафтах имеют порядок  $n \cdot 10^{-2} \div n \cdot 10^{-3}$ , т.е. в  $10 \div 1000$  раз ниже, чем в таежно-мерзлотных ландшафтах. В.Л. Кожара отмечает также, что коэффициенты водной миграции могут существенно меняться в зависимости от локальной геологической обстановки. Например, для одного боро-железородного скарнового месторождения миграционная способность "рудного" бора оказалась в 40 раз выше, чем "скарнового".

Ряды подвижности химических элементов в криолитозоне также заметно отличаются в различной геологической обстановке. Например, В.Н. Макаров /1980/ приводит данные для гранитоидных, терригенно-осадочных и карбонатно-осадочных массивов (табл. 5).

В.Н. Макаров /1985/ обращает внимание на принципиальное значение сравнительной роли механической и химической форм миграции химических элементов, указывая на превалирующее значение последней для криолитозоны. Например, химическое выветривание карбонатных пород происходит в 5 – 10 раз, а гранитоидных и метаморфических формаций – в 1,3 – 2 раза интенсивнее, чем физическое. Соотношение механических и химических форм миграции элементов для различных геологических формаций можно оценить на примере Якутии (табл. 6).

Таблица 5. Подвижность химических элементов ( $K_x$ ) в поверхностных водах северо-востока Якутии /Макаров, 1980/

Формация	100	10	1	0,1	0,01
Гранитоидная	C, Cl, Hg, S, As, Bi, Tl, Ag, Sb	Sn, B, Mg, Ni, F	Zn, Pb, Cu, V, Na, Y, Ca, Cr, Be, Mo, Mn	Ga, Ba, Si, Co	Ti, Al, Fe
Терригенно-осадочная	C, Cl, S, F, B, Ag, Na, Au, Hg	W, Be, As, Mg, Ca, Sr, Ba, Mo, Mn	Sn, Sb, Tl, Pb, Cr, Cu, Zr, Ti, Ni, Y	Zn, Fe	Co, Ga, Al, Si
Карбонатно-осадочная	C, S, Ag, Cl	Cd, Hg	Ca, Mn, Mg, Na, Tl, Sn	Cu, Ni, Mo, Cr, Pb, Zn, Ge, B, V	Ti

Таблица 6. Распределение микроэлементов в растворенном стоке рек основных геологических формаций Якутии /Макаров, 1985/

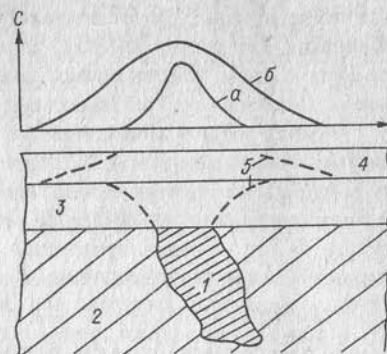
Химический сток, %	Гранитоидные	Терригенные	Карбонатные
> 80	Hg, Sb, As, Te, Ag	Hg, Sb, As, Ag, B, Mo, Sn	Ag, Cd, Hg
60 - 80	Sn, B, Ni, F, Bi	Zn, Pb, Ga	Te, Sn, Cu, Mn
40 - 60	Zn, Pb, Cu, V, Y, Cr, Be, Mo, Mn	Sr, Ba	Ni, Mo, Cr, Pb, Zn, Ge
20 - 40	Ga, Ba, Sr, Co	Y, Cu, Co	B, V, Ga
< 20	Ti, Al, Fe, Si	Ni, Cr, Mn, Ti, Si	Ti, Si

По результатам гидрохимических исследований в условиях многолетней мерзлоты С.Л. Шварцев /1963/ установил ряд геохимической подвижности элементов (в порядке возрастания): Ti - Ni - Be - V - Mo - Fe - Mn - Cr - Pb - Co - Sn - Ba - Ca - Cu - (As, Ag) - Mg - Na - Zn - Sb.

Определенную информацию о подвижности химических элементов несут данные об их ореолах рассеяния в областях распространения многолетней мерзлоты. В этих условиях ореолы рассеяния вокруг рудных тел, не выходящих на земную поверхность, имеют характерную веерообразную форму (рис. 2) /Кузнецов, Питулько, 1974/, причем раствор веера увеличивается пропорционально коэф-

Рис. 2. Вертикальный разрез и концентрационные кривые ореола рассеяния рудного тела /Кузнецов, Питулько, 1974/.

1 - рудное тело; 2 - вмещающие породы; 3 - мерзлые покровные отложения; 4 - сезонно-талый слой; 5 - изоконцентраты металла при опробовании с поверхности (а) и на уровне представительного горизонта (б).



фициенту водной миграции элемента, по данным указанных авторов максимальному для цинка, меди, никеля, урана и минимальному для титана, железа, циркония. Веерообразную форму ореолов рассеяния авторы объясняют тем, что в зимний период миграция водорастворимых соединений происходит преимущественно вверх по вертикали, а боковая миграция ограничена. Резкое расширение веера в верхней части обусловлено скачкообразным увеличением подвижности элементов в сезонно-талом слое. Широкие ореолы рассеяния (сотни метров) в сезонно-талом слое вокруг рудных тел жильной формы отмечены /Питулько, 1985/ для Mn, Cr, Ni, Zn, Mo, Ag, Pb. Более узкие ореолы (до 30-40 м) характерны для Ba, As, Au, Sn, W. Мерзлые ореольные воды характеризуются повышенным содержанием широкого круга металлов, отражающим состав руд, а также повышенным содержанием сульфат-иона и низкими значениями pH. В сезонно-талом слое ореольные воды подвергаются интенсивному разубоживанию и приобретают слабнокислую реакцию.

Миграция металлов в криолитозоне происходит 1) при положительных температурах в поверхностных водных потоках и 2) при отрицательных температурах в толще мерзлых пород. По формам миграции металлов в поверхностных водных потоках гидрохимиками накоплен большой фактический материал. Этот вопрос подробно рассмотрен во многих фундаментальных работах /см., например: Голева, 1977; Колотов и др., 1983; Линник, Набиванец, 1986; и др./.

Металлы могут переноситься водными потоками механически в виде взвеси, в коллоидной форме и в виде истинных растворов. Доля механического переноса весьма значительна для многих элементов - Ti, Al, Fe, Si, Ni, Cr, Mn, в меньшей степени - для Cu, Co, Ga, Ba, Sr, Y, B, V /Макаров, 1985/. Г.С. Коновалов с соавторами /1968/ приводят следующий ряд миграционной подвижности для металлов в системе взвесь - раствор:

Pb - Fe - Zn - V - Ni - Co, Cu.

Преобладание  
взвешенных форм

Преобладание  
растворенных форм



Для золота одной из основных форм миграции является коллоидная /Тайсаев, Плюснин, 1985/. В истинных растворах металлы переносятся в виде как простых (акватированных), так и комплексных ионов, наиболее устойчивых в данных условиях.

Относительно механизма и скоростей миграции химических элементов при отрицательной температуре в толще мерзлых пород еще не выработано четких представлений. Из общих соображений понятно, что миграция химических элементов в гетерогенной системе порода – лед – незамерзающий раствор может осуществляться как при перемещении влаги, так и путем диффузии.

### 3. МИГРАЦИЯ ВЛАГИ В КРИОЛИТОЗОНЕ

Горные породы в мерзлом состоянии представляют собой сложную многофазную систему, которая в силу непостоянства интенсивных параметров (температуры и давления) непрерывно находится в динамике. Рассматривая структуру мерзлых горных пород (или грунтов), следует выделить минеральный скелет и влагу в различных агрегатных состояниях с растворенными в ней компонентами пород. Известны различные классификации влаги в мерзлых грунтах – они критически рассмотрены Н.А. Цытовичем /Основы геокриологии, 1959/.

Кроме обычных агрегатных состояний воды (лед, жидкая и газообразная фазы) выделяют различные формы влаги, например, по устойчивости агрегатного состояния /Нерсесова, 1957/, по прочности связи с минеральной поверхностью /Цытович, 1947/.

Для описания процессов геотехнологического выщелачивания представляется наиболее удобной классификации влаги по прочности связи с поверхностью твердых частиц, т.е. разделение незамерзающей воды на связанную, ориентированную и свободную (рис. 3). По Н.А. Цытовичу /1947/, связанная вода характеризуется действием молекулярных сил в слое толщиной порядка нескольких десятков молекул. Для ориентированной (пленочной) воды главными движущими силами являются осмотические, а для свободной – капиллярные и гравитационные, что и определяет возможность и интенсивность миграции влаги в жидком состоянии. Другой формой миграции влаги в мерзлых толщах является парообразная, в частности, согласно А.А. Ананяну /1952/, связанная вода (по его терминологии "прочно связанная") может передвигаться только при переходе в пар.

Миграция воды в пористой гетерогенной системе определяется ее влажностью /Глобус, 1963/. Выделяются максимальная влажность (МГ) и влажность разрыва влагопроводных пленок (или капилляров) (ВРК). При влажности ниже МГ движения жидкости не происходит, а упругость водяного пара в пористом пространстве зависит не только от температуры, но и от влажности (U):

$$f_{H_2O} = \varphi(T, U).$$

Рис. 3. Схема строения влаги, окружающей минеральную частицу.

1 – связанная влага, 2 – ориентированная, 3 – свободная.



При влажности между МГ и ВРК упругость водяного пара зависит преимущественно от температуры, при наличии перепада температур происходит термоперенос влаги в виде жидкости и пара в сторону низких температур, в результате чего создается градиент влажности. Движущими силами миграции жидкости и пара в этом случае являются градиент поверхностного натяжения и градиент упругости пара, возникающие вследствие градиента температуры.

При влажности, равной или большей ВРК, термоперенос в холодную зону частично компенсируется перемещением жидкости под действием градиента влажности, в результате чего устанавливается постоянный градиент влажности, величина которого тем меньше, чем больше исходная влажность. С наибольшей скоростью миграция влаги в сторону низких температур происходит, по мнению А.М. Глобуса /1963/, при влажности, превышающей ВРК.

Миграция влаги в мерзлых грунтах может быть вызвана самыми различными причинами. М.И. Сумгин с соавторами /1940/, обобщив накопленный материал, привели следующие. Для миграции в виде льда – внешнее давление и напряжения в грунте при его замерзании. Для миграции в виде жидкости – силы гравитации, напряжения в грунте при замерзании, капиллярные силы и силы кристаллизации. Наконец, для миграции в виде пара – перепад упругости паров, в свою очередь вызываемый разными причинами. Если к этому добавить электроосмос /Ананян, 1952, 1963/, градиент электрического поля /Коркина, 1965/, градиент температур /Шварцев, 1972/, градиент химического потенциала /Тютюнов, 1960/, то это будет еще неполный перечень факторов, фигурирующих в литературе. Остановимся на них более подробно.

У.Д. Кингери и У.Х. Гуднау /1966/ наблюдали гравитационную миграцию рассолов в соленом льду. С течением времени рассол, первоначально располагающийся между отдельными кристаллами льда, стекал вниз под действием силы тяжести. При этом оказалось, что градиент концентрации соли (измеренный в центре образца) через 400–500 ч менял знак. Оцененный авторами коэффициент диффузии NaCl при  $-10^{\circ}\text{C}$  составил  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Рассчитанная скорость миграции рассола ( $35 \text{ мк/ч} = 27 \text{ см/мес}$ ) оказалась примерно в 4 раза больше значений, полученных экспериментально. Расчеты проводились по формуле

$$V = \frac{2D \alpha \frac{dT}{dx}}{C}, \quad (5)$$



где  $C$  – концентрация соли (мас. %);  $a$  – коэффициент пропорциональности ( $a \approx C/T$ );  $D$  – диаметр капли или столбика рассола.

Осмоз – передвижение растворителя (в нашем случае – воды) в направлении меньшего давления его пара и большего поверхностного натяжения, т.е. в сторону более концентрированных растворов. При диффузии ионов соли (кислоты) происходит передвижение воды в том же направлении в силу того, что ионы соли гидратированы и увлекают за собой свою гидратную оболочку. Однако причина движения воды в этом случае – ионы соли и, следовательно, движущая сила – градиент концентрации соли. Осмотические силы заставляют молекулы воды двигаться в направлении, противоположном диффузии соли. Таким образом, этот механизм миграции влаги не объясняет перемещение растворенных в ней веществ. Напротив, осмотическое перемещение влаги в пористых породах (с некоторым приближением их можно рассматривать как пористую полупроницаемую среду) направлено на выравнивание концентраций растворенных веществ и ослабление движущих сил диффузии солей. Однако, как показывают экспериментальные исследования /Боженова, 1957, Боженова, Бакунин, 1957/, перемещение влаги под действием осмотических сил при низких концентрациях раствора незначительно по сравнению с миграцией под действием градиента влажности. Лишь при концентрациях, близких к насыщенным, вклад осмоса становится существенным.

По мнению Р.И. Коркиной /1965/, первоначальной причиной миграции влаги к фронту промерзания являются возникающие при замерзании суспензий электрические потенциалы, которые вызывают перемещения влаги из близлежащего слоя к фронту охлаждения и в результате создают дефицит влаги в этом слое, который компенсируется подтоком влаги из нижележащих слоев под влиянием градиента влажности. В свою очередь, знак и величина потенциала определяются минералогическим составом частиц, плотностью суспензий, составом обменных катионов.

А.А. Ананян /1952, 1963/ теоретически и экспериментально рассмотрел возможность миграции влаги в рыхлой мерзлой породе под влиянием сил электроосмоса.

Теоретически скорость течения жидкости в данном случае определяется по формуле

$$V = \frac{q \xi DE}{4 \pi \eta l}, \quad (6)$$

где  $V$  – объемная скорость течения жидкости, см<sup>3</sup>/с;  $q$  – площадь сечения капилляра (или сумма сечений пор);  $\xi$  – электрокинетический потенциал;  $D$  – диэлектрическая постоянная жидкости;  $E$  – приложенная ЭДС;  $\eta$  – вязкость жидкости;  $l$  – расстояние между электродами.

В результате электроосмотического переноса незамерзающей воды изменяется льдистость, а содержание незамерзшей воды не меняется, т.е. происходит плавление льда в анодной зоне и кри-

сталлизация – в катодной. В результате “перекачки” льда в катодной зоне породы вспучиваются и образуются наросты снега. А.А. Ананян считает, что миграция влаги под влиянием температурного градиента происходит по аналогичной схеме. Явление электроосмоса расширяет инструмент исследования механических свойств граничных фаз жидкости /Бондаренко, Нерпин, 1963/, поскольку появляется возможность привести в движение не только объемную, но и граничную (ориентированную) фазу путем изменения напряженности внешнего электрического поля.

Непрерывную миграцию влаги под действием температурного градиента в верхней части многолетнемерзлых пород отмечал С.Л. Шварцев /1972/, причем по его данным большую часть года влага перемещается вверх в зону более низких температур. С.Л. Шварцев со ссылкой на М.М. Дербеневу приводит даже численное значение коэффициента перераспределения влаги и ионов натрия в мерзлом каолине при  $-2$  °С – 0,055 см/сут (т.е.  $\sim 15$  см/год). Эта величина близка к экспериментально оцененной нами /Сысоева, Птицын, 1986/ скорости миграции меди через лед при  $-18$  °С:  $\sim 1$  см/мес.

И.А. Тютюнов /1960/ движущей силой миграции влаги в дисперсной гетерогенной системе считает градиент химического потенциала, вызываемого различной степенью сгущения поверхностной энергии, что, в свою очередь, определяется неоднородностью качественного состава поверхности и различными размерами минеральных частиц. С этих позиций И.А. Тютюнов критикует точку зрения ряда исследователей, выдвигающих в качестве движущих сил перемещения воды в почве или грунте капиллярный механизм или менисковые силы. Ионный обмен между граничной фазой (связанной и ориентированной водой) и минеральной поверхностью может протекать как с поглощением, так и с выделением тепла, что приведет соответственно к росту или уменьшению химического потенциала поверхности. В зависимости от этого миграция влаги может происходить как от тонких пленок к толстым, так и наоборот. Влагосодержание грунта и скорость химических реакций в криогенной системе, согласно И.А. Тютюнову, также являются функциями степени сгущения поверхностной энергии.

Градиент химического потенциала (или градиент поверхностной энергии), а следовательно, и направление миграции пленочных растворов обусловлены распределением минеральных частиц в пространстве, причем миграция будет происходить от больших частиц к меньшим, что должно вызывать дефицит жидкости в области более крупных частиц и соответственно частичное плавление окружающего их льда.

И.А. Тютюнов обращает внимание еще на одно интересное явление – сортировку минеральных частиц по размерам в процессе промерзания-оттаивания – более крупные частицы (с наименьшим сгущением поверхностной энергии) перемещаются в сторону земной поверхности, причем скорость такой сортировки понижается с уменьшением размера.

Согласно И.А. Тютюнову, сгущение поверхностной энергии в дисперсной системе происходит с понижением температуры задолго до кристаллизации воды, следовательно, переход из талого состояния грунта в мерзлое не резкий, а сглаженный. Этот тезис подтверждается данными Л.В. Чистотинова /1974/, согласно которым «изменение влажности по жидкой фазе при переходе из промерзающей зоны в талую происходит постепенно, по крайней мере, без "скачков"» (с. 20). Искажение структуры жидкости под действием поверхностных сил является кинетическим препятствием для процесса кристаллизации /Ананья, 1963/.

Экспериментально – опытами с гидрофобными веществами (графитом и смолой К-40) подтверждена миграция влаги под действием адсорбционных сил кристаллов льда /Боженова, Бакулин, 1957/.

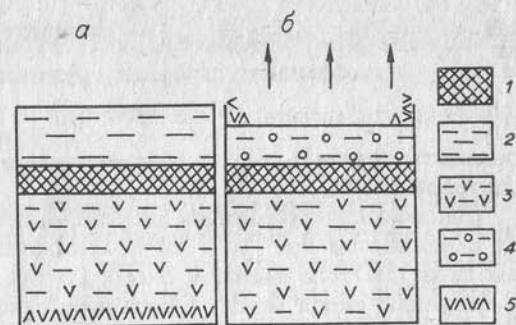
Диффузионная миграция химических элементов в системе порода – лед – вода (раствор), насколько можно судить по литературе, практически не изучена. Это в значительной мере связано с тем, что в эксперименте, по-видимому, практически невозможно отделить диффузионную составляющую от миграции в потоке перемещающейся влаги. Представляется, что наибольшим приближением к диффузионному механизму будет миграция растворенных солей через толщу льда в горизонтальном направлении, т. е. без участия сил гравитации или подтягивания вследствие испарения с поверхности.

В наших экспериментах /Сысоева, Птицын, 1986; Птицын, Сысоева, 1987/ по выщелачиванию окисленной медной руды сернокислыми растворами при отрицательных температурах (-8 и -18 °C) наблюдались: 1) миграция образовавшихся сернокислых растворов меди сверху вниз под действием сил тяжести в виде объемной фазы раствора по образованному этим раствором каналом во льду (рис. 4, а). В этом случае через некоторое время на дне сосуда собиралось заметное количество незамерзающего раствора, который в ряде опытов удавалось отделить и проанализировать; 2) миграция снизу вверх в том случае, если сосуд сверху не был закрыт и раствор мог свободно испаряться с поверхности льда (рис. 4, б). В этом случае на поверхности льда у стенок сосуда образовывались отложения сульфата меди, аналогичные широко распространенным в криолитозоне выцветам солей; 3) миграция растворенной меди в лед в горизонтальном направлении. В этом случае лед становился равномерно голубым через 2-3 мес после начала эксперимента, т. е. скорость миграции меди составляла 0,5-1 см/мес.

Диффузионная миграция во льду должна в существенной мере зависеть от структуры льда, которая, в свою очередь, определяется типом льда и условиями его образования. Классификации подземных льдов подробно рассмотрены П.А. Шумским /Основы геокриологии, 1959, гл. IX/, поэтому ограничимся лишь краткой характеристикой зависимости структуры сегрегационного льда от состава обменных катионов, заимствованной из работы О.С. Конновой /1961/. В случае трехвалентных обменных катионов харак-

Рис. 4. Миграция химических элементов через лед при температуре -18 °C.

а – в системе, изолированной с поверхности; б – в открытой системе. 1 – руда; 2 – бесцветный раствор; 3 – голубой лед; 4 – синий лед; 5 – кристаллы сульфата меди.



терна четко упорядоченная призматически-столбчатая структура, двухвалентные обменные катионы способствуют образованию гипидиоморфно-зернистой структуры с кристаллами столбчатой и пластинчатой формы и, наконец, в породах, насыщенных одновалентными обменными катионами, формируются льды с монокристаллической структурой, образующейся при анизотропном прорастании кристаллов.

Различие физико-химических свойств свободной, ориентированной и связанной воды предопределяет их различие и по концентрациям растворенных веществ. Так, свободная вода (раствор) имеет концентрацию, повышенную относительно средней концентрации всего раствора. Ориентированная и связанная вода неоднородна по химическому составу – концентрация электролитов падает от периферии к центру /Крюков, Жучкова, 1963/. Это находит свое отражение в постепенном изменении состава раствора при его отжимании из пористого субстрата под давлением. По данным указанных авторов, концентрации  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в этом случае меняются по кривой (рис. 5), и только для  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдается возрастание концентрации в последних порциях раствора. Еще одной причиной этого явления кроме неоднородности водной части системы авторы считают мембранный эффект Доннана.

Для анализа миграции влаги в дисперсных грунтах при стационарном режиме предлагается /Кудрявцев и др., 1973/ воспользоваться уравнением

$$I_w = \lambda_w \cdot \text{grad } \mu_w, \quad (7)$$

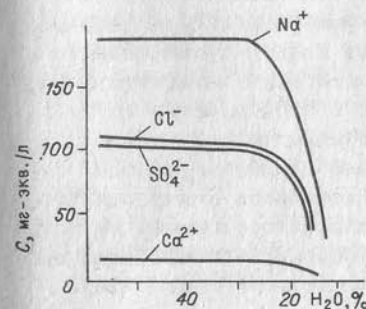


Рис. 5. Изменение химического состава раствора при его отжимании из пористого субстрата под давлением /Крюков, Жучкова, 1963/.



где  $\lambda_w = K_w \cdot C_w \cdot \gamma_o$  - коэффициент влагопроводности грунта ( $K_w$  - коэффициент диффузии грунтовой влаги,  $\gamma_o$  - объемная масса скелета грунта,  $C_w = \partial W / \partial \mu_w$  - дифференциальная влагоемкость грунта);  $\mu_w$  - полный термодинамический потенциал грунтовой влаги.

Влияние сил гравитации на миграцию влаги в дисперсных грунтах сказывается при  $W > ВРК$ . Авторами показано, что во влажном пористом теле высотой около 10 см влиянием силы тяжести на миграцию влаги можно пренебречь с точностью ~6 %, если радиус капилляров меньше  $1 \cdot 10^{-3}$  см. Для высоты тела, в 10 раз большей, это условие будет соблюдаться при радиусе пор (капилляров), в 10 раз меньшем.

Л.В. Чистотин /1973/ для описания миграции влаги в промерзающей зоне предложил уравнение

$$\frac{\partial \rho_{ск} \cdot W}{\partial \tau} = (1 - kW_{п}) \frac{\partial i_o}{\partial x} - i_o \frac{\partial kW_{п}}{\partial x}, \quad (8)$$

где  $\rho_{ск}$  - объемная масса скелета грунта;  $W$  - относительная влажность грунта;  $\tau$  - время;  $k = \frac{\rho_{ск}}{n \cdot \rho_{л}}$ ;  $n$  - пористость, численно равная площади сечения пор;  $\rho_{л}$  - плотность льда ( $0,9 \text{ г/см}^3$ );  $i_o = ni_x$ ,  $i_x$  - удельный поток влаги в единицу времени через единицу сечения пор.

Отмеченная этим автором общая тенденция снижения интенсивности миграции влаги при увеличении концентрации порового раствора может иметь различное толкование. Л.В. Чистотин объясняет это появлением "составляющей потока влаги, которая направлена навстречу основному миграционному потоку, обусловленному градиентом температуры и содержания жидкой фазы" /1973, с. 111/. В качестве альтернативного может быть предложено такое объяснение. Поскольку увеличение концентрации раствора ослабляет действие на него поверхности минерального скелета, ослабляется и миграция влаги по механизму, предложенному И.А. Тютюновым /1960/.

Л.В. Чистотин /1973/ установил еще один любопытный факт: при наложении электрического поля вода в талых, промерзающих и мерзлых грунтах проявляет свойства положительно заряженной жидкости и движется от анода к катоду. Это обстоятельство требует при анализе миграции влаги в природных объектах учитывать направленность естественных электрических полей в данном регионе.

Учет перераспределения химических элементов в мерзлой толще в результате различных миграционных процессов важен не только при рассмотрении геологических процессов (например, образования зоны окисления), но и при геотехнологических разработках.

## 4. О Понижении температуры замерзания растворов

### 4.1. СИСТЕМА ПОРОДА - ЛЕД - РАСТВОР, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Специфика процессов выщелачивания при отрицательной температуре определяется особыми физико-химическими свойствами гетерогенной системы порода - лед - раствор в этих условиях. Благодаря наличию льда, заполняющего пространство между минеральными частицами, и тонкой пленки незамерзающего раствора на границе минеральная частица - лед и в пористом пространстве частиц укладка частиц произвольного размера по некоторым свойствам приближается к тонкодисперсной гетерогенной системе, подчиняющейся капиллярным законам. При этом нужно учитывать, что лед состоит из монокристаллов с тонкими прослойками воды /Вейнберг, 1940/.

Свойства двойного электрического слоя, окружающего минеральную частицу (рис. 6), при отрицательной температуре иные, чем при  $t > 0$  °С. При понижении температуры происходит увеличение энергии поверхности частицы /Нерсесова, 1961/, что вызывает соответствующее увеличение теплоты смачивания, которая является энергетической характеристикой взаимодействия частицы с водой. Например, для смеси  $TiO_2$  с  $Al_2O_3$  увеличение теплоты смачивания при понижении температуры на 1 °С составляет  $10 \text{ эрг/см}^2$  /Harkins, 1952/.

В процессе замерзания воды на границе вода - лед возникает скачок электрического потенциала, который обычно измеряется сотнями милливольт, а для некоторых растворов может достигать десятков вольт и имеет различный знак в зависимости от состава раствора /Арабаджи, 1956/. Р.И. Коркина /1965/ установила, что при охлаждении раствора потенциал возникает раньше, чем устанавливается нулевая температура, и считает, что причиной возникновения электрического потенциала может быть структурная перестройка воды, предшествующая замерзанию, и последующее избирательное вхождение в лед ионов одного знака.

Это обстоятельство может быть одной из причин образования "активной воды" при таянии льда. Возникающая при замерзании воды разность потенциалов на границе вода - лед может быть причиной появления локальных электрических полей, способствующих процессам как выщелачивания, так и миграции влаги.

Установлено, что потенциал на межфазной границе лед - раствор, так же как и на границе минерал - раствор, зависит от кислотности среды и состава раствора. Так, в присутствии солей щелочных металлов для системы  $SiO_2$  - раствор при  $pH = 2$ , а для системы лед - раствор при  $pH = 3$  найдена "точка нулевого заряда", характеризующаяся отсутствием потенциала на межфазной границе /Романов, 1985/.



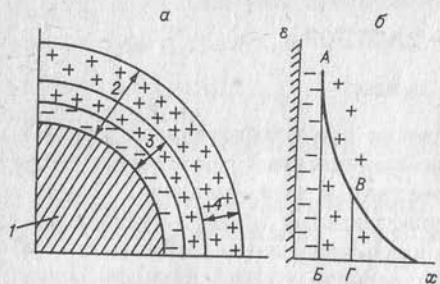


Рис. 6. Строение двойного электрического слоя (а) и распределение потенциала по толщине пленки воды (б).

1 - ядро; 2 - двойной электрический слой; 3 - адсорбционная часть; 4 - диффузная часть; АБ - межфазный потенциал, ВГ - электрокинетический потенциал (минусы - потенциалопределяющие ионы, плюсы - противоионы).

При понижении температуры от 0 °С толщина пленок воды, адсорбированных на поверхности минеральных частиц, существенно возрастает [Тютюнов, 1961], что влечет за собой понижение прочности твердых тел вследствие уменьшения их поверхностной энергии и соответственно более интенсивное их выщелачивание. При этом важно, что плотность адсорбированной воды более чем в 2 раза выше свободной (1 грамм-молекула адсорбированной воды занимает объем 8,6 мл, свободной - 17,0, льда - 19,6 мл). Одна грамм-молекула адсорбированной воды в ходе фазовых превращений может совершить работу: адсорбированная вода  $\xrightarrow{8160 \text{ кал}}$  свободная вода  $\xrightarrow{1440}$  лед. Переход адсорбированной воды в свободную может совершаться под влиянием ионного обмена, который также оказывает существенное влияние на скорость химического выветривания пород [Тютюнов, 1961].

Таким образом, скорость физико-химического взаимодействия мерзлых пород с растворами пропорциональна степени сгущения их поверхностной энергии и концентрациям реагентов и, что очень важно, не подчиняется температурной зависимости Вант-Гоффа-Оствальда. Соответственно кинетические характеристики процессов растворения минералов, полученные методом вращающегося диска, не применимы для расчетов процессов выщелачивания в дисперсной (в том числе морозной) среде.

Присутствие в воде некоторых электролитов оказывает на физические свойства раствора влияние, аналогичное действие поверхностных сил (уменьшение давления насыщенного пара и т.д.), и соответственно оказывает конкуренцию последним. Так, например, по данным Н.Н. Федякина [1963], в 14%-м растворе серной кислоты изменения структуры воды под действием поверхности минеральных частиц не происходит. Влияние растворенного электролита на энергетику системы учитывается Н.Н. Федякиным в выражении для расчета числа активированных скачков молекул воды в единицу

времени в растворе, находящемся вблизи твердой поверхности:

$$j = j_0 e^{-\frac{E + \Delta E + \xi}{RT}}, \quad (9)$$

где  $E$  - потенциальный барьер;  $\Delta E$  - изменение потенциального барьера из-за присутствия ионов электролита;  $\xi$  - изменение потенциального барьера активными центрами поверхности.

#### 4.2. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Влияние поверхности минеральных частиц на температуру замерзания адсорбированных на ней водных пленок известно давно. Причины и механизм этого явления рассматривались многими авторами [Цытович, 1945; Маленков, 1963; Боккий, 1961; Анания, 1952, 1963; Достовалов, 1973; Чистотинов, 1973; и др.] и так или иначе связываются с удельной поверхностной энергией минеральных частиц. Удельной свободной поверхностной энергией называется энергия, измеряемая работой обратимого и изотермического образования 1 см<sup>2</sup> поверхностного слоя [Кузнецов, 1954а]. Она называется также поверхностным натяжением ( $\sigma$ ). Полная удельная поверхностная энергия может быть вычислена по уравнению Гиббса - Гельмгольца

$$U_S = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \sigma + Q_S, \quad (10)$$

где  $Q_S$  - скрытая теплота образования 1 см<sup>2</sup> поверхности ( $Q_S > 0$ ;  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$ ).

Условие появления льда при понижении температуры - равенство химических потенциалов льда и воды

$$\mu_B(P, T) = \mu_L(P, T) \quad (11)$$

или при постоянном внешнем давлении

$$\mu_B(T) = \mu_L(T). \quad (12)$$

Понижение температуры замерзания воды в пленочном состоянии определяется ее более низким химическим потенциалом по сравнению со свободной водой (рис. 7).

Л.В. Чистотинов [1973] вывел формулы для расчета химического потенциала водной пленки на плоской, сферической поверхности и в водной манжете (рис. 8).

На плоской поверхности

$$\mu_B = \mu_B^\infty - \frac{2V_B(\omega_0 - \omega_\infty)\chi^2}{h^3}, \quad (13)$$

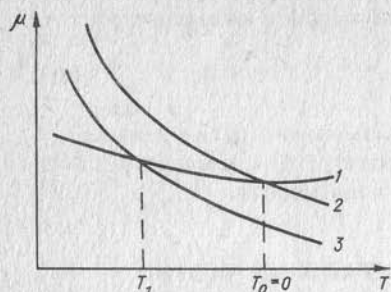


Рис. 7. Зависимость химического потенциала льда (1), свободной (2) и связанной (3) воды от температуры.

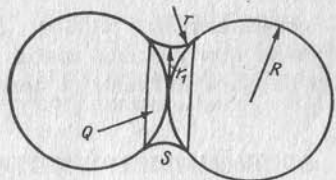


Рис. 8. Водная манжета на контакте минеральных частиц.

на сферической поверхности

$$\mu_B = \mu_B^\infty + \sigma_B V_B \left( \frac{2}{r} - \frac{\chi}{r^2} \right) - \frac{2V_B [\omega_o(R) - \omega_\infty(R)] \chi^2}{j^2 h^3}, \quad (14)$$

для водной манжеты

$$\mu_B = \mu_B^\infty - V_B \left[ (\omega_T - \omega_{TB}) \frac{\partial Q}{\partial V} - \omega_B \frac{\partial S}{\partial V} \right], \quad (15)$$

где  $\mu_B^\infty$  - химический потенциал воды в объеме;  $V_B$  - объем молекулы воды;  $\omega_o = \omega_T$  - удельная избыточная свободная поверхностная энергия твердого тела;  $\omega_\infty$  - удельная избыточная свободная поверхностная энергия большого объема воды, контактирующего с твердым телом;  $\chi$  - некоторая минимальная толщина, с которой начинают обнаруживаться свойства жидкости;  $h$  - толщина пленки воды;  $\sigma_B$  - поверхностное натяжение воды;  $r$  - радиус кривизны ( $r = R + h$ );  $R$  - радиус частиц грунта;  $\omega_{TB}$  - удельная избыточная свободная поверхностная энергия слоя воды, находящегося на поверхности твердого тела;  $Q$  - площадь соприкосновения жидкости с обеими частицами;  $S$  - площадь свободной поверхности жидкости;  $V$  - объем манжеты.

Изменение химического потенциала воды в пленке обусловлено действием поверхностной энергии минеральных частиц, ослабляющей и частично разрывающей структурные связи между молекулами воды. Естественно, что степень такого воздействия зависит от состава и структуры минерала, образующего поверхность. А.А. Аняня /1963/ предложил по аналогии с представлениями о гидратации ионов рассматривать воздействие минеральной поверхности на прилегающий объем водной фазы как влияние активных центров поверхности на трансляционное движение ближайших молекул воды:

$$j = j_0 e^{-\frac{E + \Delta E + \xi}{RT}}, \quad (16)$$

где  $\xi = f(m, l)$ ;  $m$  - влияние минералогического состава и состава растворенных солей;  $l$  - расстояние молекул воды от твердой поверхности (сравните с формулой (9)).

Г.Б. Бокий /1961/ рассмотрел адсорбцию воды на кремнекислородном слое глинистых минералов. Молекулам воды в этом случае энергетически выгодно располагаться в гексагональных "ямках" с гидроксильной группой на дне. Ближайшее расстояние между молекулами  $H_2O$  в воде  $3,0 \text{ \AA}$ , во льду  $2,76 \text{ \AA}$ , а расстояние между

центрами "ямок"  $5,5 \text{ \AA}$ , что препятствует сохранению водородных связей между адсорбированными молекулами воды и образованию мономолекулярного слоя. Жидкая вода в объемной фазе имеет структуру льда, размытую тепловыми процессами. Координационное число молекул  $H_2O$  в структуре льда равно 4. Если бы вода по аналогии с  $H_2Te$ ,  $H_2Se$  и  $H_2S$  кристаллизовалась в плотнейшей кубической упаковке с координационным числом 12, то температура ее замерзания была бы около  $-105 \text{ }^\circ\text{C}$ . По оценке Г.Б. Бокия, координационное число молекулы воды в гексагональной "ямке" равно 9, на основании чего он ориентировочно называет температуру замерзания воды, адсорбированной на кремнекислородном слое глинистых минералов, около  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Б.Н. Достовалов /1973/ условие плавления льда записывает в виде

$$\bar{E}(T_{пл\text{к}}) \geq \bar{E}(T_{пл\text{акт}}), \quad (17)$$

$$P(T_{пл\text{внутр}}) = P(T_{пл\text{внешн}}), \quad (18)$$

где  $\bar{E}(T)_к$  - средняя кинетическая энергия частиц;  $\bar{E}(T)_акт$  - средняя энергия активации;  $P$  - давление.

Воду, располагающуюся между поверхностями минерала и льда, он разделяет на две зоны (рис. 9). В зоне I вода структурирована адсорбционными силами поверхности, в результате чего выделяется теплота смачивания (порядка  $100 \text{ кал/г}$ ), являющаяся энергетической характеристикой взаимодействия частицы с водой. Эта связанная вода, по мнению ряда исследователей, в том числе и Б.Н. Достовалова /1973/, обладает свойствами твердого тела. Зона II - область существования незамерзающей воды (Б.Н. Достовалов называет ее "развязанной"), энергия активации которой ниже, чем у свободной воды.

В связи с тем, что структурные изменения в связанной воде зависят не только от температуры, но и (главным образом) от энергетических свойств и строения поверхности адсорбирующих водных минеральных частиц, приобретает актуальность изучение микро-



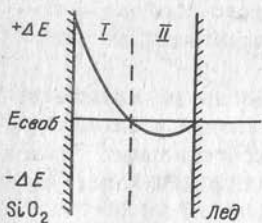


Рис. 9. Изменение энергии активации в связанной и "развязанной" воде между  $\text{SiO}_2$  и льдом /Достовалов, 1973/.

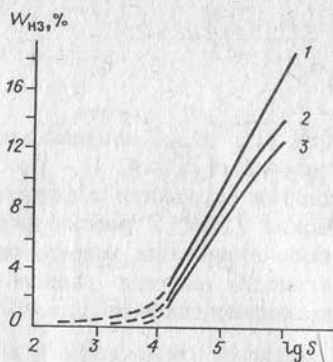


Рис. 10. Зависимость количества незамерзающей воды (в % от массы сухой породы) от площади поверхности частиц, рассчитанная по данным Л.В. Чистотинова /1973/.

Температура,  $^{\circ}\text{C}$ : 1)  $-2$ , 2)  $-4$ , 3)  $-6$ .

пористости горных пород, поскольку в них могут протекать процессы, аналогичные процессам в дисперсных грунтах. На большое значение растворов, находящихся в микропорах, обращал внимание еще В.И. Вернадский /1933/, предположивший, что именно в этих растворах, не улавливаемых обычными методами анализа, содержится значительная часть рассеянных элементов, причем формой их существования могут быть не ионы, а атомы.

Количество незамерзающей воды существенно зависит от площади поверхности минеральных частиц и, следовательно, повышается с увеличением дисперсности грунта. Так, например, по результатам исследований электрической проводимости и калориметрии /Ананян, 1952/ установлено, что в тонкодисперсных ленточных глинах при температуре  $-0,4^{\circ}\text{C}$  содержится незамерзшей воды до 32-34 % от массы сухой породы. Зависимость количества жидкой фазы в различных грунтах от температуры видна из табл. 7. С этими данными полностью коррелирует зависимость количества незамерзающей воды от площади поверхности частиц, рассчитанная по данным Л.В. Чистотинова /1973/ (рис. 10).

Внешнее давление также оказывает существенное влияние на количество незамерзающей влаги. Так, по данным Н.А. Цытовича /Основы геокриологии, 1959/, при исходной влажности 22 % рост давления с 2 до  $10 \text{ кг/см}^2$  увеличивает долю незамерзающей воды почти в 1,5 раза.

Таблица 7. Содержание жидкой фазы в зависимости от температуры для типичных незасоленных грунтов, % к массе сухого грунта /Основы геокриологии, 1959, с. 111/

Грунт	Температура, $^{\circ}\text{C}$				
	$-0,2 \div -0,5$	$-1,0 \div -2,0$	$-4,5 \div -5,0$	$-9 \div -10$	Ниже $-10$
Песок	0,5-2	0,5	0,5	0,5	0,5
Супесь	3-10	3-6	3-6	3-6	3-6
Суглинок	10-20	5-15	5-10	4-8	4-8
Глина	15-25	10-20	10-15	5-10	5-10
Глина, содержащая монтмориллонит	30-40	20-30	15-25	15-20	15-20

#### 4.3. КРИОГЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ

Наличие объемной фазы раствора, незамерзающего при отрицательных температурах (вплоть до достаточно низких), объясняется криогенным концентрированием растворов, на которое обращал внимание еще В.И. Вернадский /1933/: "При застывании лед очищается и в оставшемся маточном растворе (волосном) концентрируется часть компонентов, которые были в водном растворе" (с. 98).

Рассмотрим это явление на примере схематической диаграммы плавкости  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 11). При охлаждении первоначально сравнительно слабого раствора кислоты ниже линии ликвидуса происходит образование льда и резкое обогащение кислотой оставшейся жидкости. В результате при определенной отрицательной температуре концентрация незамерзающего раствора будет фиксирована независимо от концентрации исходного раствора, которая будет определять лишь объем незамерзающего раствора.

Для ряда соединений имеются экспериментальные данные по диаграммам соль -  $\text{H}_2\text{O}$  - температура в области отрицательных температур /Справочник..., 1963; Цуриков, Цурикова, 1972/. На рис. 12 для примера приведен фрагмент диаграммы  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - t$ . Видно, что незамерзающая жидкость в равновесии со льдом может сохраняться вплоть до температуры  $-55^{\circ}\text{C}$ , при которой происходит пересечение линии ликвидуса с кривой составов раствора, насыщенного относительно  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , с образованием эвтектической точки.



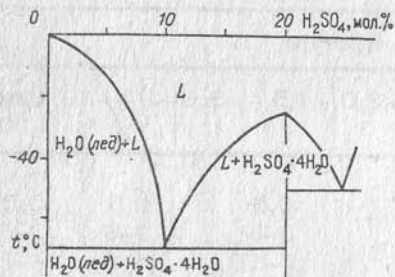


Рис. 11. Схематическая диаграмма плавкости системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

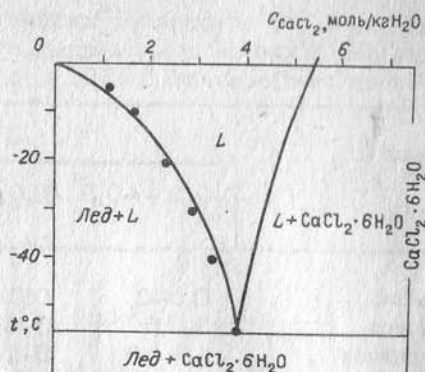


Рис. 12. Фрагмент диаграммы  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  - температура  
/по: Справочник..., 1963/.

Зависимость температуры замерзания раствора от его концентрации можно оценить теоретически. Для определения температуры замерзания растворов неэлектролитов предлагается уравнение /Глинка, 1982/

$$t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}^0 - Km, \quad (19)$$

где  $t_{\text{зам}}$  - температура замерзания раствора с моляльностью  $m$ ;  $t_{\text{зам}}^0$  - температура замерзания чистого растворителя;  $K$  - криоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды  $K = 1,86$ , т.е. при растворении неэлектролитов в воде

$$t_{\text{зам}} = -1,86 \cdot m. \quad (20)$$

Для разбавленных водных растворов электролитов температура замерзания определяется в зависимости от типа электролита:

$$1-1 \quad t_{\text{зам}} = 2 \cdot (-1,86) m, \quad (21)$$

$$1-2 \quad (2-1) \quad t_{\text{зам}} = 3 \cdot (-1,86) m, \quad (22)$$

$$1-3 \quad (3-1) \quad t_{\text{зам}} = 4 \cdot (-1,86) m. \quad (23)$$

В общем виде эти формулы можно записать так:

$$t_{\text{зам}} = -(1 + \alpha_1 + \dots + \alpha_n) \cdot 1,86 \cdot m, \quad (24)$$

где  $\alpha_n$  - степень диссоциации электролита по  $n$ -й ступени;  $m$  - моляльная концентрация электролита.

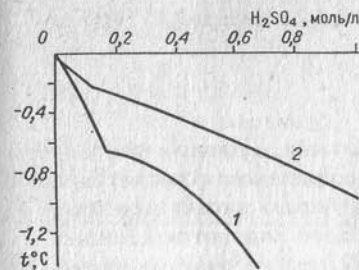


Рис. 13. Фрагмент диаграммы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  - температура.

1 - рассчитанный по уравнению (25), 2 - через  $\gamma_{\pm}$ .

Для разбавленных растворов одного электролита можно также воспользоваться формулой

$$t_{\text{зам}} = -1,86 m (\nu_+ \gamma_+ + \nu_- \gamma_-), \quad (25)$$

где  $m$  - моляльность электролита;  $\nu$  - стехиометрический коэффициент при соответствующем ионе;  $\gamma$  - коэффициент активности иона. У этой формулы возможны модификации. Например, вместо выражения в скобках можно поставить средний коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  с сом-

ножителем  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ . В качестве примера на рис. 13 приведены результаты таких расчетов для растворов серной кислоты в воде по разным формулам. На кривых отчетливо видны точки перегиба, позволяющие предположить наличие перитектической реакции. Вопрос о возможности существования перитектик на диаграммах плавкости двойных систем вода - соль (кислота), а также более сложных систем представляется принципиально важным, поскольку он связан с образованием "соленого" льда, т. е. с количественной характеристикой степени перехода различных элементов в ледовую фазу, что, в свою очередь, влияет на их подвижность в условиях мерзлоты и на другие криогенные процессы. Прямое экспериментальное определение концентрации химических элементов во льду как твердой фазе затруднительно, поскольку лед может содержать незамерзающий раствор в своем межзерновом пространстве. Тем не менее необходимо искать возможность не только экспериментальной проверки существования перитектик в этих системах, но и прецизионного определения химического состава твердого льда.

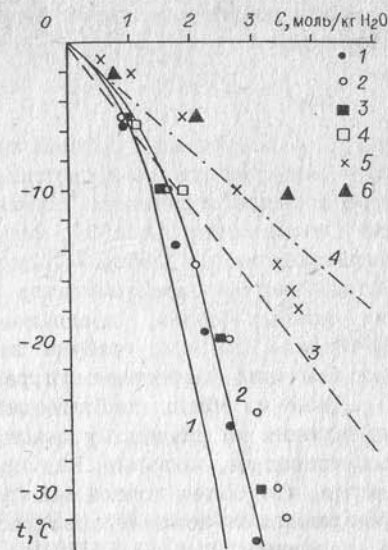


Рис. 14. Кривые ликвидуса для ряда электролитов.

1, 2 - рассчитанные по уравнению (27); 3, 4 - по уравнениям (21), (22). 1 -  $\text{MgCl}_2$ ; 2 -  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 -  $\text{CaCl}_2$ ; 4 -  $\text{ZnCl}_2$ ; 5 -  $\text{CdSO}_4$ ; 6 -  $\text{CdCl}_2$ . Точками показаны экспериментальные данные /Справочник..., 1963/.

Для водного раствора сложного состава формула (25) преобразуется:

$$t_{\text{зам}} = -1,86 \sum_i \gamma_i \cdot m_i, \quad (26)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -й частицы в данном растворе;  $m_i$  – моляльность  $i$ -й частицы. Однако возможности расчетов по этой формуле ограничены областью сравнительно низких концентраций (ионная сила ниже 3), так как для более концентрированных растворов теория Дебая – Хюккеля не работает, а приближенные методы расчета коэффициентов активности электролитов при высоких ионных силах, предлагаемые, например, Г. Харнедом и Б. Оуэном /1952/, требуют знания экспериментально определенных значений растворимости различных веществ.

Даже из общих соображений понятно, что оценка температур замерзания по линейному закону не соответствует характеру кривых ликвидуса, которые, как правило, выпуклы. Поэтому представляется, что более точной экстраполяцией зависимости температуры замерзания от концентрации раствора будет кривая второго порядка, например,

$$t_{\text{зам}} = -A \cdot K \cdot m^2, \quad (27)$$

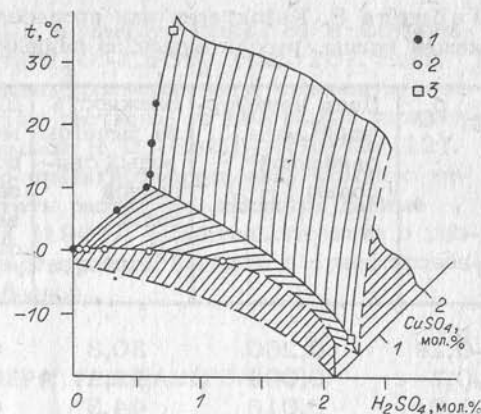
где  $A$  – константа, определяемая типом электролита;  $K$  – криоскопическая постоянная.

Кривые ликвидуса всех рассмотренных солей, за исключением солей кадмия (рис. 14), удовлетворительно описываются простейшей функцией второго порядка (27), в то время как линейная экстраполяция справедлива лишь при концентрациях не выше  $1 \div \div 1,5$  моля/кг  $H_2O$ , т.е. в лучшем случае до температуры  $-8 \div \div -10$  °С. Сделанные выводы основаны на сравнительно небольшом фактическом материале и нуждаются в проверке, но и из приведенных данных ясно, что приближенная оценка зависимости температуры замерзания раствора от его концентрации возможна и соответственно можно оценить и степень концентрирования раствора при его охлаждении до конкретной температуры.

Нижняя температурная граница существования незамерзающего раствора в объемной фазе определяется температурой эвтектики наиболее "морозостойкого" электролита, которая для многих соединений ( $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$  и др.) весьма низка. По этому признаку – в зависимости от стадии выпадения солей при вымораживании ((карбонатной, сульфатной, галитовой или бишофитовой) – морские отрицательные воды (криопэги) подразделяются на протокриопэги ( $0 \div -2$  °С), мезокриопэги ( $-2 \div -8$  °С), эпикриопэги ( $-8 \div -23$  °С) и гиперкриопэги ( $-23$  °С и ниже) /Толстихин, 1985/.

В системах сложного состава возможно равновесное сосуществование льда, раствора и кристаллов наименее "морозостойких" соединений. Например, в системе  $CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$

Рис. 15. Фрагмент диаграммы  $H_2O - H_2SO_4 - CuSO_4$  – температура. 1 – /по: Справочник..., 1963/; 2 – наши расчётные и 3 – экспериментальные данные.



выпадение водного сульфата меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  возможно при температурах ниже  $-1,5$  °С (рис. 15), но уже при этой температуре концентрация незамерзающего раствора по меди достигает 1,5 мол. %.

Выпадение кристаллов водного сульфата меди зафиксировано нами /Птицын, Сысоева, 1987/ в экспериментах по выщелачиванию окисленных медных руд сернокислыми растворами при температуре  $-18$  °С, в которых незамерзающий раствор под действием сил гравитации мигрировал в нижнюю часть сосуда, где из него и выпали кристаллы (см. рис. 4). Прямое определение концентрации меди и кислоты в незамерзающем растворе показало 3 – 4-кратное концентрирование по меди и 5 – 10-кратное – по кислоте по сравнению с раствором после оттаивания. Эти цифры следует считать заниженными, поскольку из-за несовершенства методики при отборе аликвоты незамерзающего раствора не удавалось избежать его разбавления за счет частичного таяния льда. Определения концентрации кислоты в собственно ледовой фазе не проводилось, поскольку нельзя было с уверенностью исключить присутствие пленочной влаги в межзерновом пространстве льда.

Увеличение внешнего давления в соответствии с принципом Лешателье вызывает плавление льда, т.е. на глубинах, где литостатическое давление будет заметным, при прочих равных условиях количество незамерзающей жидкости будет большим, чем вблизи поверхности. При этом в точках контакта частиц могут возникнуть экстремальные местные давления до тысяч килограммов на сантиметр квадратный, вызывающие локальное таяние льда. В связи с этим возникает сомнение в надежности определения количества незамерзающей жидкости в дисперсном мерзлом субстрате методом отжимания под давлением, которым обычно пользуются исследователи.

Наличие в воде растворенного электролита ослабляет влияние на структуру воды поверхностных сил минерального скелета /Григорьева, 1957; Федякин, 1963/.

Содержание различных категорий незамерзающей влаги в глине и суглинке в зависимости от исходной концентрации соли экспериментально определено В.Г. Григорьевой /1957/. Из ее данных нами



Таблица 8. Характеристики процесса замораживания кальцийсодержащей глины, рассчитанные по данным В.Г. Григорьевой /1957/

$t, ^\circ\text{C}$	Доля незамерзшей воды; связанной солью ( $n_c$ )	Влажность за вычетом воды, связанной солью ( $W_{п+l}$ )	Доля незамерзшей воды, связанной по верхности	Концентрация исходного раствора (С), моль/л	Влажность (W)
-0,24	0,260	30,3	0,696	0,01	41,0
-0,7	0,064	42,1	0,447	0,01	45,0
-3,0	0,016	44,3	0,300	0,01	45,0
-5,3	0,009	44,6	0,247	0,01	45,0
-10,1	0,007	44,7	0,199	0,01	45,0
-2,9	0,043	45,0	0,271	0,025	47,0
-6,7	0,019	46,1	0,210	0,025	47,0
-2,5	0,100	38,9	0,298	0,05	41,0
-5,7	0,049	39,0	0,272	0,05	41,0
-11,5	0,027	39,9	0,195	0,05	41,0
-2,4	0,412	24,1	0,324	0,20	41,0
-5,5	0,195	33,0	0,218	0,20	41,0
-11,7	0,110	36,5	0,173	0,20	41,0

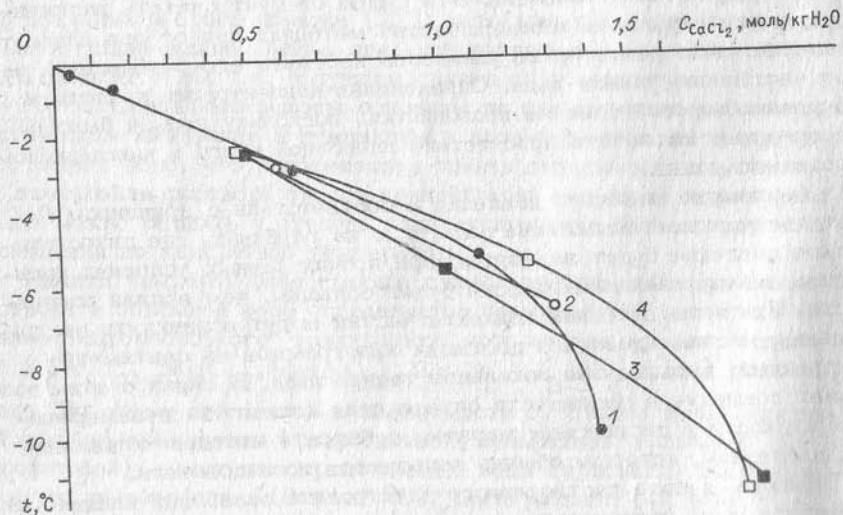


Рис. 16. Фрагмент диаграммы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$  - температура, построенный по данным В.Г. Григорьевой /1957/.

Исходная  $C_{\text{CaCl}_2}$ : 1 - 0,2 н., 2 - 0,05 н., 3 - 0,1 н., 4 - 0,4 н.

рассчитаны некоторые вторичные параметры (табл. 8) и построен фрагмент диаграммы плавкости  $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$  (рис. 16). Если, как принималось в расчетах, незамерзающую воду, связанную с поверхностью, не включать в объем раствора, то диаграмма удовлетворительно совпадает с диаграммой  $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$  (см. рис. 12).

Подтверждением тому, что ориентированную воду можно с некоторым приближением не считать раствором, являются данные П.А. Крюкова и А.А. Жучковой /1963/, свидетельствующие о резком понижении концентрации растворенных веществ в ориентированной воде по сравнению со свободной.

#### 4.4. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ ОТ ВЛАЖНОСТИ

Исходная влажность пород или грунтов влияет на температуру замораживания в них воды до определенного предела. Это обусловлено зависимостью количества незамерзающей влаги от температуры, которое, согласно Л.В. Чистотину /1973/ "равно величине максимальной гигроскопической влаги, адсорбированной грунтом из воздуха при той же температуре" (с. 51). По аналогии с диаграммами плавкости двойных систем зависимость количества незамерзающей влаги от температуры в системе вода - дисперсная порода можно изобразить в следующем виде (рис. 17). Здесь удельная массовая доля грунта равна относительному количеству грунта (в граммах), приходящемуся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности:

$$n_{\text{гр}} = \frac{m_{\text{гр}}}{m_{\text{гр}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (28)$$

где  $m_{\text{гр}} = 1/S$ ;  $S$  - удельная поверхность грунта;  $m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W}{100} \cdot m_{\text{гр}}$ ;  $W$  - влажность, % к массе сухого грунта;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - n_{\text{гр}}$ .

Форма кривой (см. рис. 17) зависит от минерального состава грунта, но (при условии его равномерного распределения) не зависит от дисперсности грунта. По аналогии с диаграммами плавкости изображенную кривую можно приравнять к кривой ликвидуса, хотя в данном случае вторая фаза (грунт) не входит в состав раствора (расплава), а лишь способствует его образованию за счет своей поверхностной энергии. Таким образом, эта диаграмма, так же как диаграммы плавкости двойных систем, описывает изменение фазового состава системы при изменении ее валового состава и температуры. Существенное понижение температуры начала кристаллизации воды в дисперсной системе вода - порода возможно только при

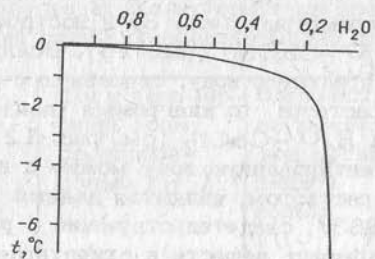


Рис. 17. Схематическая зависимость количества незамерзающей влаги от температуры в системе вода – дисперсная порода.

большой удельной массовой доле породы, в то время как в двойных системах типа вода – соль или вода – кислота даже при сравнительно небольших мольных долях второго компонента (2–4) температура начала кристаллизации воды значительно понижается.

Для количественного построения диаграммы аналогичного типа необходимо достаточно точно определить удельную поверхность грунта и содержание в нем незамерзающей влаги при данной температуре. Таких результатов нами в литературе не обнаружено. Даже в такой основательной работе, как монография Л.В. Чистотина /1973/, разброс измерений площади удельной поверхности грунтов очень велик: для песка –  $(1 \div 5) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$ , суглинка –  $(0,5 \div 5,0) \cdot 10^5$ , глины –  $(0,5 \div 5,0) \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$ . Соответственно и расчеты, сделанные на основе этих данных, имеют большую неопределенность (рис. 18, табл. 9). Значения плотности пленочной воды (1,3 и 2,45 г/см<sup>3</sup>) заимствованы из работы Н.А. Цытовича /1945/.

Для экспериментального определения количества незамерзающей влаги в тонкодисперсных грунтах Л.В. Чистотин /1973/ предлагает использовать кривую оттаивания, поскольку на кривой заморозания фиксируется переохлаждение воды, величина которого может быть различна. Соответственно кривые зависимости количества незамерзшей воды от температуры, полученные при промерзании и оттаивании, образуют петлю гистерезиса (рис. 19) /Williams, 1963/.

На основании результатов проведенных экспериментов по определению зависимости температуры оттаивания мерзлых грунтов от

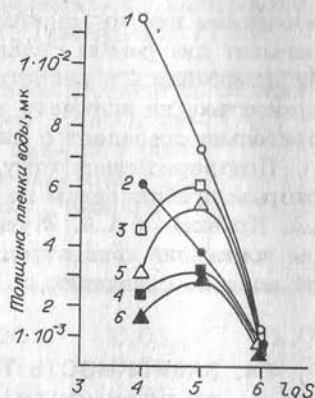


Рис. 18. Зависимость толщины пленки незамерзающей воды от удельной поверхности (по данным табл. 9) при  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,3 \text{ г/см}^3$  (светлые значки) и  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 2,45 \text{ г/см}^3$  (темные значки).  
Температура, °C:  
1, 2) -2; 3, 4) -4;  
5, 6) -6.

Таблица 9. Толщина пленки незамерзшей воды в различных грунтах, А /по: Чистотин, 1973/

t, °C	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ , г/см <sup>3</sup>	Песок		Суглинок		Глина	
		S = 1·10 <sup>4</sup>	S = 5·10 <sup>4</sup>	S = 5·10 <sup>4</sup>	S = 5·10 <sup>5</sup>	S = 5·10 <sup>5</sup>	S = 5·10 <sup>6</sup>
0	1,30	115,0	23,00	146,20	14,62	26,20	2,62
-2	2,45	61,0	12,20	7,76	7,76	13,80	1,38
-4	1,30	46,0	9,20	123,00	12,30	21,40	2,14
-4	2,45	24,5	4,90	65,20	6,52	1,14	1,10
-6	1,30	30,7	6,14	107,60	10,76	19,20	19,20
-6	2,45	16,3	3,26	57,20	5,72	10,20	1,02

Примечание. S в см<sup>2</sup>/г.

исходной влажности Л.В. Чистотин вывел формулу

$$W_{\text{нз}} = A + \frac{B}{C - t}, \quad (29)$$

где  $W_{\text{нз}}$  – количество незамерзающей воды, равное в данном случае исходной влажности; t – соответствующая ей температура оттаивания; A, B, C – параметры, численные значения которых для рассмотренных грунтов приведены в табл. 10. Таким образом, температура начала заморозания дисперсного грунта определяется его исходной влажностью, так как условие появления первых кристаллов льда

$$W_{\text{исх}} = W_{\text{нз}}(T). \quad (30)$$

Количество незамерзающей воды в области  $W_{\text{исх}} > W_{\text{нз}}(T)$  не зависит от  $W_{\text{исх}}$ , поскольку в соответствии с правилом фаз

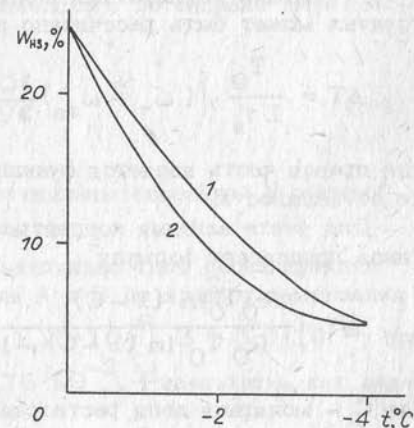


Рис. 19. Зависимость количества незамерзающей воды от температуры при промерзании (1) и оттаивании (2) тонкодисперсных грунтов.



Таблица 10. Значения параметров уравнения (29) для различных пород /Чистотинов, 1973/

Тип грунта	A (%)	B (%·град)	C (t, °C)
Песок, фракция, мм:			
0,25	0,08	6,73	+0,20
0,25-0,50	0,04	3,60	+0,07
Суглинок отмытый	4,47	1,92	+0,08
Суглинок	3,79	11,41	-0,23
Глина	11,02	7,48	+0,29

при появлении льда система теряет одну степень свободы. Таким образом, количество незамерзающей воды в мерзлом грунте данного состава при постоянном внешнем давлении зависит только от температуры (при наличии в системе льда). Этот вывод справедлив при условии постоянства состава раствора.

Диаграммы типа изображенной на рис. 17 в литературе не описаны. Представляется, что они могут быть полезны для оценки температуры замерзания воды в дисперсных породах наряду с диаграммами плавкости солевых систем. В сложной полиминеральной системе эта кривая, естественно, преобразуется в многопараметрическую поверхность.

Формальное построение тройной диаграммы типа  $H_2O$  - соль (кислота) - грунт путем экстраполяции двойных диаграмм вряд ли возможно, так как увеличение концентрации электролита снижает действие поверхностных сил. Поэтому для выяснения совместного действия этих параметров необходимы экспериментальные исследования температурной зависимости замерзания - оттаивания растворов соли (кислоты) различной концентрации в системе грунт - раствор.

Понижение температуры начала замерзания влаги в дисперсных грунтах может быть рассчитано по формуле /Чистотинов, 1973/

$$\Delta T = \frac{T_0}{L\gamma_B} \left[ (\omega_T - \omega_{TB}) \frac{\partial Q}{\partial V} - \omega_B \frac{\partial S}{\partial V} \right], \quad (31)$$

где правая часть является функцией от  $\alpha = r/R$  или в неявном виде от влажности.

Для учета влияния концентрации порового раствора Л.В. Чистотинов предлагает формулу

$$\Delta T = \frac{R_0 T_0^2 \ln(1-C)}{R_0 T_0 \ln(1-C) - 1}, \quad (32)$$

где  $C$  - молярная доля растворенных веществ:

$$C = \frac{1}{1 + \frac{100W \cdot M}{18 \cdot g}};$$

$R_0$  - универсальная газовая постоянная;  $l$  - теплота фазового перехода, приходящаяся на 1 моль;  $W$  - относительная влажность;  $M$  - средняя молекулярная масса растворенных солей;  $g$  - их весовое значение, приходящееся на 100 г сухого грунта.

В явном виде зависимость понижения температуры замерзания раствора в дисперсном грунте от влажности ( $W$ ) предлагается в работе /Швецов и др., 1973/:

$$\Delta T = \Delta T_{CB} + \Delta T_C = \frac{A}{W^3} + \frac{B}{W}, \quad (33)$$

где  $\Delta T_{CB}$  - понижение температуры замерзания за счет влияния поверхностных сил минерального скелета;  $\Delta T_C$  - понижение температуры замерзания за счет растворенных солей. Коэффициенты  $A$  и  $B$  зависят от химического потенциала, удельной поверхности и других параметров:

$$A = \frac{(\omega_T - \omega_\infty) \chi^2 \cdot Q^3 \cdot T_0}{d_B \cdot L_0}; \quad B = \frac{\omega_\infty \cdot Q \cdot T_0}{d_B \cdot L_0};$$

$\omega_T$  и  $\omega_\infty$  - соответственно удельная свободная поверхностная энергия минеральных частиц на границе с воздухом и суммарная поверхностная энергия на контакте частиц с водой и воды с воздухом;  $d_B$  - удельная масса воды;  $\chi$  - некоторая минимальная толщина, начиная с которой проявляются свойства воды как жидкости;  $Q$  - поверхность частиц,  $T_0$  - нормальная температура замерзания воды,  $K$ ;  $L_0$  - теплота кристаллизации воды.

Связь  $\Delta T_{CB}$  с изменением химического потенциала выражается формулой

$$\Delta T_{CB} = - \frac{T_0}{L_0} \Delta \mu_{CB}, \quad (34)$$

$\Delta \mu_{CB} = \mu_{CB} - \mu_B$  (химические потенциалы связанной и обычной воды).

Указанными авторами экспериментально (для песка фракции 0,25-0,5 мм) определены значения  $A$  и  $B$  по кривым замерзания и оттаивания: при замерзании  $A = 1,25 \cdot 10^{-6}$ ,  $B = 5,0 \cdot 10^{-2}$ , при оттаивании  $A = 3,0 \cdot 10^{-6}$ ,  $B = 2,76 \cdot 10^{-2}$ . Результаты, как видно, заметно различаются.

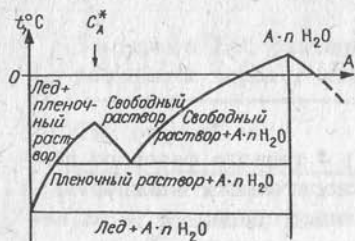


Рис. 20. Схематическая диаграмма  $H_2O$  – электролит – температура для системы раствор – дисперсная порода.

В дисперсном грунте характер влияния концентрации раствора на температуру его замерзания должен быть аналогичен изображенному на

рис. 20.  $C^*$  – концентрация, при которой вся ориентированная (рыхлосвязанная) вода переходит в свободную, т.е. происходит полная ее дезориентация. Величина  $C^*$  зависит от поверхностной энергии минеральных частиц. При  $C > C^*$  влияние минерального скелета на температуру замерзания отсутствует.

Суммарный объем незамерзающей влаги должен быть не меньше максимальной гигроскопической влажности грунта (породы) при данной температуре. Его распределение между свободной и ориентированной фазами зависит от исходной концентрации раствора (до его замерзания). Если концентрация достаточна ( $C \geq C^*$ ), чтобы дезориентировать всю воду (кроме прочносвязанной), то она вся будет находиться в свободной фазе и поверхностные силы минеральной поверхности роли играть не будут. Если же концентрация исходного раствора ниже критической ( $C < C^*$ ), то часть воды будет удерживаться минеральной поверхностью.

При конкретной отрицательной температуре концентрация электролита в свободном незамерзающем растворе и объем этого раствора определяются кривой ликвидуса (см. рис. 20). Разница между максимальной гигроскопической влажностью при данной температуре и объемом концентрированного раствора есть количество раствора, удерживаемого в незамерзшем состоянии поверхностными силами минеральных частиц. Таким образом, если общая влажность грунта (породы) превышает его максимальную гигроскопическую влажность при рассматриваемой температуре, то  $H_2O$  в грунте присутствует в четырех фазах: прочносвязанная, ориентированная, свободная (раствор) и в виде льда (не считая воды, входящей в структуру минералов), причем концентрация электролита в связанной и ориентированной воде, согласно имеющимся данным, должна быть незначительна по сравнению с концентрацией в свободной фазе.

Конкурирующее влияние на структуру воды поверхности минерального скелета и растворенного электролита объясняет как уменьшение количества воды, связанной с поверхностью, при добавлении электролита, так и уменьшение концентрации электролита в ориентированной воде по мере приближения к поверхности минерала.

Таким образом, поверхностные природные воды, попадая в зону мерзлоты, претерпевают резкое концентрирование и соответствующее уменьшение объема жидкости, находящейся в свободном состоянии. Учитывая, что температура многолетнемерзлых пород практически не опускается ниже  $-10^\circ C$ , можно утверждать, что в

таких породах всегда присутствует некоторое количество незамерзающей жидкости (объемной, ориентированной и связанной), количество и распределение по различным фазам которой определяется температурой, общим давлением, составом раствора, а также минеральным составом и величиной поверхности частиц породы (руды).

Любое повышение температуры приведет к частичному таянию льда, следовательно, область сезонных колебаний температуры (см. рис. 1) является зоной активных физико-химических процессов и может быть названа морозным деятельным слоем.

## 5. КРИОГЕННОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

В областях развития многолетнемерзлых пород в ходе различных физико-химических процессов происходит концентрирование ряда химических элементов и образование своеобразных криогенных руд. Одним из механизмов, приводящих к этому, является подтягивание влаги из нижних горизонтов к земной поверхности, в результате которого образуются выветы солей на поверхности и типичные солончаки (в субарктических районах с избыточным увлажнением) /Швецов, 1961/. Преобразование верхних слоев земной коры при вымораживании в известной мере аналогично образованию кор выветривания в засушливых районах, но металлогенетическая специализация имеет свои особенности, связанные с различной подвижностью химических элементов в теплом климате и в условиях мерзлоты.

Наиболее интенсивные солевые выпотевания приурочены, как правило, к зонам тектонических нарушений (разломам, системам трещиноватости, кливажа), образуя иногда сплошные налеты толщиной 10–15 см на площади до сотен квадратных метров /Кокин, 1982/.

Многолетние количественные наблюдения на территории Верхоянья /Кокин, 1985/ показали, что в среднем здесь с  $1 \text{ км}^2$  ежегодно выносятся на поверхность до 0,2 т солей только в форме сульфатов, причем соли выпадают при  $\text{pH} = 6,0 \div 7,2$ . Ежегодный сток в районах многолетней мерзлоты может существенно изменяться в зависимости от геологической обстановки. Так, для северо-востока Якутии только ионный сток колеблется от  $2,2 \text{ т/км}^2$  для гранитоидных ландшафтов до  $28 \text{ т/км}^2$  для карбонатных /Макаров, 1980/.

Таким образом, приповерхностные криогенные руды являются результатом перемещения химических элементов вследствие миграции влаги к земной поверхности, обусловленной действием одной из причин (испарением влаги на поверхности, перепадом температур, капиллярным эффектом и т.д.), а скорее всего, их совокупности. Однако такие криогенные руды вряд ли могут представить промышленный интерес, так как основная их масса смывается в летний период атмосферными и поверхностными водами, пополняя в итоге минерализацию Мирового океана.



Более интересен с практической точки зрения вариант гравитационной миграции незамерзающих растворов криолитозоны (см. рис. 4). При промерзании водонасыщенных пород происходит интенсивная миграция высококонцентрированных растворов в подстилающие многолетнемерзлые породы. В процессе протаивания этих пород в теплый сезон часть солей возвращается обратно и выносятся надмерзлотными водами.

В процессе промерзания согласно закономерностям криогенного концентрирования (см. рис. 11) происходит разделение подземных вод на пресные или (в случае наличия перитектики) слабосолевые льды и подмерзлотные высокоминерализованные воды. Такое разделение зафиксировано в природе /Гинсбург, Неизвестнов, 1973/, причем в твердой фазе вперемежку со льдом авторы обнаружили труднорастворимые соли, обычно кристаллогидраты. Эти же авторы наблюдали увеличение содержания микрокомпонентов в вымораживающихся морских водах. Например, в отдельных случаях концентрация брома достигала 360 мг/л, а стронция – 75 мг/л.

На материках высокоминерализованные воды (криопэгги) формируются преимущественно под озерами или в местах понижения рельефа (особенно благоприятны бессточные котловины) и достигают концентрации во многие десятки граммов на литр. Например, минерализация криопэггов, вскрытых скважинами в Западной Якутии, составила 76–97 г/л /Анисимова, 1973/. Насколько можно судить по литературе, состав рассолов преимущественно натриево-магниево-кальциевохлоридный, реже сульфатный. С течением времени аналогично тому, что мы наблюдали в эксперименте /Птицын, Сысоев, 1987/, в таликах происходит отложение солей.

Таким образом, "старые" талики могут быть перспективны как источник водорастворимых солей, в том числе цветных и редких металлов, которые могут быть извлечены быстрым и дешевым способом.

Этот же механизм работает и при формировании зон окисления сульфидных месторождений в многолетней мерзлоте. Эти зоны окисления характеризуются наличием (в том числе и на больших глубинах – до 100 м и более) значительных количеств сульфатных минералов, для образования и сохранения которых мерзлота создает весьма благоприятные условия. Такие зоны окисления, нередко достаточно мощные, также являются продуктом криогенного рудообразования.

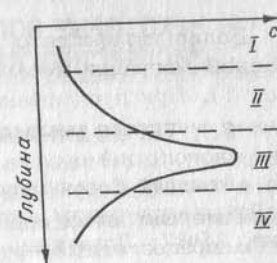
В неоднократно промерзавших и оттаивавших породах отмечены /Гинсбург, Неизвестнов, 1973/ сульфатные рассолы с минерализацией 150–200 г/л, содержащие более 40 г/л железа и до 1 г/л меди, мышьяка и цинка.

Зависимость минерализации подмерзлотных вод от глубины характеризуется графиком (рис. 21), на котором максимум приходится на глубины в интервале 1000–2000 м при мощности зоны мерзлоты 150–650 м /Коннова, 1973/.

Запасы таликовых вод в зависимости от интенсивности эрозион-

Рис. 21. Зависимость минерализации подмерзлотных вод от глубины /по: Коннова, 1961/.

Зоны: I – современной мерзлоты, II – опреснения, III – концентрирования, IV – вод, не измененных криогенезом.



ного расчленения территории можно оценить по формуле /Щеглов, Дмитриев, 1973/

$$M_e = \frac{4,23 \cdot m \cdot \mu \cdot 10^6}{R^{1,35}}, \quad (35)$$

где  $M_e$  – модуль естественных запасов,  $м^3/км^2$ ;  $m$  – мощность обводненной части талика,  $м$ ;  $\mu$  – водоотдача пород, слагающих талики;  $R$  – интенсивность эрозионного расчленения, баллы (от 0 до 100).

Высокоминерализованные рассолы областей распространения многолетней мерзлоты являются богатой, сравнительно легко извлекаемой жидкой рудой, добыча и переработка которой – прерогатива геотехнологии. Убедительный пример – рассолы Тунгусского бассейна, содержащие широкий спектр полезных компонентов, в том числе ценные редкие металлы, извлечение которых из этого сырья уже признано целесообразным.

Представляется своевременной выработка критериев поисков больших скоплений высокоминерализованных рассолов и включение поисков и разведки месторождений этого вида сырья цветных и редких металлов в планы соответствующих ПГО.

В качестве нового перспективного направления в геотехнологии можно предложить создание в криолитозоне искусственных таликов и направленную генерацию таким образом высокоминерализованных рассолов. В соответствии с металлогенической специализацией района можно генерировать рассолы различного состава. Преимущество такой "мерзлотной" геотехнологии перед обычной, в частности, в том, что сократится потребность в воде и продуктивные растворы будут иметь высокую концентрацию, что повысит экономичность их переработки.

## 6. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИСПЕРСНЫХ ПРОМЕРЗАЮЩИХ СИСТЕМ

### 6.1. ТЕРМОДИНАМИКА ВОДНЫХ ПЛЕНОК

Аппарат термодинамики гетерогенных, дисперсных систем разрабатывался рядом авторов /Гиббс, 1950; Русанов, 1960; Сторонкин, 1967; Лопаткин, 1987/. Специфика этих систем учитывается введением дополнительного набора уравнений, описывающих зависимости между термодинамическими параметрами в слое, адсорбированном на твердой поверхности, адсорбционными уравнениями Гиббса (или иначе – уравнениями для избыточных величин):

$$S^{(s)} dT + A d\sigma + \sum m_i^{(s)} d\mu_i = 0, \quad (36)$$

$$dU^{(s)} = T dS^{(s)} + \sigma dA + \sum \mu_i d m_i^{(s)}, \quad (37)$$

где  $A$  – площадь поверхности;  $\sigma$  – поверхностное натяжение; остальные обозначения общепринятые.

Полное подобие этих уравнений уравнениям Гиббса – Дюгема для объемных фаз дало основание А.А. Лопаткину /1987/ ввести понятие адсорбционной фазы, рассматривая ее как однородное тело, за границами которого контактирующие фазы (например, твердое тело и раствор) имеют все свойства объемных фаз. При таком допущении (однородности) адсорбционная фаза не противоречит определению фазы, данному И.Д. Ван-дер-Ваальсом /цит. по: Сторонкин, 1967, с. 103/: "Совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых одинаково зависят от параметров состояния или, иначе говоря, описываются одним и тем же уравнением фазы ... Под телесными комплексами подразумеваются макроскопические гомогенные части, образуемые индивидуальными веществами или растворами и отделенные друг от друга поверхностями раздела". В действительности адсорбционная фаза не является однородной и не имеет четких границ. Неоднородность адсорбционного слоя по простиранию определяется неоднородностью поверхности твердых частиц. Кроме этого, адсорбционный слой как по свойствам, так и по химическому составу неоднороден по толщине, что определяется различным влиянием на структуру раствора минеральной поверхности на различном удалении от последней.

Указывается /см: Лопаткин, 1987/ на возможность фазовых переходов нового типа – образования "соразмерной" (commensurate) и "несоразмерной" (incommensurate) фаз. "Соразмерная фаза повторяет строение кристаллической грани (с учетом собственных размеров молекул адсорбата), а несоразмерная фаза обычно соответствует плотной упаковке адсорбированных молекул и имитирует собственную решетку адсорбата" /Лопаткин, 1987, с. 124/. Эти две фазы по существу представляют собой связанную (по дру-

гой терминологии – прочносвязанную) и ориентированную воду, а их структурные взаимоотношения с адсорбентом рассмотрены ранее в работе Г.Б. Бокия /1961/.

Выделение адсорбционного слоя в самостоятельную фазу влечет за собой изменение выражения для вариантности системы (правила фаз). Здесь можно выделить два крайних случая в зависимости от характера поверхностей раздела. Если все поверхности раздела между фазами плоские, т.е. радиус кривизны много больше толщины адсорбционного слоя ( $r \gg h$ ), то правило фаз сохраняет свой обычный вид:  $f = n - r + 2$ . Если все поверхности раздела искривленные ( $r \leq h$ ), то число степеней свободы системы не зависит от числа фаз:  $f = n + 1$ , т.е. в равновесии может находиться теоретически неограниченное число фаз, поскольку каждая из них характеризуется своим давлением ( $P_i$ ).

Дисперсные породы с пленками влаги в виде манжеты относятся именно к этому случаю, поскольку радиус кривизны поверхности соизмерим с толщиной пленки. Однако следует учитывать, что радиус кривизны зависит от общей влажности породы и при ее увеличении соответственно будет возрастать вклад плоских поверхностей раздела.

В общем случае, когда имеются границы раздела обоих видов, правило фаз принимает вид /Сторонкин, 1967/

$$f = n + 1 - r_0 + Z, \quad (38)$$

где  $Z$  – число частей, характеризующихся одним общим давлением;

$$r_0 = \sum_{i=1}^Z r_i - \text{общее число фаз, имеющих хотя бы одну плоскую по-}$$

верхность раздела.

Пропитанная раствором реагента укладка рудных частиц с микропористым строением отдельных кусков представляет собой общий случай с переменным во времени соотношением плоских и искривленных поверхностей раздела. Наличие внешнего силового поля (например, гравитационного или электрического), естественно увеличивает вариантность системы на единицу.

Фундаментальное уравнение для адсорбции на твердых адсорбентах имеет вид /Лопаткин, 1987/

$$dU^{(s)} = T dS^{(s)} - P dV^{(s)} + \Delta \mu_A d m_A + \sum \mu_i d m_i^{(s)}, \quad (39)$$

$$\Delta \mu_A = \mu_A - \mu_A^0.$$

Из него можно получить аналог уравнения Гиббса

$$S^{(s)} dT - V^{(s)} dP + m_A d \Delta \mu_A + \sum m_i^{(s)} d \mu_i = 0. \quad (40)$$



Более подробно термодинамика поверхностных явлений, в том числе адсорбции на искривленных поверхностях твердых тел, рассмотрена А.И. Русановым /1960/. Из выводов, которые он делает, нам для дальнейшего изложения наиболее важны следующие.

1. Растворимость мелких твердых частиц, погруженных в раствор, увеличивается с уменьшением их размера. Для ее описания используют формулу Оствальда – Фройндлиха

$$\Delta(\ln X_i)_{P, T} = \frac{2 \sigma v^{(i)}}{rRT},$$

где  $X_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в растворе;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $v^{(i)}$  – молярный объем  $i$ -го компонента;  $r$  – радиус кривизны поверхности раздела.

2. Если частицы раствора помещены внутрь твердого тела, иначе говоря, пористое твердое тело в той или иной степени пропитано раствором, то растворимость твердого тела уменьшается с уменьшением частиц жидкости.

Таким образом, в процессе выщелачивания крупнокусковой руды по мере увеличения размеров пор растворимость будет возрастать и, следовательно, скорость выщелачивания увеличиваться.

3. Если молекулы растворенной соли значительно крупнее молекул растворителя, то искривление поверхности раздела будет приводить к десорбции соли в объем раствора.

4. При искривлении поверхностный слой обогащается тем компонентом, прибавление которого вызывает уменьшение объема поверхностного слоя.

5. При больших  $r$  (когда  $\sigma$ ,  $\xi^{(s)}$ ,  $\partial v_i^{(s)} / \partial X_i^{(s)}$  можно считать постоянными) концентрация поверхностного слоя будет изменяться линейно с кривизной поверхности разрыва.

Для изменения свободной энергии ( $F$ ) в процессе промерзания или оттаивания дисперсных грунтов (пород) предлагается уравнение /Швецов и др., 1973/

$$-dF = SdT + PdV + \sigma dQ - \mu dn, \quad (41)$$

где  $Q$  – удельная поверхность;  $S$  – энтропия;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\mu$  – химический потенциал единицы массы воды;  $n$  – количество воды. При этом химический потенциал воды в зависимости от формы границы твердое тело – жидкость будет описываться одним из уравнений (13) – (15) или их совокупностью.

То обстоятельство, что адсорбционный слой жидкости обладает свойствами, позволяющими выделить его в самостоятельную фазу, в какой-то мере объясняет конкурирующее действие минеральной поверхности и свободного концентрированного раствора на структуру ориентированной (адсорбционной) влаги. Поверхность минералов воздей-

ствует на адсорбционную фазу физически – с помощью “внешнего” агента – некомпенсированных поверхностных сил, а концентрированный раствор действует химическими методами, размывая структуру воды с помощью растворенных электролитов – “внутренних” агентов.

Таким образом, присутствие адсорбционных фаз с искривленными поверхностями раздела, характеризующихся повышенным относительно общего давлением, пониженными относительно объемной фазы раствора концентрациями компонентов, искаженной структурой воды и т.д., повышает вариантность системы, т. е. при заданных параметрах в равновесии может находиться большее число фаз. Это характерная особенность дисперсной, в том числе и промерзшей, системы.

Если в гидротермальных условиях значительный свободный объем мобильного раствора является тем инструментом, который приводит различные твердые фазы (минералы) в равновесие друг с другом, и процесс этот согласно многочисленным экспериментальным данным настолько интенсивен, что даже для природных систем можно говорить о состоянии, близком к равновесию, то в условиях криолитозоны при сравнительно малых скоростях тепло- и массообмена пропитанный раствором массив руды представляет собой набор локальных подсистем, каждая из которых стремится к равновесию. Вся же система в целом находится постоянно в динамике, в состоянии, далеком от равновесия, чему способствует также наличие различного рода полей (теплового, гравитационного, электрического и т. д.).

## 6.2. ВЛИЯНИЕ МЕРЗЛОТЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ

Многие исследователи /Иванов, 1967; Наркеюн и др., 1987; Питулько, 1977; и др./ отмечали, что для зоны окисления сульфидных месторождений, расположенных в многолетней мерзлоте, характерно наличие значительного количества сульфатных минералов. Действительно, термодинамические расчеты условий устойчивости, например, минералов меди при отрицательных температурах (рис. 22) показывают, что в кислой окислительной обстановке энергетически выгодно образование сульфатов (халькантита, брошантита и др.). Ниже дано экспериментальное подтверждение этого вывода.

Повышенный окислительный потенциал в промерзающих породах обеспечивается повышением растворимости кислорода при понижении температуры, а увеличение кислотности – криогенным концентрированием образующегося при окислении сульфидов сернокислого раствора. Как видно, понижение температуры благоприятствует образованию сульфатов меди, причем в наиболее кислых растворах устойчив халькантит  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – хорошо растворимый в воде минерал, а при разубоживании и, следовательно, частичной нейтрализации раствора создаются условия для образования сульфатов из группы основных солей – антлерита и брошантита.

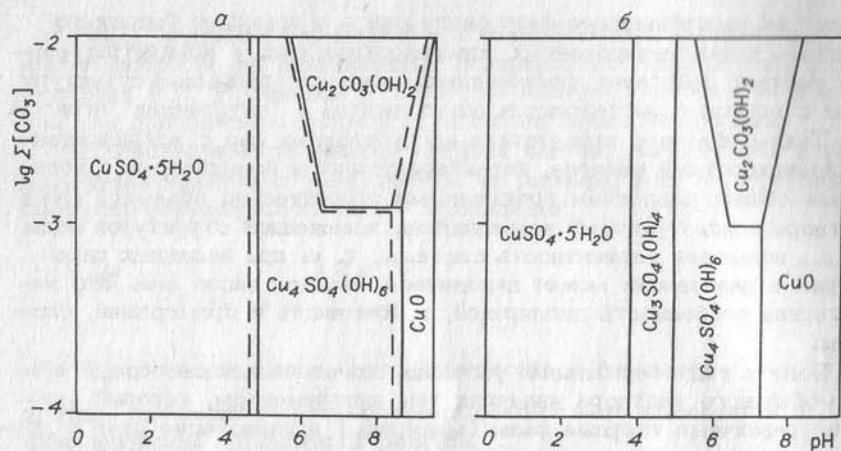


Рис. 22. Диаграммы полей устойчивости минералов меди в координатах  $\lg \Sigma [\text{CO}_3]$  - pH.

а - при  $-18^\circ\text{C}$  (штрих) и  $-8^\circ\text{C}$  (сплошные линии); б - при  $25^\circ\text{C}$ ;  $\lg \Sigma S = -0,82$ .

Нужно отметить, что выполненные для условий отрицательных температур термодинамические расчеты носят приближенный характер. Это связано с тем, что экстраполяция необходимых для расчетов значений изобарно-изотермических потенциалов различных веществ проводилась либо по уравнениям, выведенным для интервала положительных температур /Наумов и др., 1971/, либо по уравнению Вант-Гоффа

$$\lg K_T = \lg K_{298,15} - \frac{\Delta H_{298,15}}{R \cdot 2,303} \left( \frac{1}{T} - 0,00336 \right). \quad (42)$$

В расчетах принималась определенная степень концентрирования раствора и вводились соответствующие коэффициенты активности, но не учитывалось образование адсорбционных фаз и влияние на минеральную поверхность пленочных растворов. Сделанные допущения были вынужденными, так как процедура расчетов фазовых равновесий в гетерогенной дисперсной системе при отрицательных (по Цельсию) температурах не разработана.

## 7. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУД И ПОРОД

Руды цветных и редких металлов и тем более их месторождения являются сложными объектами, не поддающимися строгому математическому описанию. Поэтому при рассмотрении их взаимодействия с растворами в процессе естественного химического вывет-

ривания или искусственного выщелачивания при геотехнологической добыче металлов приходится пользоваться моделями, позволяющими упростить систему путем введения того или иного набора допущений.

К настоящему времени разработано довольно большое число моделей выщелачивания руд как стохастических /Fogler, Mccune, 1976; Hekim, Fogler, 1980; Letowski, Augustowska, 1980; Loveday, 1975; Madsen et al, 1975; Roach, Prosser, 1975, 1978; и др./, так и детерминированных /Аксельруд, Лисянский, 1974; Вигдорчик, Шейнин, 1971; Голубев, 1981; Дильман, Полянин, 1988; Игнатов, 1986; и др./. Однако использование имеющихся моделей для выработки технологического регламента на других объектах практически невозможно из-за отсутствия единой теории моделирования этого класса задач /Roach, Prosser, 1975/. Теоретические исследования по этой проблеме представляется целесообразным сосредоточить в направлении разработки классификации моделей с привязкой к классификации объектов их применения и создания на этой основе методоориентированной системы алгоритмов и программ, позволяющей в соответствии с параметрами объекта выбрать оптимальный вариант моделирования, максимально используя при этом данные, полученные другими авторами.

Теоретические методы исследования прикладных задач, в число которых как частный случай входит и предмет нашего рассмотрения, делятся /Дильман, Полянин, 1988/ на четыре класса: точные, асимптотические, численные и приближенные.

Анализ обширного литературного материала и собственный опыт позволяют предложить следующую не претендующую на оптимальность логическую схему модельных исследований динамики процессов выщелачивания руд (пород):

- 1) моделирование равновесных систем типа вода - порода как отправной точки дальнейших исследований и основы динамических моделей;
- 2) разработка теоретической (математической) модели одного из четырех указанных классов в зависимости от поставленной задачи;
- 3) построение (параллельно с п. 2) плана экспериментов на базе результатов п. 1 с использованием методов математического планирования (при необходимости);
- 4) физическое моделирование динамики процессов выщелачивания в узловых точках математической модели;
- 5) стыковка результатов математического и физического моделирования и построение модели, пригодной для использования в качестве исходной в автоматической системе управления технологическим процессом (АСУТП);
- 6) адаптация построенной модели к реальным условиям в ходе крупномасштабного эксперимента с использованием АСУТП.

Для успешного решения технологических задач переработки руд не только методами геотехнологии, но и другими необходима также



классификация объектов (месторождений, руд, минералов) по их технологическим свойствам. Эта классификация позволит не только выбрать наилучший способ переработки для каждого вида сырья или месторождения с учетом его комплексности, но и облегчить процедуру моделирования технологического процесса. Создание такой классификации – задача технологической минералогии, сравнительно нового направления исследований, которое получило интенсивное развитие как за рубежом, так и у нас в стране.

Рассмотрим различные аспекты моделирования процесса выщелачивания на нескольких примерах. В связи с тем, что для области отрицательных температур многие вопросы совершенно не изучены, в ходе изложения будут использованы результаты, полученные для области температур, близких к стандартной (25 °С) и даже повышенных (до 200 °С), поскольку это позволит проиллюстрировать предложенную схему и даст материал для сравнительных оценок. Еще одним доводом в пользу обсуждения этих результатов в данной работе является то, что экзотермический характер многих реакций минерал – раствор в ряде конкретных случаев переводит процессы химического выветривания или искусственного выщелачивания в многолетней мерзлоте в область положительных температур.

## 7.1. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Методы расчетов химических равновесий хорошо разработаны и к настоящему времени находят широкое практическое применение /Батлер, 1973; Гаррелс, Крайст, 1968; Коган, 1968; Евсеев, Николаева, 1988/.

В зависимости от поставленной цели можно либо ограничиться сравнительно простыми расчетами, например, диаграмм Пурбэ, либо рассчитывать параметры равновесия сложной многокомпонентной системы, например, методом минимизации свободной энергии /Карпов и др., 1976/, что доступно только ЭВМ с большим объемом памяти. Диаграммы Пурбэ являются двумерными сечениями многопараметрического пространства, соответственно все переменные параметры, кроме двух, должны быть приняты постоянными и выбрана их величина. Кроме того, термодинамические расчеты в любом варианте ограничены массивом исходной информации. Отсутствие термодинамических характеристик ряда минеральных и растворенных форм автоматически исключает их из расчета, накладывая вынужденные ограничения на рассматриваемую систему.

Условия устойчивости и растворения минералов меди. В соответствии с минералогическим составом удоканских руд рассчитаны взаимоотношения сульфидных и окисленных (в том числе сульфатных) форм меди, ранее рассматривавшихся лишь частично /Гаррелс, Крайст, 1968; Колонин, Птицын, 1974; и др./.

При попадании сульфидов в зону гипергенеза происходит их взаимодействие с окислительными водами, в результате чего сульфидная

сера переходит в сульфатную, раствор подкисляется и медь переходит в раствор. Основной формой меди в сернокислой окислительной обстановке при отсутствии или низких содержаниях иона хлора, что характерно для поверхностных вод Удоканского месторождения (табл. 11), согласно данным Г.А. Голевой /1977/ и других исследователей, а также нашим расчетным данным, является нейтральная молекула  $CuSO_4$ . Распределение форм меди в растворе в зависимости от pH (рис. 23, б) рассчитано нами по данным Г.А. Голевой /1977/. Видно полное соответствие растворимых форм меди и состава твердых фаз, устойчивых в этих условиях. Изображенная в логарифмическом масштабе кривая растворимости окисленных минералов меди (рис. 23, в) с учетом образования комплексных соединений (рис. 23, б) находится в хорошем согласии с известными литературными данными, в частности по растворимости водного сульфата меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  /Справочник..., 1963/. В целом дана согласованная картина равновесия смеси медных минералов с раствором при 25 °С и атмосферном давлении.

Длительное взаимодействие сульфидов с окислительными водами может привести к существенному подкислению раствора /Крейтер, 1958/. Соответственно концентрация меди в поверхностных водах также может в отдельных случаях быть весьма высокой –

Таблица 11. Химический состав поверхностных и подземных вод хр. Удокан /Шпак, 1965/

Тип воды, абсолютные отметки отбора проб	t, °С	Форма выражения анализов	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Мнерализация, мг/л
Поверхностные воды, 700-1100 м	2-13	мг/л экв. %	5,76 57,40	3,81 23,70	2,07 18,90	3,20 14,70	1,78 6,20	26,94 79,10	8 -	46,6 -
Надмерзлотные воды горных россыпей:										
высокогорье, > 1500 м	0-5	мг/л экв. %	7,06 73,68	1,06 12,68	0,69 13,68	2,87 19,37	0 0	20,55 80,62	8 -	33,2 -
среднегорье, 900-1500 м	0-5	мг/л экв. %	7,82 45,30	6,33 41,30	1,29 13,30	5,32 19,90	0 0	36,60 79,90	6-8 -	63,4 -
предгорье, < 900 м	0-5	мг/л экв. %	5,98 24,30	8,52 39,30	3,87 28,90	3,55 9,30	0 0	48,80 74,90	До 16 -	98,7 -

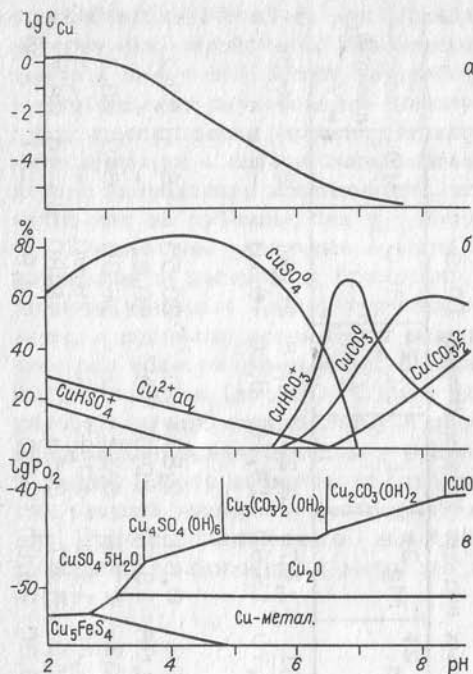


Рис. 23. Растворимость (а), формы нахождения в растворе (б) и устойчивость (в) окисленных минералов меди при 25 °С.

до десятков граммов в литре, что и отмечалось в природе /Колотов и др., 1983/.

В тех участках зоны окисления, где в породах присутствуют карбонаты (в случае Удокана это кальцит), происходит нейтрализация кислых растворов и переход меди в карбонатную форму. При воздействии на малахит щелочных растворов должен образовываться тенорит, что подтверждено нами экспериментально. В целом изложенная схема взаимодействия медных и других руд с водными растворами в зоне окис-

ления соответствует рассмотренным в работах С.С. Смирнова, А.И. Перельмана и других исследователей.

Расчет равновесных концентраций компонентов раствора при растворении малахита  $Cu_2CO_3(OH)_2$  в 0,5 М  $H_2SO_4$  при 25 °С. В рассматриваемой системе, учитывая высокую кислотность среды, в растворе можно ожидать присутствия следующих ионов и нейтральных молекул:  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2CO_3^0$ ,  $Cu^{2+} \cdot aq$ ,  $CuSO_4^0$ ,  $CuCO_3^0$ ,  $Cu(CO_3)_2^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ . Для расчета их равновесных концентраций необходимо иметь 9 независимых уравнений, в числе которых могут быть:

выражения закона действующих масс для различных уравнений реакций:

$$\lg[H_2CO_3] + \lg[Cu^{2+}] - \lg[CuCO_3^0] - \lg[H^+] = 9,78, \quad (43)$$

$$2\lg[H_2CO_3] + \lg[Cu^{2+}] - \lg[Cu(CO_3)_2^{2-}] - 4\lg[H^+] = 23,23, \quad (44)$$

$$\lg[SO_4^{2-}] + \lg[Cu^{2+}] - \lg[CuSO_4^0] = -2,26, \quad (45)$$

$$\lg[SO_4^{2-}] + \lg[H^+] - \lg[HSO_4^-] = -1,95; \quad (46)$$

уравнения баланса масс:  $\Sigma SO_4 = 0,5$  м/л, или в терминах активностей с учетом коэффициента активности  $SO_4^{2-}$  и  $HSO_4^-$

$$1,67[HSO_4^-] + 2,5[SO_4^{2-}] + [CuSO_4^0] = 0,5, \quad (47)$$

$\Sigma Cu = 2 \Sigma CO_3$  (из стехиометрии малахита) или после преобразований:

$$[Cu^{2+}] + [CuSO_4^0] = [CuCO_3^0] + 2[H_2CO_3]; \quad (48)$$

условие электронейтральности: (49/

$$1,67[HSO_4^-] + 5[SO_4^{2-}] + 2[Cu(CO_3)_2^{2-}] = 2[Cu^{2+}] + [H^+];$$

протонное условие:

$$1,67[HSO_4^-] + 2[H_2CO_3] + [H^+] = [OH^-] + 2 \cdot 0,5; \quad (50)$$

ионное произведение воды:

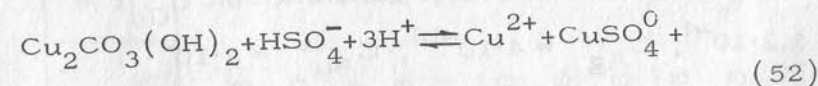
$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}. \quad (51)$$

Решение системы из 9 уравнений (43) - (51) дает:  $pH = 0,33$ ;

$$[Cu^{2+}] = 3 \cdot 10^{-2}; [SO_4^{2-}] = 6,48 \cdot 10^{-3}; [H_2CO_3] = 4,47 \cdot 10^{-2}; [HSO_4^-] = 2,69 \cdot 10^{-1}; [Cu(CO_3)_2^{2-}] = 7,55 \cdot 10^{-27};$$

$$[CuSO_4^0] = 3,54 \cdot 10^{-2}; [CuCO_3^0] = 1,02 \cdot 10^{-12}.$$

Проведенный анализ показал, что основными формами меди в растворе являются  $CuSO_4^0$  и  $Cu^{2+} \cdot aq$  и соответственно уравнение растворения малахита в 0,5 М  $H_2SO_4$  имеет вид



$+ H_2CO_3 + H_2O.$

Оценочное расчетное значение суммарной концентрации меди в растворе, полученное с учетом коэффициента активности иона  $Cu^{2+}$ , рассчитанного по формуле Дебая - Хюккеля, составило ~15 г/л. Экспериментально определенная концентрация меди в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$  в равновесии с малахитом при 25 °С равна 25,8 г/л. Учитывая неопределенность при расчете коэффициента активности и погрешности эксперимента, сходимость удовлетворительная.

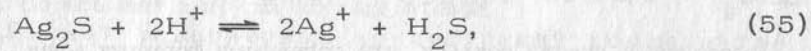
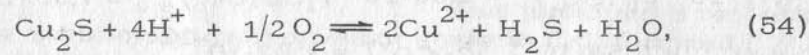
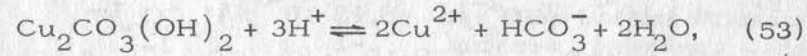
Теоретическая оценка возможных концентраций



Cu, Ag и Au в природных водах в районе Удоканского месторождения. Природные поверхностные воды в пределах Удоканского месторождения преимущественно хлоридно-карбонатные близнеутральные (см. табл. 11). В пересчете на моль на литр концентрации компонентов раствора, представляющих интерес для расчета (т.е. лигандов-комплексообразователей и кислорода), равны:  $C_{Cl^-} = 1,33 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{HCO_3^-} = 1,85 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{CO_3^{2-}} = 1,37 \cdot 10^{-6}$ ;  $C_{O_2} = 7,8 \cdot 10^{-5}$ ; pH = 7,2.

Воспользовавшись термодинамическими константами /Наумов и др., 1971; Рафальский, 1982/, рассчитаем закомплексованность /Колония, Птицын, 1974/ меди, серебра и золота в растворе данного состава при 25 °C:  $\Phi_{Cu(II)} = 9,09$ ;  $\Phi_{Ag(I)} = 1,272$ ;  $\Phi_{Au(I)} = 1,1 \cdot 10^4$ .

Учитывая, что основная масса меди в удоканских рудах находится в сульфидной и карбонатной формах, серебра - в сульфидной, а золота - в самородном виде, рассчитаем, пользуясь функцией закомплексованности, концентрации металлов в растворе, равновесном с соответствующими минералами по реакциям\*:



В результате получаем, что в пределах рудной залежи концентрации указанных металлов могут достигать, г/л:  $C_{Cu} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{Ag} = 4 \cdot 10^{-13}$ ,  $C_{Au} = 2 \cdot 10^{-9}$ .

Вычисленная концентрация меди практически совпадает с определенными нами концентрациями меди в природных водах Удокана с близкими значениями pH (табл. 12), что подтверждает достоверность расчетов. Из расчетов следует нетривиальный вывод: интенсивность химического выветривания серебра на Удоканском месторождении должна быть существенно ниже, чем золота.

\* Поскольку в задачу входила лишь оценка растворимости, из всех сульфидов меди выбран один - наиболее растворимый.

Таблица 1.2. Катионный состав поверхностных вод в районе Удоканского месторождения (пробы взяты в устьях штолен), мг/л

Штольня	Eh, мВ	pH	Na ±0,2	K ±0,2	Ca ±0,1	Mg ±0,005	Cu ±0,01	Sr ±0,0025	Rb ±0,001
1	520	6,48	4,8	4,2	4,7	0,08	6,38	0,015	0,013
2	451	6,30	3,8	3,8	3,6	0,18	0,77	0,020	0,038
3	429	6,37	3,3	2,0	1,7	0,11	0,58	0,020	0,013
4	445	7,03	3,3	2,2	5,4	0,11	0,27	0,025	0,019
5	403	6,64	3,4	2,8	4,0	0,09	0,21	0,025	He обн.
6	399	7,10	3,4	3,4	18,6	0,44	0,13	0,045	0,006
8	417	6,90	3,6	2,0	5,1	0,09	0,18	0,020	He обн.
9	426	6,35	3,3	2,8	1,9	0,09	0,26	0,015	0,019
11	520	4,65	4,9	3,4	3,1	0,12	1,19	0,010	0,006
12	484	6,45	3,4	2,0	1,5	0,11	1,20	0,005	0,013

Примечание. Концентрации Mn, Cs, Li - на пределе чувствительности анализа.

## 7.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУД

Основные положения и фундаментальные уравнения. Элементом моделируемой системы обычно принимается минеральная частица в потоке раствора реагента. Частица имеет некоторую начальную пористость (как частный случай – нулевую) и какое-то известное распределение полезного компонента по объему. Форма частицы принимается, например, сферической. Вся рассматриваемая система подразделяется на внутреннюю диффузионную (слой раствора, примыкающий к твердой фазе) и конвективную области. Диффузионный поток вещества описывается первым законом Фика:

$$I_i = -D_i \left( \frac{dC_i}{dX} \right), \quad (57)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го вещества в растворе;

$dC_i/dX$  – градиент концентрации в направлении диффузии. Второй закон Фика описывает скорость изменения концентрации, обусловленного диффузией:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right). \quad (58)$$

Конвективный массоперенос (или иначе – конвективная диффузия) описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} + V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} + V_z \frac{\partial C}{\partial Z} = \\ = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right), \end{aligned} \quad (59)$$

где  $V_x, V_y, V_z$  – компоненты вектора скорости жидкости.

Уравнение (59) можно представить в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^*}{\partial \tau^*} + Pe \left( V_x^* \frac{\partial C^*}{\partial X^*} + V_y^* \frac{\partial C^*}{\partial Y^*} + V_z^* \frac{\partial C^*}{\partial Z^*} \right) = \\ = \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^{*2}} + \frac{\partial^2 C^*}{\partial Y^{*2}} + \frac{\partial^2 C^*}{\partial Z^{*2}}, \end{aligned} \quad (60)$$

где  $C^* = (C_\infty - C)/C_\infty$ ;  $\tau^* = D\tau/a^2$ ;  $a$  – характерный масштаб

длины;  $X^* = X/a$ ;  $Y^* = Y/a$ ;  $Z^* = Z/a$ ;  $V_x^* = V_x/U$ ;  $V_y^* = V_y/U$ ;

$V_z^* = V_z/U$ ;  $U$  – характерный масштаб скорости;  $Pe = aU/D$  –

число Пекле – безразмерный параметр, характеризующий соотношение конвективного и диффузионного переноса растворенного в жидкости вещества. Преимущество безразмерной формы записи состоит в том, что "всякое физическое соотношение между размерными величинами можно переформулировать как соотношение между меньшим числом безразмерных величин" /Дильман, Полянин, 1988, с. 13/.

Уравнение теплопереноса в потоке полностью аналогично уравнению конвективной диффузии

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \tau} + V_x \frac{\partial T}{\partial X} + V_y \frac{\partial T}{\partial Y} + V_z \frac{\partial T}{\partial Z} = \\ = \kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right), \end{aligned} \quad (61)$$

где  $T$  – температура;  $\kappa$  – коэффициент температуропроводности.

Дополнительные факторы (смещение процесса в кинетическую область, гомогенная реакция в объеме жидкости, тепловые эффекты реакций и т.д.) естественно осложняют математическое описание процесса.

Модель процесса выщелачивания крупнокусковой руды /Игнатов, Птицын, 1985/. Имеем массив руды, подготовленный к выщелачиванию, т.е. пронизываемый для раствора. Такой массив можно представить в виде укладки частиц условно сферической формы, распределение которых по размерам близко к логнормальному /Колмогоров, 1941/. Полезный компонент (или компоненты) в виде одного или нескольких минералов равномерно распределен по объему куска руды. Укладка руды, имеющая температуру, равную температуре окружающей среды, орошается раствором реагента с определенной начальной концентрацией.

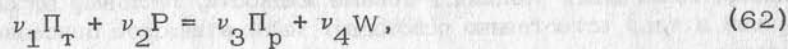
Примем следующие условные обозначения:  $R$  – средний радиус частицы руды, м;  $\kappa$  – относительная доля пространства пор, занятого раствором;  $L$  – длина укладки по направлению движения раствора;  $V$  – средняя скорость течения раствора;  $\bar{V}$  – объемная доля твердой фазы полезного компонента;  $\rho$  – координата границы выщелачивания (переменный радиус);  $\xi$  – граница раздела зон измененной – неизменной руды;  $t$  – время;  $X$  – координата укладки по направлению течения раствора;  $C_p, \bar{C}_p$  – концентрации полезного компонента в потоке и частице;  $C_r, \bar{C}_r$  – концентрации реагента в потоке и частице;  $\mu_i$  – молекулярная масса  $i$ -го компонента;  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент;  $r$  – безразмерный радиус;  $\bar{C}_\alpha$  – безразмерная концентрация,  $\bar{C}_\alpha = \bar{c}_\alpha / \bar{C}_\alpha^H$ ;



$C_{\Pi}^H$  - концентрация насыщения полезного компонента;  $\tau$  - безразмерное время  $\tau = D_{\Pi} \cdot t / R^2$ ;  $\gamma$  - плотность рудного минерала;  $\beta_{\alpha}$  - коэффициент массообмена на границе частица руды - раствор;  $K$  - константа скорости реакции растворения;  $\alpha = (P, \Pi)$  - индекс - указатель значений реагента и растворимого компонента;  $Bi_{\alpha} = \beta_{\alpha} \cdot R / D_{\alpha}$  - безразмерный критерий;  $Pe_D$  - диффузионный критерий Пекле;  $X = x/L$  - безразмерная пространственная переменная;  $V = R^2 \cdot v / D_{\Pi} \cdot L$  - безразмерная скорость раствора в укладке;  $\rho_{\Pi}$  - плотность полезного рудного минерала;  $h, \Delta \tau$  - максимальные шаги сеток по пространственной и временной переменным;  $T_B$  - время полного выщелачивания укладки;  $\eta(\tau)$  - выщелоченная доля полезного компонента руды;  $N_{\tau}$  - число узлов сетки по времени.

Математическая модель динамики выщелачивания руд при условии, что размер частиц сведен к среднему  $R$ , а физико-химическое взаимодействие рассматриваемого единичного слоя укладки с соседними пренебрежимо мало, может быть представлена /Игнатов, Птищын, 1985/ в следующем виде.

Пусть реакция между минералом, содержащим полезный компонент ( $\Pi$ ), и реагентом ( $P$ ) протекает по схеме



где  $\Pi_p$  - полезный компонент в растворе;  $W$  - нерудные продукты реакции. В ходе реакции частица руды приобретает двухзонную структуру (рис. 24) с подвижной границей  $\rho = g(t)$ . Реагент и перешедший в раствор полезный компонент диффундируют через выщелоченную зону навстречу друг другу.

Математическая модель системы в целом представляет собой ряд совместно решаемых частных задач. Опуская детали вывода, изложенные ранее /Игнатов и др., 1983, 1984; Игнатов, Птищын, 1985/, приведем итоговые выражения.

1. Задача для полезного компонента в потоке

$$\kappa \left( \frac{\partial C_{\Pi}}{\partial t} + V_0 \frac{\partial C_{\Pi}}{\partial x} \right) = \beta_{\Pi} \cdot S_{уд} \left( \bar{C}_{\Pi} \Big|_{\rho=\rho_0} - C_{\Pi} \right), \quad (63)$$

$$x \in (0, L); t \in (0, T_B); C_{\Pi}(X, 0) = C_{\Pi, o}(X);$$

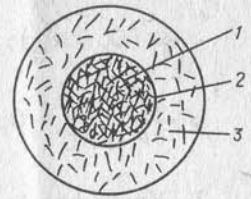
$$C_{\Pi}(0, t) = C_{\Pi, вх}(t).$$

2. Задача для реагента в потоке

$$\kappa \left( \frac{\partial C_P}{\partial t} + V_0 \frac{\partial C_P}{\partial x} \right) = \beta_P \cdot S_{уд} \left( C_P - \bar{C}_P \Big|_{\rho=\rho_0} \right), \quad (64)$$

Рис. 24. Схема выщелачивающейся минеральной частицы.

1 - невыщелоченная зона; 2 - граница выщелачивания; 3 - выщелоченная зона.



$$X \in (0, L); t \in (0, T_B); C_P(X, 0) = C_{P, o}(X); C_P(0, t) = C_{P, вх}(t).$$

3. Задача диффузии полезного компонента в частице

$$\bar{\kappa} \frac{\partial \bar{C}_{\Pi}}{\partial t} = \frac{D_{\Pi}}{\rho^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial \bar{C}_{\Pi}}{\partial \rho} \right), \quad (65)$$

$$\rho \in (\xi, R_0); t \in (0, T_B);$$

$$\bar{C}_{\Pi}(\xi, t) = \bar{C}'_{\Pi}, \text{ где } C'_{\Pi} = f(\bar{C}_P(\xi, t));$$

$$-D_{\Pi} \frac{\partial \bar{C}_{\Pi}}{\partial \rho} \Big|_{\rho=R_0} = \beta_{\Pi} (\bar{C}_{\Pi} \Big|_{\rho=R_0} - C_{\Pi}); C_{\Pi}(\rho, 0) = C_{\Pi, o}(\rho).$$

4. Задача диффузии реагента в частице

$$\bar{\kappa} \frac{\partial C_P}{\partial t} = \frac{D_P}{\rho^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial \bar{C}_P}{\partial \rho} \right), \quad (66)$$

$$\rho \in (\xi, R_0); t \in (0, T_B); -D_P \frac{\partial C_P}{\partial \rho} \Big|_{\rho=R_0} = \beta_P (\bar{C}_P \Big|_{\rho=R_0} - C_P);$$

$$\bar{C}_P(\rho, 0) = \bar{C}_{P, o}(\rho).$$

5. Задача переноса тепла потоком

$$\bar{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} + V_0 \frac{\partial T}{\partial X} = \frac{\alpha(\theta - T)}{\gamma \cdot \rho_{\Pi}} \cdot S_{уд}, \quad (67)$$

$$X \in (0, L); t \in (0, T_B); T(0, t) = T_{вх}(t), T(X, 0) = T_0(X).$$

6. Задача теплопроводности в частице

$$\gamma \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \lambda \cdot \rho^2 \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right) + f_{тепл}(\xi, t), \quad (68)$$

$$\rho \in (0, R_0); \quad t \in (0, T_B); \quad f_{\text{тепл}} = \sigma \cdot K(\theta) \cdot \bar{C}_p(\xi, t);$$

$$\rho^2 \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = 0; \quad -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \Big|_{\rho=R_0} = \alpha(\theta - T); \quad \theta(\rho, 0) = \theta_0(\rho).$$

7. Уравнение баланса реагирующих веществ

$$\nu_1 \cdot P(\bar{C}_p) + \nu_2 \cdot P(\rho_{\text{п}} + \bar{r}_{\text{п}}) = \nu_3 P(\bar{C}_p) + \nu_4 P(\bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (69)$$

8. Уравнение движения фазовой границы

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = K \cdot \bar{C}_p(\xi); \quad \xi(t) \Big|_{t=0} = \xi_0. \quad (70)$$

В безразмерном виде модель диффузии реагента и растворимых продуктов реакции можно представить краевыми задачами для уравнений вида

$$\frac{\partial \bar{C}_\alpha}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \left( \frac{D_\alpha}{D_{\text{п}}} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \bar{C}_\alpha}{\partial r} \right), \quad (71)$$

$$r \in (\xi, 1); \quad \tau \in (0, \tau_{\text{max}}); \quad \bar{C}_\alpha(r, 0) = 0.$$

При  $r = \xi$

$$\frac{\partial \bar{C}_\alpha}{\partial r} = C_A \delta, \quad \delta = \begin{cases} -\frac{\nu_3 \mu_3}{\nu_2 \mu_2} \cdot \frac{R \cdot K}{D_\alpha}; & \alpha = \text{п}; \\ \frac{RK}{D_\alpha}; & \alpha = \text{р}. \end{cases}$$

При  $r = 1$

$$\bar{r} \frac{\partial \bar{C}_\alpha}{\partial r} = B_\alpha (C_\alpha - \bar{C}_\alpha).$$

При условии, что скорость течения раствора в пористом пространстве укладки достаточно велика (т.е. для диффузионного критерия Пекле справедливо неравенство  $Pe_D \gg 1$ ), перенос растворенных веществ определяется как

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial \tau} + V \frac{\partial C_\alpha}{\partial X} = M_\alpha (C_\alpha - \bar{C}_\alpha), \quad (72)$$

$$X \in (0, 1); \quad \tau \in (0, \tau_{\text{max}}); \quad C_\alpha(X, 0) = 0;$$

$$C_\alpha(0, \tau) = \begin{cases} 0; & \alpha = \text{п}; \\ C_p^{\text{вх}} / C_{\text{п}}^{\text{н}}; & \alpha = \text{р}, \end{cases}$$

где

$$M_\alpha = \begin{cases} S_{\text{уд}} \cdot \beta_{\text{п}} R^2 / \kappa \cdot D_{\text{п}}; & \alpha = \text{п}; \\ S_{\text{уд}} \cdot \beta_{\text{р}} R^2 / \kappa \cdot D_{\text{р}}; & \alpha = \text{р}, \end{cases}$$

$C_p^{\text{вх}}$  — концентрация реагента на входе;  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность реакции.

Кинетическое уравнение на границе растворения  $r = \xi(\tau)$

$$\frac{\bar{r} \gamma}{C_{\text{п}}^{\text{н}}} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \begin{cases} \frac{\nu_1 \mu_1 (KR)}{\nu_2 \mu_2 \left( \frac{KR}{D_{\text{п}}} \right)} C_{\text{р}} & \left( \text{кинетический режим} \right) \\ \frac{KR}{D_{\text{п}}} \ll 1, & (73) \\ -\frac{\nu_1 \mu_1}{\nu_3 \mu_3} \left( \frac{\partial \bar{C}_{\text{п}}}{\partial r} \right) & \left( \text{диффузионный режим} \right) \\ \frac{KR}{D_{\text{п}}} \gg 1. \end{cases}$$

Описанная модель имеет следующие ограничения и приближения:

- 1) раствор содержит лишь один химически активный компонент (реагент), а руда — один растворимый минерал;
- 2) полезный компонент полностью переводится в раствор на подвижной границе  $r = \xi(\tau)$ ;
- 3) рудная частица в начальный момент непроницаема для раствора, а пористость выщелоченной зоны постоянна по радиусу;
- 4) не учитывается возможность переотложения вещества;
- 5) в свободной фазе раствора диффузионный перенос вещества пренебрежимо мал по сравнению с конвективным.

Проведены специальные исследования для оценки погрешности расчетов. При условии, что числа узлов сеток по  $X$  и  $r$  координатам ( $N_x, N_r$ ) превышают некоторые минимальные величины, вариация их значений слабо влияет на  $T_B$  и  $\eta(\tau)$ . Интегральные характеристики процесса  $T_B$  и  $\eta(\tau)$  оценивались с погрешностью не более 10 %.

Для окисленных удоканских руд, содержащих медь преимущественно в виде малахита, скорость химического растворения которого в растворе серной кислоты достаточно велика, справедливо условие насыщения раствора по полезному компоненту на границе выщелачивания



$$\bar{C}_n(\xi, \tau) \equiv \bar{C}_n(\xi, \tau) / C_n^H = 1, \quad (74)$$

т. е. массообмен протекает в диффузионном режиме  $\frac{KR}{D} \gg 1$ .

Условие (74) упрощает задачу, позволяя исключить расчет  $\bar{C}_p(r, \tau)$  и  $C_p(X, \tau)$ . Сумму окисленных минералов меди (карбонатов, сульфатов и т. д.) для упрощения выкладок можно условно заменить окислом  $CuO$ . Тогда уравнение (62) примет вид



Численные эксперименты на ЭВМ по динамике протекания этой реакции выполнены с использованием следующих значений входных параметров: радиус частицы 0,01–0,05 м; плотность рудного минерала 6500 кг/м<sup>3</sup>; скорость потока раствора в укладке 0,2–5,0 м/ч; концентрация насыщения меди 5,0 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент диффузии меди  $10^{-6} - 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/ч; коэффициент массообмена (для меди) на границе рудная частица – раствор 0,01–1,0 м/ч; длина укладки руды 1–5 м; пористость рудной частицы 0,001–0,05; пористость укладки 0,25–0,45.

Программа расчета базировалась на следующих входных данных: число узлов в сетке по зерну 10, по потоку 30; число временных слоев 1000; разрешенное число итераций 1000.

Рассматривался единичный столб рудных частиц, расположенный вдоль потока жидкости. Рассчитаны зависимости концентрации полезного компонента и положения границы выщелачивания от времени при различных сочетаниях значений радиуса, пористости частицы и скорости потока раствора (рис. 25, 26). Видно резкое отличие интенсивности выщелачивания рудной частицы в зависимости от ее положения в укладке. Увеличение радиуса частицы в интервале 2,5 ÷ 10 см резко уменьшает скорость выщелачивания (рис. 27) и соответственно увеличивает время "полурастворения"  $t_{1/2}^x$  (время выщелачивания на 1/2 радиуса) (рис. 28). Увеличение скорости потока раствора от 0,2 до 2 м/ч практически не влияет на скорость движения границы выщелачивания, но существенно (в 4–5 раз) уменьшает концентрацию полезного компонента в растворе, поэтому в пределах рассмотренного диапазона оптимальным является минимальное значение.

В варианте модели выщелачивания полиминеральной руды в отличие от предыдущего учитывались: а) формирование переменной во времени и в пространстве пористости руды; б) отложение в свободном пространстве плохо растворимых продуктов реакций; в) нелинейное влияние физико-химических условий (теплого режима, pH, растворимости минералов и т. д.) на кинетику растворения.

Условные обозначения, не использованные в описанном варианте модели, расшифрованы в тексте. Надстрочный индекс "i" учитывает полиминеральность руды. Процессы диффузии реагента и по-

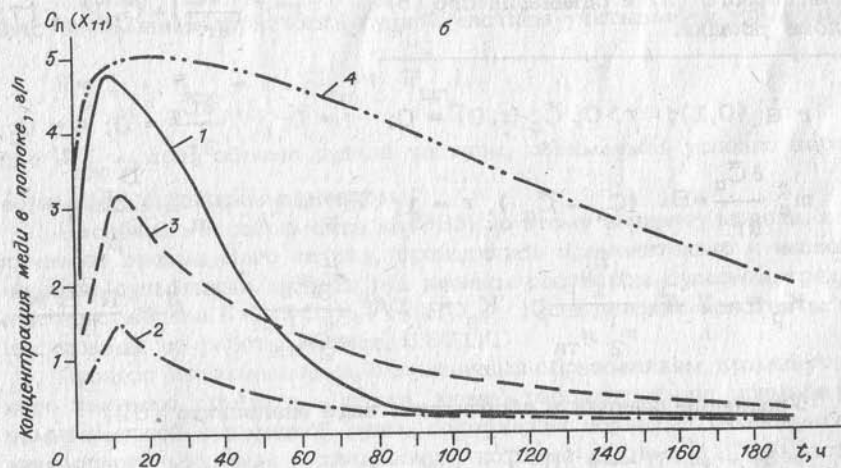
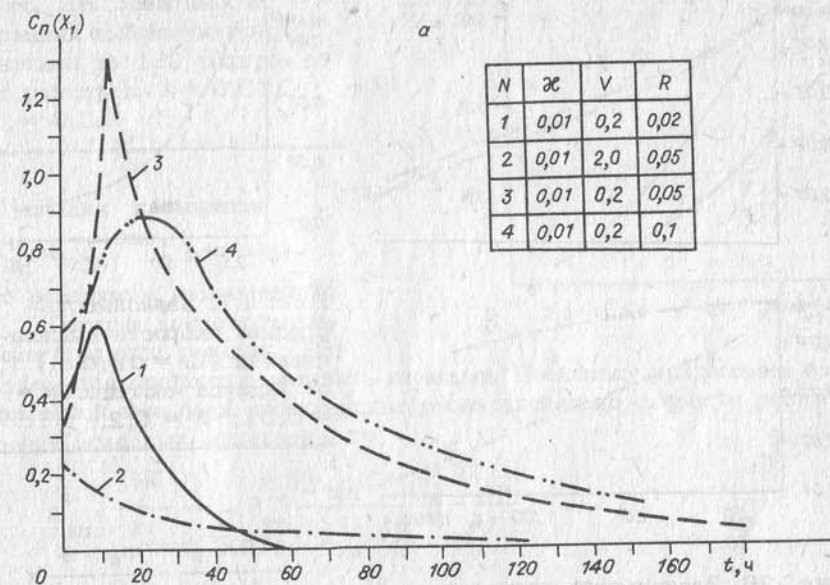


Рис. 25. Изменение во времени концентрации полезного компонента в первом (а) и одиннадцатом (б) слоях укладки рудных частиц, рассчитанное для различных условий (см. таблицу).

лезного компонента, осложненные гетерогенной химической реакцией и изменением пористости руды, описываются нестационарными краевыми задачами, например в терминах безразмерных параметров:

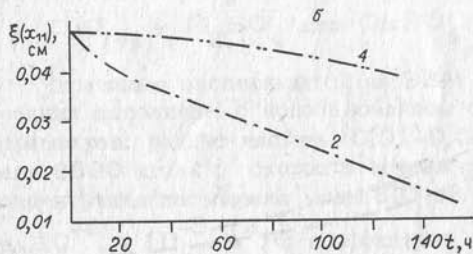
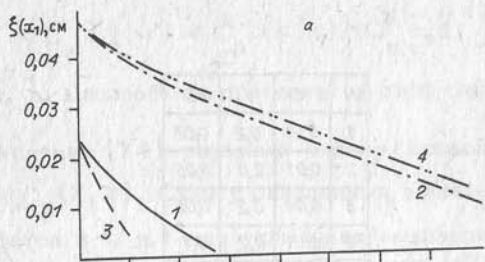


Рис. 26. Зависимость положения границы выщелачивания от времени для первого (а) и одиннадцатого (б) слоев укладки.

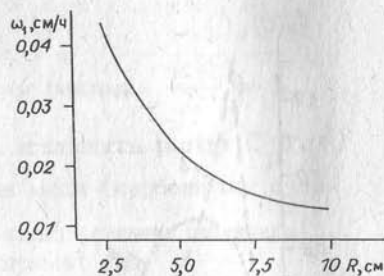


Рис. 27. Зависимость средней скорости выщелачивания ( $\omega = d\xi/d\tau$ ) от радиуса частицы.  $\kappa = 0,01$ ;  $V = 0,2$ .

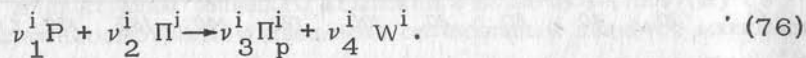
$$\frac{\partial(\bar{\kappa}, \bar{C}_a)}{\partial(\tau)} = \frac{m_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \times \left( r^2 \bar{\kappa} \frac{\partial \bar{C}_a}{\partial r} \right) + \bar{C}_p K_a, \quad (75)$$

$$r \in (0,1); \quad \tau > 0; \quad \bar{C}_a(r,0) = 0; \quad \tau = 0; \quad \frac{\partial \bar{C}_a}{\partial r} = 0; \quad r = 0;$$

$$m_a \frac{\partial \bar{C}_a}{\partial r} = Bi (C_a - \bar{C}_a), \quad r = 1; \quad m_p = 1, \quad m_{\Pi} = \frac{D_{\Pi}}{D_p};$$

$$K_p = -\sum_i A_i \frac{\nu_1^i \mu_p}{\nu_2^i \mu_{ТВ}^i}; \quad K_{\Pi} = \sum_i A_i \frac{\nu_3^i \mu_{\Pi}}{\nu_2^i \mu_{ТВ}^i}; \quad A_i = \frac{R^2 S_i K_i}{D_p}$$

Уравнение реакции в обобщенном виде аналогично (62)

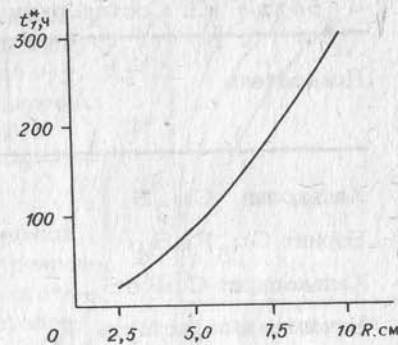


В случае параллельного химического растворения нескольких минералов кинетика процесса описывается уравнениями

$$\rho_{ТВ}^i \frac{\partial \bar{\kappa}_{ТВ}^i}{\partial \tau} = -A_i \bar{C}_p, \quad (77)$$

при интегрировании которых учитываются начальные значения  $\bar{\kappa}_{ТВ}^i$

Рис. 28. Зависимость времени выщелачивания частицы на 1/2 радиуса от ее размеров.  $\kappa = 0,01$ ;  $V = 0,2$ .



и условия насыщения ( $\bar{C}_{\Pi}^i \leq \bar{C}_{\Pi}^{i, \text{нас}}$ ) раствора

по различным компонентам.

Твердые малорастворимые продукты реакции (76)

будем для краткости называть шлаками. Поскольку приращение занимаемой ими доли пространства пропорционально скорости растворения исходных минералов, то

$$\rho_{\text{шл}}^i \frac{\partial \bar{\kappa}^i}{\partial \tau} = -\rho_{\text{ТВ}}^i \frac{\mu_{\text{шл}}^i \nu_4^i}{\mu_{\text{ТВ}}^i \nu_2^i} \cdot \frac{\partial \bar{\kappa}_{\text{ТВ}}^i}{\partial \tau},$$

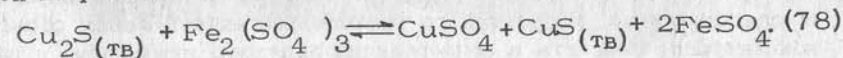
где  $\rho_{\text{шл}}^i$  и  $\mu_{\text{шл}}^i$  - плотность и молекулярная масса шлака. Наконец, переменная пористость рудной частицы учитывается уравнением

$$\bar{\kappa} = 1 - \bar{\kappa}_{\text{СК}} - \sum_i (\bar{\kappa}_{\text{ТВ}}^i + \bar{\kappa}_{\text{шл}}^i),$$

где  $\bar{\kappa}_{\text{СК}}$  - доля объема рудной частицы, занимаемая условно нерастворимым силикатным цементом.

Численные эксперименты на ЭВМ по этому варианту модели, в отличие от предыдущего случая, проводились применительно к выщелачиванию сульфидных медных руд кислым раствором сульфата трехвалентного железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Кинетические константы заимствованы из работы /Орлов, 1971/.

Процесс выщелачивания, осложненный образованием промежуточного твердого продукта - шлака, можно рассмотреть на примере мономинеральной сульфидной руды, содержащей полезный компонент в виде одного минерала - халькозина, который /Орлов, 1971/ растворяется по реакции



Абстрагировавшись от следующей стадии процесса - растворения ковеллина ( $\text{CuS}$ ), можно  $\text{CuS}$  условно отнести к шлакам.

Расчет динамики реакции (78) проведен при следующих исходных данных: содержание  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в растворе 0,1 %; объемное содержание халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) в руде  $\bar{\kappa}_{\text{ТВ}}^1 = 10^{-2}$ ; коэффициент



Таблица 13. Состав руды

Показатель	Объемная доля, %	Константа скорости реакции, м/ч
Халькозин $Cu_2S$	2,0	$5,8 \cdot 10^{-3}$
Борнит $Cu_5FeS_4$	1,0	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Халькопирит $CuFeS_2$	0,5	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Начальная пористость $\bar{\kappa}_0$	5,0	—

диффузии реагента  $D_p = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/ч; средний радиус рудных частиц  $R = 5 \cdot 10^{-3}$  м; безразмерный коэффициент  $Bi = 50$ ; исходная пористость частицы  $\bar{\kappa}_0 = 0,05$ . Расчеты показали, что при достижении  $A$  некоторой величины ( $A \geq 0,2$ ) время полного выщелачивания  $T^v$  слабо зависит от параметров, определяющих скорость растворения.

Для полиминеральной руды (табл. 13) при условии параллельного протекания реакции растворения зависимость степени выщелачивания рудной частицы от времени выражается кривыми вида (рис. 29).

Значительного упрощения модели можно достичь, рассматривая рудную частицу как источник полезного компонента и тепла (в случае экзотермического характера реакции) и поглотитель (отрицательный источник) реагента.

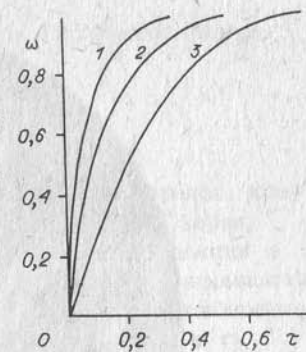
Если скорость расхода реагента в реакции выщелачивания выше скорости диффузии реагента через выщелоченный слой, то реакция идет не в объеме частицы, а только в относительно тонком реакционном слое. Эксперименты с удоканскими рудами свидетельствуют о том, что сравнительно тонкий реакционный слой имеет место при выщелачивании не только такого легкорастворимого минерала, как малахит (рис. 30), но и сульфидной руды (рис. 31).

В этом случае скорость движения реакционной границы определяется скоростью диффузии реагента. Тогда в установившемся режиме концентрация реагента на реакционной поверхности постоянна (при условии равномерного распределения растворимых минералов и, следовательно, равномерного расхода реагента). Таким образом, концентрация реагента в зоне реакции заведомо ниже, чем в потоке, омывающем данную частицу. Если в руде имеется растворимый нерудный минерал и скорость его растворения  $W_n$  (как в случае кальцита) значительно выше скорости растворения  $W_r$  рудных минералов (сульфидов), то возможны два варианта:

- 1)  $W_n > W_r > W_{диф}$ ;
- 2)  $W_n > W_{диф} > W_r$ .

Рис. 29. Зависимость степени выщелачивания полиминеральной рудной частицы от времени.

Кривые 1–3 построены для различных начальных условий /Игнатов, 1986/.



В первом случае скорость процесса определяется скоростью диффузии реагента, во втором будет иметь место отставание выщелачивания рудных минералов от продвижения реакционной границы (ее передового фронта), т. е. выщелачивание рудных минералов будет происходить в объеме частицы, величина которого будет определяться размерами рудных вкраплений и скоростью их выщелачивания. В последнем случае на кривой  $S_p = f(r)$  должен быть перегиб на границе объема реакции с рудными минералами ( $\xi + \Delta\xi$ ).

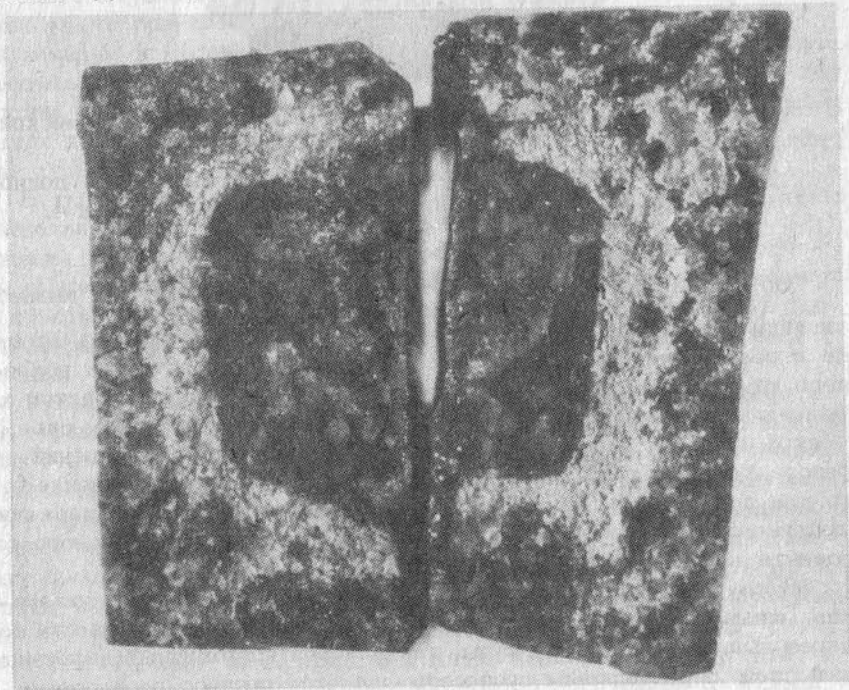


Рис. 30. Частично выщелоченная таблетка окисленной удоканской руды (срез).

Темное в середине — невыщелоченная руда, светлая полоса — бурые гидроксиды железа, внешняя зона — полностью выщелоченная руда серого цвета. х 3.

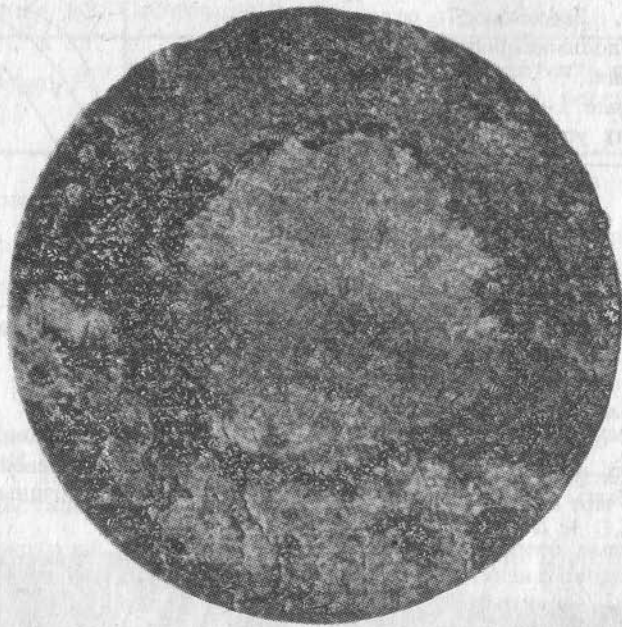


Рис. 31. Частично выщелоченная таблетка сульфидной удоканской руды (аншлиф).

Светлое в центре – невыщелоченная руда, внешняя зона полностью лишена сульфидов. Бурой промежуточной полосы нет. х 4.

Во всех случаях, кроме  $W_p < W_{диф}$ , кинетика реакции выщелачивания рудных минералов не влияет на суммарную скорость процесса и реакционная зона может рассматриваться как источник полезного компонента и поглотитель реагента. Тогда задача сводится к решению уравнений тепло- и массопереноса в выщелоченном слое, в тонком слое – границе раздела твердое – жидкость и уравнений переноса тепла и массы в потоке. В этом случае имеют значение только два параметра руды: ее кислотоемкость и суммарное содержание полезного компонента. Конкретные формы нахождения полезного компонента в руде значения не имеют.

В случае, когда скорости реакций растворения рудных минералов меньше скорости диффузии реагента и полезного компонента как через выщелоченный слой руды, так и через пограничный диффузионный слой, определяющим процессом является процесс растворения рудных минералов. В этом случае при условии, что  $W_n > W_p$ , растворение рудных минералов будет происходить в некоторой области, причем "шлейф" непрореагировавших минералов за фронтом раствора будет обратно пропорционален скорости их растворения. Поступ-

ление в раствор полезного компонента и тепла (при экзотермических реакциях) будет определяться

$$\sum_i W_{p,i} \cdot S_i$$

т. е. скорость процесса зависит от состава рудных минералов, концентрации каждого из них, размеров зерен и поверхности зерен, доступной для выщелачивающего реагента. Прохождение реакции в объеме сильно усложняет задачу, так как в уравнения, описывающие растворение рудных минералов, нужно ввести переменную концентрацию реагента и полезного компонента в зависимости от  $t$  и  $r$ .

Специфика криогенной системы. При отрицательной температуре механизм выщелачивания осложняется спецификой криогенной системы. Во-первых, отсутствует фильтрация раствора через укладку в том смысле, как это понималось в разработанной модели, т. е. равномерное омывание укладки раствором,двигающимся с постоянной или, в общем случае, определяемой скоростью. В криогенной системе условия будут приближаться к стационарным, но будет иметь место гравитационная миграция растворов по образованным ими каналам в массиве руды. Таким путем продукты реакций будут выводиться из зоны выщелачивания и скапливаться в нижней части массива как в виде концентрированного раствора, так и в виде выпавших из него минералов, например (в случае серноокислых растворов) сульфатов.

В укладке крупнокусовой руды в макропористом пространстве вследствие малой удельной поверхности руды основной вклад в понижение температуры замерзания раствора будет вносить криогенное концентрирование. Напротив, в мелкопористом пространстве внутри кусков руды, которые в некотором смысле можно уподобить тонкодисперсным породам, главную роль будут играть поверхностные явления.

Принципиально механизм выщелачивания отдельного куска руды при отрицательной температуре не будет отличаться от положенного нами /Игнатов, Птицын, 1985/ в основу описанной математической модели. Дополнительный осложняющий фактор – лишь более интенсивная декрепитация руды при замерзании, что, естественно, ускорит процесс выщелачивания. Уравнения (65), (66), описывающие динамику процессов, протекающих внутри куска руды, могут быть использованы и для случая отрицательных температур, но только при условии, что размеры пор не превышают некоторый критический.

Согласно известным представлениям, концентрация реагента в выщелоченном слое куска руды уменьшается с глубиной по кривой, близкой к гиперболы /Зеликман и др., 1983/. Соответственно вблизи фронта реакции, где концентрация реагента недостаточна для сохранения объемной фазы раствора в незамерзающем состоянии, в действие вступает капиллярный механизм понижения температуры замерзания. Зависимость температуры замерзания вещества от радиуса капилляра, в котором оно сорбировано, изучалась Б.Р. Пури



с соавторами /Puri et al., 1954; Puri, Singh, 1957/, которые показали, что понижение температуры замерзания при заданном радиусе пор (капилляров) одинаково для адсорбентов различного химического состава. Эта величина может быть рассчитана по формуле /Бакаев и др., 1959/

$$\Delta T = \frac{RT}{\Delta H} \varphi(r),$$

где  $\Delta T = T - T_0$ ;  $T_0$  - нормальная температура плавления вещества;  $T$  - температура его плавления в капилляре;  $\Delta H$  - теплота плавления;  $\varphi(r)$  - функция радиуса капилляра. По экспериментальным данным этих авторов для воды  $\varphi(r)$  близка к  $1/r$ . Таким образом, в порах радиуса меньше некоего критического  $r^*$  раствор будет сохраняться в незамерзающем состоянии независимо от его концентрации, а в порах большего радиуса при понижении концентрации реагента часть раствора перейдет в лед, что повлечет за собой локальное увеличение давления и приведет к растрескиванию куска руды. Еще более интенсивным растрескивание будет при колебаниях температуры. Механизм растрескивания руды является сильным рычагом интенсификации процесса выщелачивания при отрицательной температуре по сравнению с выщелачиванием при положительной. В результате этого в наших экспериментах по выщелачиванию медных руд растворами серной кислоты при  $-8$  и  $-18$  °C исходно плотные куски руды рассыпались в песок, а скорость извлечения меди в раствор была выше, чем в параллельных опытах при комнатной температуре.

По мнению В.А. Бакаева /1963/, пользуясь формулами

$$\ln \left( \frac{P}{P_s} \right)_{T_0} = \frac{2 \sigma M}{\rho R T_0 r}$$

и

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \sigma M}{\rho r \Delta H},$$

где  $P/P_s$  - относительная упругость пара при температуре замерзания нормальной жидкости;  $\sigma$  - поверхность натяжения жидкости;  $M$  - молекулярная масса;  $\rho$  - плотность;  $R$  - газовая постоянная;  $2/r$  - кривизна сферического мениска;  $\Delta T = T - T_0$ ;  $\Delta H$  - скры-

тая теплота плавления 1 моля исследуемого вещества, можно предсказать фазовый состав адсорбированного вещества, если известны характеристики адсорбента (структурная кривая и поверхность), а зная величину мономолекулярного слоя, оценить общее количество незамерзающей жидкости. Представляется, что этот метод может быть использован для практических расчетов в геотехнологии хотя бы для грубых оценок.

Во внешней зоне - макропористом пространстве укладки рудных частиц кроме уже упомянутого отсутствия потока раствора - отрицательные температуры накладывают и другие ограничения. Механизм криогенного концентрирования растворов поддерживает однозначную зависимость концентрации реагента (и других электролитов) от температуры. Высокие концентрации электролитов в этих условиях могут приводить к выпадению различных солей, что с точки зрения геотехнологии имеет большое значение, так как будет влиять на технологический регламент. Большое значение приобретают и колебания температуры, поскольку с ними связано как изменение объема жидкой фазы раствора, так и усиление декрепитации руды.

Характер распределения растворенного в воде электролита между различными фазами (связанной, ориентированной и свободной) вызывает вопрос о механизме выщелачивания в дисперсной среде. Действительно, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии минеральной поверхности с водным раствором происходит отжимание электролита от поверхности. Следовательно, можно предположить, что разрушение кристаллической решетки минералов происходит не в результате реакции с электролитом, а за счет взаимодействия с пленочной водой. При отрицательной температуре этот процесс усиливается /Основы геокриологии, 1959/ вследствие 1) возрастания степени сгущения поверхностной энергии с понижением температуры, 2) возрастания концентрации водородных ионов в граничной фазе, 3) давления, возникающего в результате кристаллизации воды, возрастающего с понижением температуры.

### 7.3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рассмотрим использование математического планирования экспериментов на примере опытов по выщелачиванию меди из бедных смешанных удоканских руд щелочными растворами /Панцуркина и др., 1984/. План экспериментов строился в семифакторном пространстве  $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_6)$ , где  $Y$  - степень извлечения меди из руды;  $X_1, X_2, X_3, X_4$  - концентрации  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  соответственно;  $X_5$  - размер частиц (средний по каждому классу);  $X_6$  - длительность опыта. В качестве модели искомой зависимости выбрано 20-параметрическое уравнение - неполный полином шестой степени:

$$Y = A_1 + A_2 X_1 + A_3 X_2 + A_4 X_3 + A_5 X_4 + A_6 X_5 + A_7 X_6 + A_8 X_1^2 + A_9 X_2^2 + A_{10} X_3^2 + A_{11} X_4^2 + A_{12} X_5^2 + A_{13} X_6^2 + A_{14} X_1^3 + A_{15} X_2^3 + A_{16} X_3^3 + A_{17} X_4^3 + A_{18} X_5^3 + A_{19} X_6^3 + A_{20} X_1 X_2 X_3 X_4 X_5 X_6.$$

В соответствии с моделью организован D-оптимальный план, учитывающий наличие случайной и систематической ошибок /Наумов, 1982/, который включал 65 точек экспериментирования. В каждой точке плана ставилось два дублирующих друг друга опыта. Обработка полученных экспериментальных данных в соответствии с D-оптимальным планом проводилась с помощью взвешенного метода наименьших квадратов, т. е. вектор оценок параметров модели был найден по формуле /Наумов, 1982/

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \hat{A}_1 \\ \vdots \\ \hat{A}_{20} \end{pmatrix} = M_1(\xi) M^{-1}(\xi) Y,$$

где

$$M(\xi) = \sum_{i=1}^{65} \lambda(X_i) \varphi(X_i) \varphi^T(X_i);$$

$$Y = \sum_{i=1}^{65} \lambda(X_i) \varphi(X_i) \bar{Y}(X_i); \quad M_1(\xi) - \text{матрица, зависящая от}$$

матрицы моментов;  $\lambda(X_i) = \sigma^{-2}(X_i) \xi_i$ ;  $\sigma^{-2}(X_i)$  - величина, обратная оценке дисперсии в точке экспериментирования  $X_i$ ;  $i = 1, 2, \dots, 65$ ;  $\xi_i$  - вес точки спектра плана  $X_i$ ;  $\varphi(X_i)$  - вектор-столбец базисных функций модели регрессии, вычисленный в точке  $X_i$ ;  $\bar{Y}(X_i)$  - вектор усредненных значений результатов экспериментов в точке  $X_i$ ;  $M^{-1}(\xi)$  - обратная матрица для матрицы  $M(\xi)$ ; T - знак транспонирования. Такой метод нахождения оценок параметров регрессионных моделей ориентирован на случай неоднородных дисперсий в различных точках спектра плана  $\xi$ , что соответствует рассматриваемому случаю.

В итоге обработки на ЭВМ результатов экспериментов определены оценки параметров уравнения регрессии и построены различные трехмерные сечения поверхности  $Y = \hat{f}(X_1, X_2, \dots, X_6)$  /Панкуркина и др., 1984/. В результате установлено, что в рассмотренном диапазоне значений факторов увеличение концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  приводит к увеличению степени извлечения меди из руды, увеличение размеров частиц руды - к уменьшению, добавление небольших количеств  $\text{NH}_4\text{OH}$  практически влияния не оказывает, а в направлении координаты  $C_{\text{NaOH}}$  имеет место

максимум, положение которого определяется уравнением

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = \hat{A}_2 + \hat{A}_{20} X_2 X_3 X_4 X_5 X_6 + 2\hat{A}_8 X_1 + 3\hat{A}_{14} X_1^2 = 0.$$

Проверочные эксперименты показали, что максимум на кривой  $Y = \varphi(C_{\text{NaOH}})$  имеет место для натрий-карбонатных растворов, но отсутствует для аммиачно-карбонатных.

Полученные данные позволяют сузить диапазоны условий при планировании крупномасштабных технологических экспериментов.

#### 7.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУД

Экспериментальное изучение процесса выщелачивания руд при положительных и отрицательных температурах проводилось нами главным образом на примере медных руд Удоканского месторождения, а также "искусственных" руд с заданным составом и пористостью. Кроме этого, проведены серии поисковых экспериментов по выщелачиванию серебряных руд Дукацкого месторождения, медно-полиметаллических руд месторождений Рудного Алтая, бедных медистых руд Талнахского месторождения и руд Акташского ртутного месторождения. Основной задачей экспериментов было изучение динамики перехода полезных компонентов в раствор и продвижения границы выщелачивания внутри рудных кусков.

Выщелачивание медных руд\*. В экспериментах использовались удоканские руды трех типов: богатые окисленные, богатые сульфидные и бедные смешанные. В пробы богатых руд специально отбирались штUFFы, обогащенные наиболее распространенными на Удокане минералами: халькозином и борнитом - сульфидные, малахитом - окисленные. Эти пробы в технологическом плане не являлись представительными. Проба бедной смешанной руды - часть большой технологической пробы, переданной на исследование в Красноярский отдел Института горного дела СО АН СССР. Содержание меди в ней 0,7%. Таблетки искусственной руды готовились прессованием в стальных пресс-формах. В качестве инертной матрицы использовались чистый кварц и порошок фторопласта, в качестве медьсодержащей фазы - основной карбонат меди, реактив марки ХЧ. В ряде случаев в состав таблеток включался второй растворимый минерал - кальцит.

Во всех случаях как с природной, так и с искусственной рудой отмечалась четкая граница фронта выщелачивания (см. рис. 30), свидетельствующая о том, что процесс выщелачивания идет в диффузионном режиме. Особенно отчетливо движение границы выщелачивания можно наблюдать на окисленных медных рудах. В этом слу-

\* Экспериментальные исследования выполнены кандидатом геолого-минералогических наук Е.И. Сысоевой под руководством автора.



чае рудная частица имеет трехзонную структуру: 1) внутренняя неизменная зеленая зона, 2) бурая переходная зона и 3) внешняя полностью выщелоченная серая зона.

При выщелачивании сульфидной руды переходной бурой зоны не образуется, а граница выщелачивания извилистой конфигурации (см. рис. 31).

Определение скорости движения границы выщелачивания проводилось на таблетках природной и искусственной руды. Плоские поверхности таблеток для изоляции от раствора покрывались синтетическим клеем. Таким образом, растворению подвергались только цилиндрические поверхности и раствор проникал внутрь таблетки по радиусу, т.е. условия опытов приближались к условиям, принятым в математической модели. Вследствие того, что для определения положения границы выщелачивания таблетку необходимо разрезать, приходилось одновременно выщелачивать несколько таблеток, вынимая их из раствора через разные промежутки времени. При этом неравномерность таблеток, естественно, увеличивала ошибку эксперимента. Скорость выщелачивания в таблетке сливной окисленной медной руды 5%-м раствором  $H_2SO_4$  при комнатной температуре примерно через 12 ч стабилизируется и становится равной 2,15 мм/сут (рис. 32). Скорость продвижения границы выщелачивания при отрицательных температурах не определялась, однако имеющиеся экспериментальные данные позволяют утверждать, что для окисленных руд она не ниже, чем при комнатной температуре. Для плотной сульфидной медной руды средняя скорость продвижения границы выщелачивания примерно на порядок ниже, чем для окисленной ( $\sim 0,2$  мм/сут).

При обогащении удоканских руд по традиционной (флотационной) схеме наибольшие потери меди в хвосты происходят за счет окисленных минералов. Поэтому основное внимание в наших экспериментах уделено окисленным рудам.

При выщелачивании богатой окисленной удоканской руды в динамическом режиме в стеклянном перколяторе (рис. 33) зависимость концентрации меди в растворе и скорости выщелачивания от времени имеют сложный характер (рис. 34) как при постоянной, так и при переменной скорости течения раствора. При постоянной скорости фильтрации жидкости скорость выщелачивания со временем, естественно, падает. Небольшой максимум на этой части кривой, видимо, связан с неоднородностью рудных кусков. Второй максимум на кривой  $C_{Cu} = f(\tau)$  (концентрация меди возросла в 2 раза) следует связывать с почти трехкратным уменьшением скорости фильтрации. При возрастании скорости фильтрации скорость выщелачивания также повышается, а концентрация меди в растворе падает. Низкие значения концентрации меди и скорости выщелачивания в заключительную фазу процесса определяются истощением руды. Практически полное выщелачивание окисленной удоканской руды с размерами кусков до 1,5–2 см 5%-м раствором  $H_2SO_4$  происходит примерно за 5 ч, однако при этом тратится много раствора.

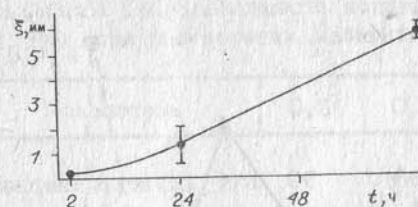


Рис. 32. Динамика границы выщелачивания таблетки богатой окисленной удоканской руды 5%-м раствором  $H_2SO_4$  при  $20^\circ C$ .

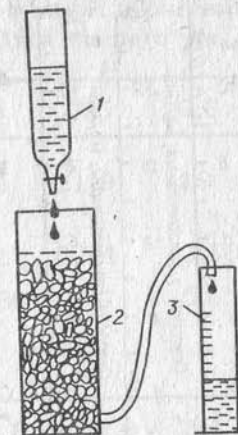


Рис. 33. Схема выщелачивания руды в стеклянном перколяторе. 1 - сосуд с раствором реагента; 2 - стеклянный перколятор с рудой; 3 - мерный цилиндр.

В статическом режиме тот же эффект может быть достигнут небольшой порцией раствора, но за более значительный промежуток времени. Даже через 2 сут кривые, отражающие динамику выщелачивания меди из таблеток богатой окисленной медной руды при комнатной температуре (объем раствора 100 мл), не выполаживаются (рис. 35). Следует обратить внимание на характерный изгиб кривых в начальный период выщелачивания, отмечавшийся нами и в других опытах.

В окисленной удоканской руде, использованной в экспериментах, медь находилась преимущественно в виде малахита. Предельные концентрации меди в растворе в зависимости от pH, полученные при растворении чистого малахита (использовался реактив - основной карбонат меди марки ХЧ) при интенсивном перемешивании при комнатной температуре, приведены в табл. 14.

Скорость выщелачивания как природной, так и искусственной руды (рис. 36, табл. 15) максимальна в первые 10 мин, а затем с течением времени меняется пульсационно. Причины такого характера зависимости скорости выщелачивания от времени пока не установлены, но сам факт не вызывает сомнений, поскольку отмечался неоднократно в различных опытах. Следует обратить внимание, что охарактеризованы лишь первые 6–7 ч процесса выщелачивания, в течение которых кинетические данные, как правило, имели наибольший разброс.

Эксперименты по выщелачиванию медных руд при отрицательной температуре показали, что интенсивность процесса в этих условиях не ниже, а часто ощутимо выше, чем при комнатной температуре. Полученные в результате экспериментов сернокислые растворы (после оттаивания) имели достаточно высокую концентрацию (табл. 16) для прямого извлечения из них меди электролизом.

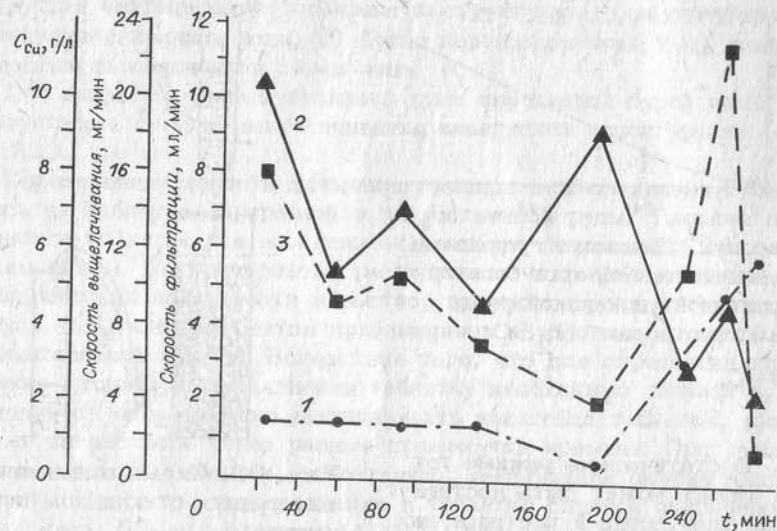


Рис. 34. Динамика выщелачивания богатой окисленной удоканской руды в стеклянном перколяторе при 20 °С 5%-м раствором  $H_2SO_4$ .

1 - скорость фильтрации раствора; 2 - концентрация меди в растворе; 3 - скорость выщелачивания меди.

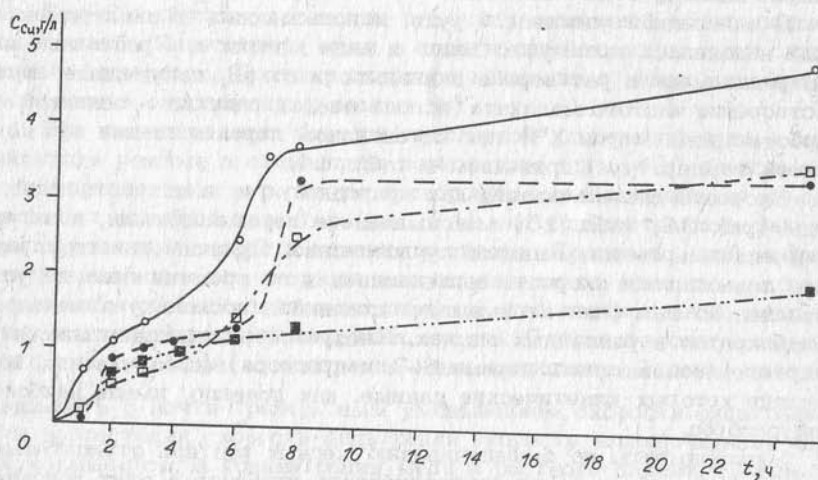


Рис. 35. Динамика выщелачивания таблеток (диаметр 15 мм) богатой окисленной удоканской руды 5%-м раствором  $H_2SO_4$  при 20 °С.

Различными значками показаны результаты параллельных опытов.

Таблица 14. Зависимость концентрации меди от pH в растворе  $H_2SO_4$  при растворении малахита при комнатной температуре

Показатель	0,2	0,45	0,6	0,75	0,8
Концентрация $Cu$ , г/л	90	66	51,8	21,9	19
Концентрация $Cu$ , моль/л	1,42	1,04	0,82	0,34	0,30
$lgC_{Cu}$	+0,15	+0,017	-0,086	-0,47	-0,52

Окончание табл. 14

Показатель	0,95	1,0	1,05	1,3	2,0	3,1
Концентрация $Cu$ , г/л	16	9,05	7,75	3,82	1,5	0,6
Концентрация $Cu$ , моль/л	0,25	0,14	0,12	0,06	0,023	0,009
$lgC_{Cu}$	-0,60	-0,85	-0,92	-1,22	-1,64	-2,04

Для выщелачивания использовались растворы, которые реально могут существовать на Удоканском месторождении: дистиллированная вода, растворы серной кислоты и бикарбоната натрия. В сумме они позволили охарактеризовать извлечение меди из различных руд в достаточно широком диапазоне pH (рис. 37, а). На этот же рисунок нанесены данные по растворению чистого малахита (см. табл. 14). Видно, что концентрация меди в растворе при выщелачивании окисленной руды примерно на порядок выше, чем при выщелачивании сульфидной. Бедная смешанная руда (рис. 37, б) занимает промежуточное положение. В целом зависимость концентрации меди от pH имеет характерную для кривых растворимости U-образную форму.

Результаты анализов незамерзающих растворов и растворов после оттаивания, полученных в уже упоминавшихся (см. рис. 4) опытах по выщелачиванию окисленной удоканской руды при -18 °С, приведены в табл. 17. Эти данные, а также результаты экспериментов по растворимости сульфата меди в растворах серной кислоты при 25 °С (табл. 18) использованы при построении диаграммы  $H_2O - H_2SO_4 - CuSO_4$  (см. рис. 15). Получено хорошее совпадение наших экспериментальных данных с литературными (см. рис. 15) и с результатами термодинамических расчетов (см. рис. 23).

Таким образом, выщелачивание меди из руд различного состава



Таблица 15. Исходные данные опытов по выщелачиванию мелкой медной руды 5%-м раствором  $H_2SO_4$  при 20 °С

№ опыта	Состав руды, мас. %	Размер зерна, мм	Объемная доля, %	Исходная пористость, %	Размер цилиндрической модели, мм	Объем раствора, мл
210	Малахит-1	<0,09	0,16	66,98	d = 18	25
	Матрица-99	0,09 < x < 0,25	32,86		h = 6	
207	Малахит-1	<0,09	0,12	74,88	d = 18	
	Матрица-99	0,25 < x < 0,5	24,99		h = 16	18
208	Малахит-1	<0,09	0,13	74,90	d = 18	
	Матрица-99	0,25 < x < 0,5	25,0		h = 16	18
201	Малахит-51	<0,09	30,0	21,70	d = 11	
	Кварц-39	0,5 < x < 1,0	34,3		h = 1,75	50
	Фторопласт-10	Пудра	14,6			
202	Малахит-52,36	<0,09	30,95	27,80	d = 11	
	Кварц-38,43	0,5 < x < 1,0	27,8		h = 1,9	50
205	Малахит-12,33	<0,09	7,3		d = 11	
	Кальцит-22,14	0,25 < x < 0,5	18,7	15,90	h = 1,85	100
205	Кварц-55,11	0,5 < x < 1,0	46,6			
	Фторопласт-10,42	Пудра	11,4			
206	Малахит-13,22	<0,09	7,44		d = 11	
	Кальцит-21,67	0,25 < x < 0,5	17,37	19,50	h = 2,0	100
206	Кварц-54,02	0,5 < x < 1,0	43,15			
	Фторопласт-11,09	Пудра	12,61			

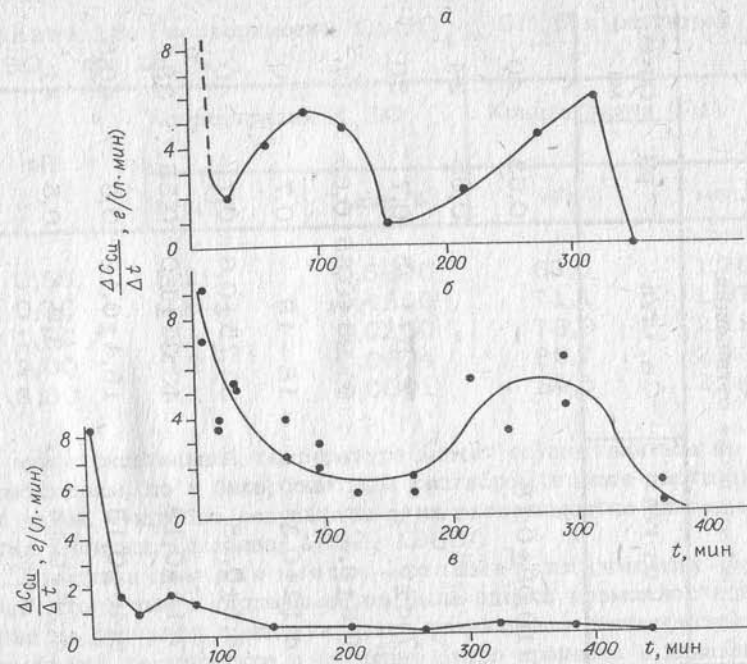


Рис. 36. Зависимость скорости выщелачивания таблеток окисленной удоканской руды (а) и искусственной медной руды (б - табл. 15, опыт 201; в - табл. 15, опыт 205) от времени.

Таблица 16. Результаты опытов по выщелачиванию удоканской руды 3,5%-м раствором  $H_2SO_4$  при -18 °С. Длительность опытов 2,5 мес

Руда	Размер зерна, мм	Объем раствора, мл	Концентрация $Cu$ , г/л	pH
Богатая сульфидная, г:				
10,000	-0,1	50	5,94	0,8
20,062	-0,1	50	7,7	0,9
	+3 ÷ -10	100	1,892	0,6
Богатая окисленная, 20,086 г				
	+3 ÷ -10	100	21,5	2,2
Бедная окисленная, 19,975 г				
	+3 ÷ -10	100	15,68	0,9

Таблица 17. Результаты опытов по выщелачиванию окисленной удоканской руды (проба ТУ-4, фракции 3-7 мм) 5%-м раствором  $H_2SO_4$  при  $-18^\circ C$

№ опыта	Незамерзающая жидкость				Раствор после оттаивания			
	Cu, г/л	Са, мг/л	pH	Объем, мл	Cu, г/л	Са, мг/л	pH	Объем, мл
156	$20,6 \pm 0,44$	$44 \pm 1,22$	0,05	2,4	$10,08 \pm 0,18$	-	0,63	40
157	$21,08 \pm 0,36$	$32,5 \pm 1,2$	0,40	4,0	-	-	0,65	34
158	$22,25 \pm 0,45$	$32,5 \pm 1,2$	0,35	4,6	$7,8 \pm 0,18$	$22,5 \pm 1,25$	0,7	36
159	$21,08 \pm 0,4$	$44 \pm 1,22$	0,40	2,5	$9,6 \pm 0,4$	$31,25 \pm 0,65$	0,65	37
160	$25 \pm 0,37$	$12,7 \pm 0,14$	0,25	3,9	$4,12 \pm 0,3$	18 - 19	0,7	40
162	$10,66 \pm 0,67$	$31,0 \pm 0,27$	0,25	0,7	$8,7 \pm 0,18$	$33,75 \pm 0,6$	0,7	40
163	$11,8 \pm 0,23$	$26,25 \pm 0,6$	0,35	2,3	$7,12 \pm 0,18$	$13,25 \pm 1,0$	0,55	38
164	$10,68 \pm 0,36$	$33,75 \pm 0,6$	0,30	4,2	$5,46 \pm 0,15$	$16,4 \pm 0,12$	0,6	40,5
	$11,06 \pm 0,36$	-	0,30	3,6	$4,28 \pm 0,14$	3,9	0,5	41

Таблица 18. Растворимость  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в растворах  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C$

pH	Концентрация $H_2SO_4$		Концентрация Cu	
	вес. %	моп. %	г/л	моп. %
0,55	3,2	0,5900	63,5	1,70
0,70	2,6	0,4800	71,1	1,97
1,00	1,1	0,0200	78,9	2,19
2,00	0,2	0,0004	80,7	2,23
3,00	0,1	0,0001	84,5	2,34

ва при отрицательной температуре может осуществляться не только серноокислым, но и бикарбонатным раствором и даже дистиллированной водой. Подробно результаты этих экспериментов описаны в работах /Птицын, Сысоева, 1987, 1988/.

Выщелачивание медно-полиметаллических руд. Задачей этого цикла экспериментов была оценка возможности извлечения из руд меди, свинца и цинка различными растворителями при нормальной температуре и изучение этого процесса в динамике.

Выщелачиванию подвергались медно-полиметаллические руды Белоусовского и Березовского месторождений (Восточный Казах-

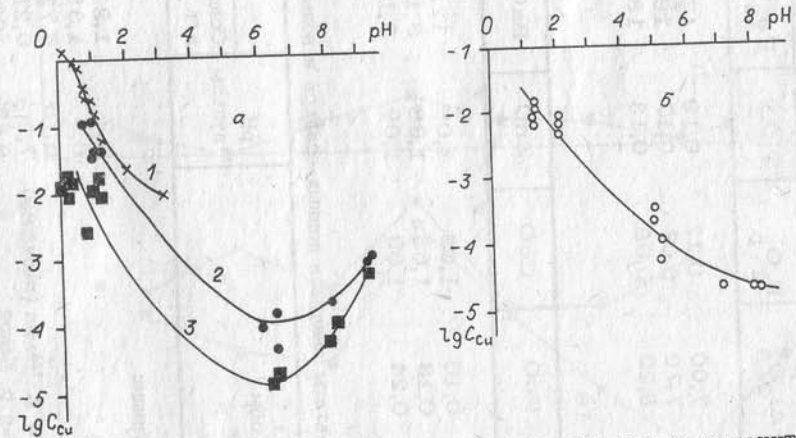


Рис. 37. Результаты выщелачивания удоканских руд и малахита  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaHCO_3$  (а) и бедной смешанной удоканской руды ( $\sim 0,7\% Cu$ )  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$  (б) при  $-18^\circ C$ .

1 - малахит; 2 - богатая окисленная руда; 3 - богатая сульфидная руда.



Таблица 19. Результаты химических анализов проб Белоусовского (Бл-1) и Березовского (Бр-1 и Бр-2) месторождений, %

№ пробы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	MnO	H <sub>2</sub> O	п/п
Бл-1	40,80	7,00	0,12	0,19	17,10	0,96	2,20	0,57	0,05	0,12	14,44
Бр-1	44,60	7,70	0,07	0,17	19,40	1,09	3,26	0,53	0,08	1,28	14,90
Бр-2	35,30	8,20	0,08	0,13	18,70	3,49	2,36	0,70	0,05	1,86	18,96

Окончание табл. 19

№ пробы	CuO	PbO	CoO	ZnO	BaO	Σ
Бл-1	0,15	0,10	1,09	1,09	12,66	98,60
Бр-1	0,44	0,13	1,68	1,68	3,16	99,60
Бр-2	0,51	0,24	1,09	1,09	5,12	98,37

Таблица 20. Результаты анализов донных осадков и воды из них.

Адрес пробы	рН путьлы	Hg		Cd	Cu		Zn	
		Осадок, г/т	Вода, мкг/л		Осадок, %	Вода, мкг/л	Осадок, %	Вода, мкг/л
Чемальское водохранилище: песчаная	6,3	1,21	-	1,1	0,0067	47	0,0053	40
	6,5	1,38	6,4	0,9	-	11,5	-	57
	6,75	6,72	9,8	1,7	-	13,3	-	81
Р. Катунь, выше устья р. Чемал (песчаная)	7,2	0,27	0,06	1,5	0,006	13	0,0058	58
	9,45	1000,00	12,05	1,2	0,006	3	0,0053	69

Примечание. Аналитики Л.В. Гушина, Н.В. Андросова.

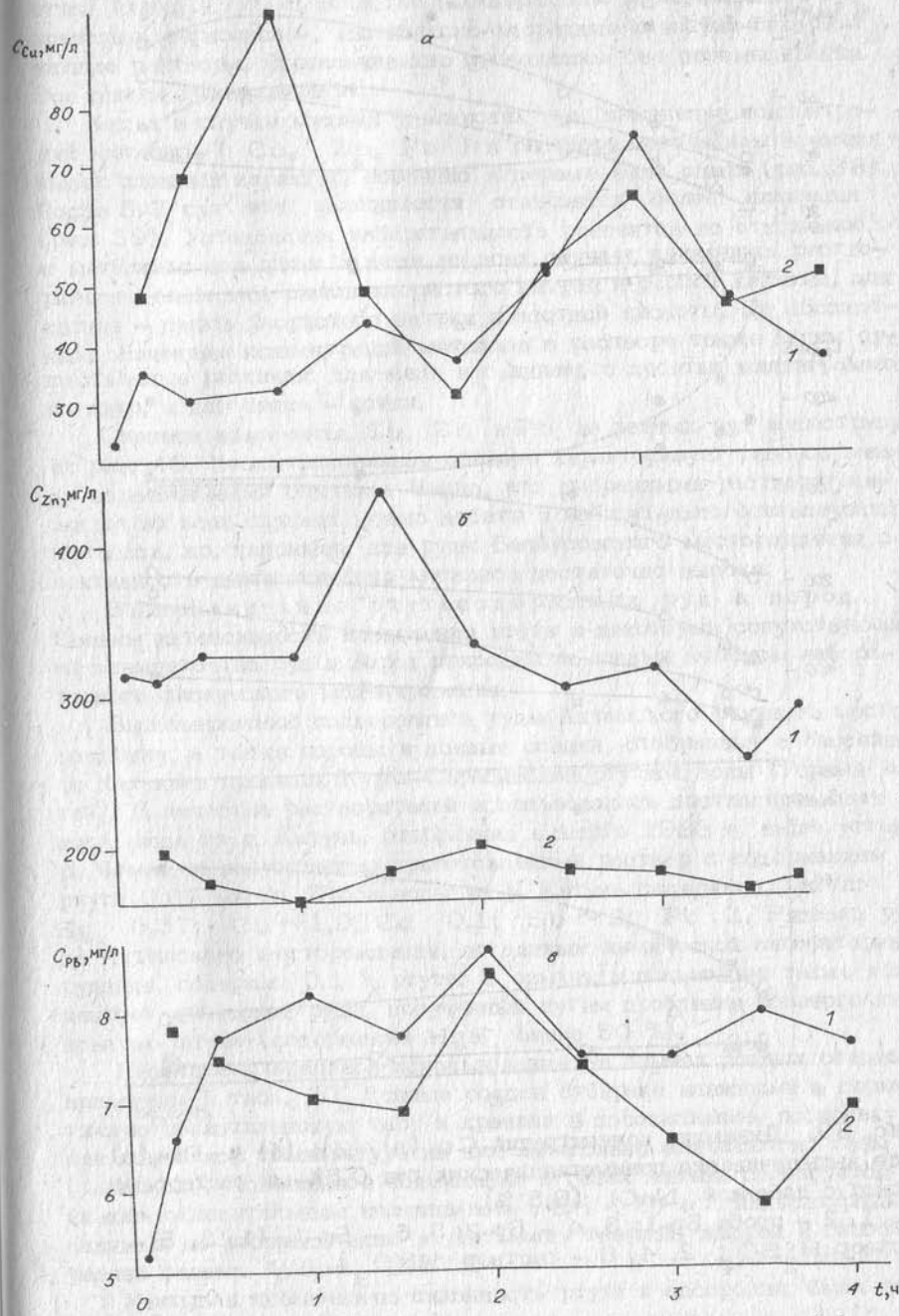


Рис. 38. Динамика концентраций Cu (а), Zn (б) и Pb (в) в ходе выщелачивания полиметаллических руд раствором 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 % NaCl при 20 °С.  
1 - проба Бр-1, 2 - Бр-2.

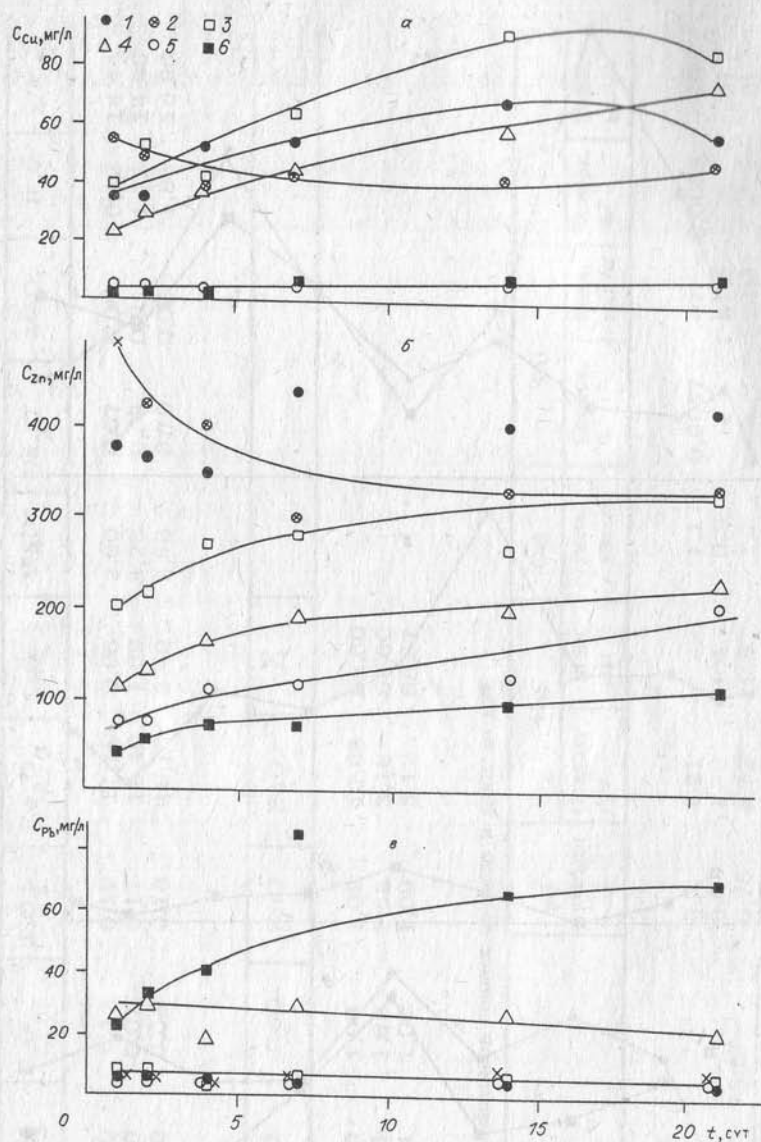


Рис. 39. Динамика концентраций Cu (а), Zn (б) и Pb (в) в ходе выщелачивания полиметаллических руд 0,5%-ми растворами кислот с добавкой NaCl (0,5 %).

1, 2 - проба Бр-1; 3, 4 - Бр-2; 5, 6 - Бл-1. (1, 3, 5 - раствор  $H_2SO_4$ ; 2, 4, 6 - раствор  $HNO_3$ ).

стан) (табл. 19)\*. В качестве растворителей использовались серноокислые, сернокисло-, азотнокисло-хлоридные и натрий-бикарбонатные растворы. Выщелачивание проводилось без перемешивания. Все опыты дублировались.

Как и в случае медных удоканских руд, изменение концентраций металлов (Cu, Zn, Pb) в растворе с течением времени имеет сложный характер, особенно в первые часы опыта (рис. 38). После 5-7 сут эти зависимости становятся более плавными (рис. 39). Установлена избирательность реагентов по отношению к металлам: для цинка и меди во всех случаях наилучшим растворителем оказалась смесь хлористого натрия и серной кислоты, для свинца - смесь хлористого натрия и азотной кислоты. По абсолютным значениям концентраций металлов в растворе также видны существенные различия: для меди и свинца это десятки миллиграммов на литр, а для цинка - сотни.

Степень извлечения Cu, Zn и Pb из разных руд иллюстрирует рис. 40. Незаштрихованная область характеризует разброс между параллельными опытами. Видно, что выбранными растворителями не во всех случаях можно добиться избирательного извлечения металлов, но, например, для руды Белоусовского месторождения селективность выщелачивания металлов достаточно высока.

Выщелачивание ртути содержащих руд и пород. Оценим интенсивность извлечения ртути и некоторых сопутствующих ей элементов из руд и пород природными водами методом лабораторного физического моделирования.

Выщелачиванию подвергались руды Акташского ртутного месторождения, а также породы и донные осадки, отобранные в бассейне р. Катунь в пределах Курае-Сарасинской ртутной зоны (Горный Алтай). В качестве растворителей использовались дистиллированная вода, вода из р. Катунь, отобранная в марте 1988 г. выше устья р. Чемал, и искусственно приготовленный раствор с содержанием ртути 0,68 мкг/л. Проба воды из р. Катунь содержала, мкг/л: Hg 0,57; Cu ~1,0; Cd 0,1; Sb ~2; Pb 1. Рядовая руда Акташского месторождения, по данным химической лаборатории рудника, содержит 0,1 % ртути. В опытах использовали также концентрат акташской руды, полученный путем дробления богатого кинноваря штуфа (содержание HgS около 50 %).

Результаты анализов использованных в опытах донных осадков приведены в табл. 20. Донные осадки отбирали влажными в герметичную полиэтиленовую тару и хранили в холодильнике, поскольку при комнатной температуре из них интенсивно выделяются газы (табл. 21). Повышенное содержание в газах метана согласуется с низким окислительным потенциалом ( $Eh < 0$ ) и с литературными данными по распределению ртути между твердой, жидкой и газообразной фазами [Wood, 1987].

Учитывая повышенную склонность ртути к адсорбции, были по-

\* Эксперименты проведены Н.В. Максимовой под руководством автора.



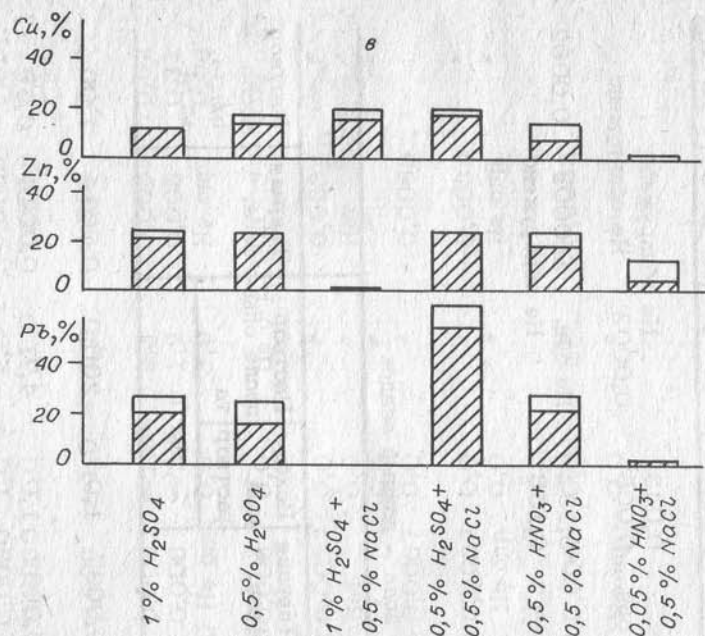
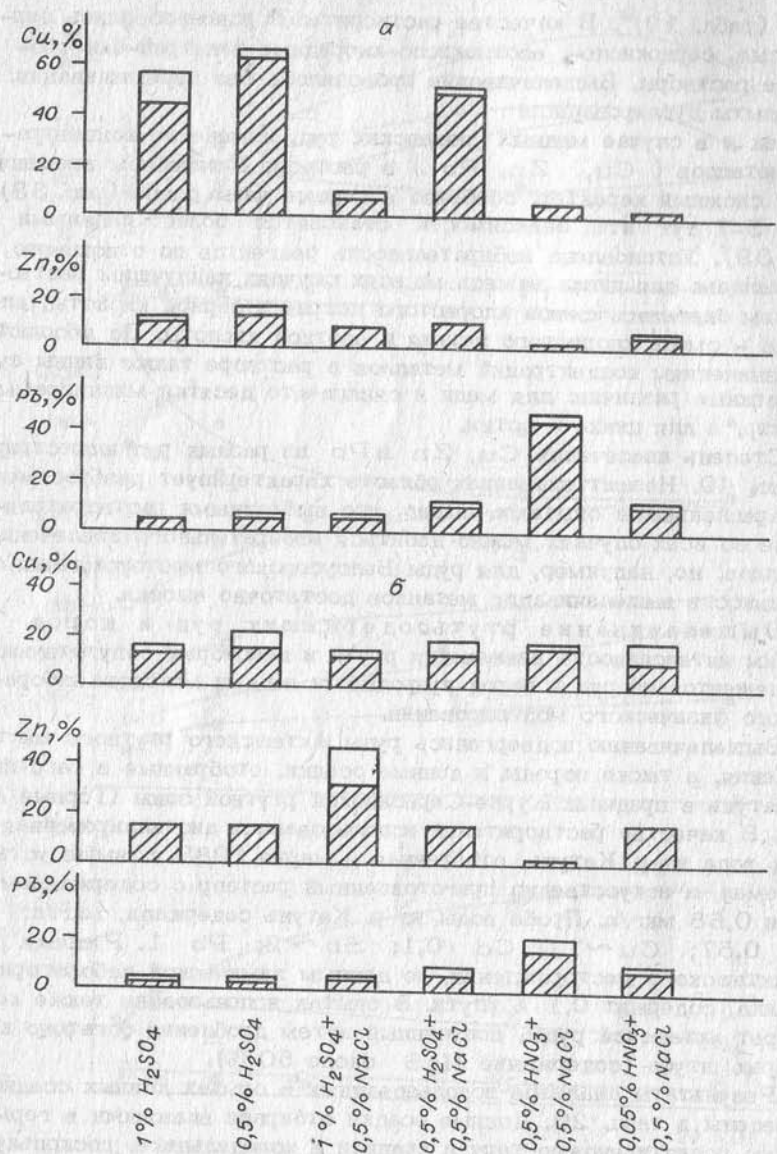


Рис. 40. Степень извлечения Cu, Zn и Pb из руды Бл-1 (а), Бр-1 (б) и Бр-2 (в) различными растворителями.

можно, так как в опытах значительно варьировались исходный состав и условия.

Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 22. Анализы выполнены методом атомной адсорбции.

Природное равновесие донных осадков с поровыми растворами характеризуется восстановительными условиями:  $Eh = -80$  мВ для песчаных и  $-90$  мВ для глинистых разностей и близонейтральными значениями pH:  $6,5 \div 6,75$ . При взмучивании (перемешивании) донных осадков поверхностными водами происходит быстрое (в течение десятков минут) изменение  $Eh$  и pH до значений:  $Eh = 260 \div 275$  мВ,  $pH = 8 \div 8,5$  (рис. 41).

В том случае, когда донные осадки не содержат ртути в виде самостоятельных минералов, распределение ртути между твердой и жидкой фазами определяется сорбционной способностью осадка. Именно она обуславливает те сравнительно низкие концентрации ртути в поверхностных водах, которые реально фиксируются при опробовании. Концентрация ртути в воде в равновесии с металлической ртутью при  $25^\circ C$  ощутимо выше ( $\sim 60$  мкг/л) / Glew, Hames, 1971/. Растворимость же киновари в дистиллированной воде в десятки тысяч раз выше значений, обычно фиксируемых в природных водах: в наших экспериментах с богатыми киноварью рудами при

ставлены специальные опыты для оценки количества ртути, способной сорбироваться стенками реакционного сосуда. За 2 мес концентрация ртути в растворе, помещенном в коническую колбу на 500 мл в количестве 200 мл, упала с 0,68 до 0,3 мкг/л. Следовательно, полученные в результате экспериментов по выщелачиванию концентрации ртути в растворе занижены. Однако ввести соответствующие поправки на основании имеющихся данных не представляется воз-

Таблица 21. Результаты анализов газовой фазы над влажными осадками, %

Адрес пробы	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Р. Кагунь, выше устья р. Чемал	20,06	79,93	Сл.	0,043	Не обнаружено		
Р. Чибитка, ниже устья р. Белой	18,78	81,21	Не обн.	0,005	0,0002 Не обнаружено		
Чемальское водохранилище: песчаная глинистая	18,68	77,93	4,0	0,132	Не обн. 0,0002 0,0002		
		Не определяли		0,156	Не обнаружено		

Примечание. Аналитики Н.Ю. Осоргин, В.Ф. Шугуров.

Таблица 22. Условия и результаты экспериментов в системе вода - донный осадок

№ опыта	Длительность опыта, сут	Режим опыта	Hg (общ.)			Cu		Zn		
			Твердая фаза, г/г	Исходный раствор	Раствор после опыта	Твердая фаза, %	Исходный раствор	Раствор после опыта	Твердая фаза, %	Раствор после опыта, мг/л
88/2	38	Периодическое перемешивание	1,84	0,57	0,07	0,0037	1,0	200,0	0,0034	1,00
88/3	38	Смачивание - сушка	1,84	0,57	0,35	0,0037	1,0	4,7	0,0034	0,69
88/6	40	Периодическое перемешивание	1,21	0,57	0,13	0,0067	1,0	3,5	0,0053	1,20

88/7	39	То же	2,15	0,57	0,03	0,0200	1,0	1700,0	0,0065	1,60
88/8	39	"	0,27	0,57	0,02	0,0060	1,0	2,0	0,0058	0,22
88/9	36	"	1000,00	0,57	18,50	0,0060	1,0	2,6	0,0053	0,68
88/11	26	Смачивание - сушка	0,27	0,57	1,24	0,0060	1,0	81,0	0,0058	0,67
88/12-1	10	Без перемешивания	600,0	≤0,57	1,11	0,006	~1,0	1,1	0,005	3,30
88/13-1	10	То же	600,0	≤0,57	2,05	0,006	~1,0	2,3	0,005	0,62
88/14-1	10	"	600,0	≤0,57	8,68	0,006	~1,0	1,2	0,005	0,31
88/17	1 ч	Перемешивание	≥50 %	0,0	10500,0	Не опр.	0,0	3,9	Не опр.	0,04
88/21	58	Без перемешивания	0,3	0,68	0,035	0,006	0,0	Не опр.	0,0058	Не опр.
88/22	58	То же	1,84	0,68	0,090	0,0037	0,0	"	0,0034	"
88/23	58	"	Нег	0,68	0,14	Нег	0,0	"	Нег	"
88/24	58	"	"	0,68	0,20	"	0,0	"	"	"
88/25	56	Смачивание - сушка (по 1 нед)	1,21	0,0	0,018	0,0067	0,0	"	0,0053	"
88/26	56	То же	2,15	0,0	0,050	0,0037	0,0	"	0,0034	"
8/27	56	Смачивание - сушка (по 1 нед)	1,38	0,0	0,051	Не опр.	0,0	"	Не опр.	"
8/28	56	То же	1000,00	0,0	1,0	0,006	0,0	"	0,0053	"
8/29	55	Стационарный	6,72	0,0	0,10	Не опр.	0,0	"	Не опр.	"

Примечание. Аналитики Н.В. Андросова, Л.В. Гулина.



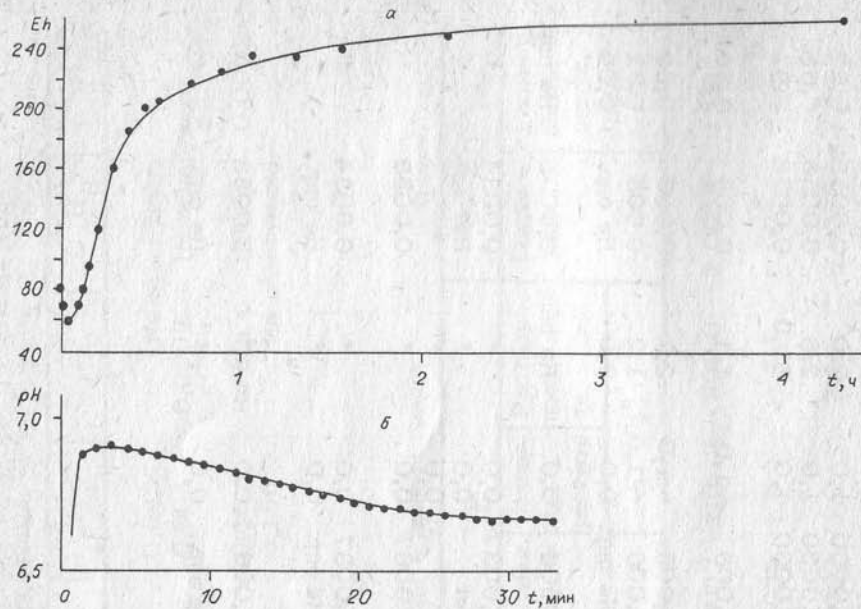


Рис. 41. Динамика Eh (а) и pH (б) при перемешивании донных осадков Чемальского водохранилища с дистиллированной водой.

интенсивном перемешивании за 70 мин удавалось поднять концентрацию ртути в растворе до 10,5 мг/л. Следовательно, кинварь, доступная воздействию природных вод, длительное время существовать не может. Интенсивность ее выщелачивания будет определяться только скоростью отвода растворенной ртути (диффузией или конвекцией).

Наиболее благоприятен для выщелачивания ртути и других элементов из руд и пород режим смачивания – осушения. Эксперименты показывают, что в этом случае скорость выщелачивания возрастает в 2–3 раза. Таким образом, даже природные пресные воды способны достаточно интенсивно извлекать ртуть из руд и пород.

Выщелачивание серебряных руд. Оценим возможность выщелачивания из руд серебра при отрицательной температуре.

Пробы руд одного из месторождений Северо-Востока СССР были любезно предоставлены сотрудником ЦНИГРИ С.С. Двуреченской. Опыты проводились в полиэтиленовых сосудах при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$ , навеска руды 5 г, объем раствора 50 мл, длительность опыта 40 сут. После недельного пребывания в морозильной камере сосуды на непродолжительное время были извлечены. Во всех опытах во льду над шихтой отмечены газовые пузыри. После неполного оттаивания льда сосуды были вновь помещены в морозильную камеру и не вынимались до конца эксперимента. Концентрация се-

Таблица 23. Условия и результаты экспериментов по выщелачиванию серебра из руд при  $-18^{\circ}\text{C}$

Исходное содержание в руде Ag, г/т	Состав выщелачивающего раствора	Результаты анализов растворов после опытов			
		pH	Eh, мВ	C <sub>Ag</sub> , мг/л	Извлечение Ag, %
25,4	0,1н. NH <sub>4</sub> OH	10,40	+50	0,0033	
25,4	0,1н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1M NaCl	1,02	+515	0,2800	12
25,4	0,1н. HNO <sub>3</sub>	1,48	+630	0,033	
158,9	0,1н. NH <sub>4</sub> OH	9,80	+150	-	
158,9	0,1н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1M NaCl	1,35	+620	0,5700	4
158,9	0,1н. HNO <sub>3</sub>	1,56	+660	0,0011	
1054,6	0,1н. NH <sub>4</sub> OH	9,85	+130	0,0060	
1054,6	0,1н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1M NaCl	3,75	+450	1,1500	1
1054,6	0,1н. HNO <sub>3</sub>	2,70	+560	0,0160	

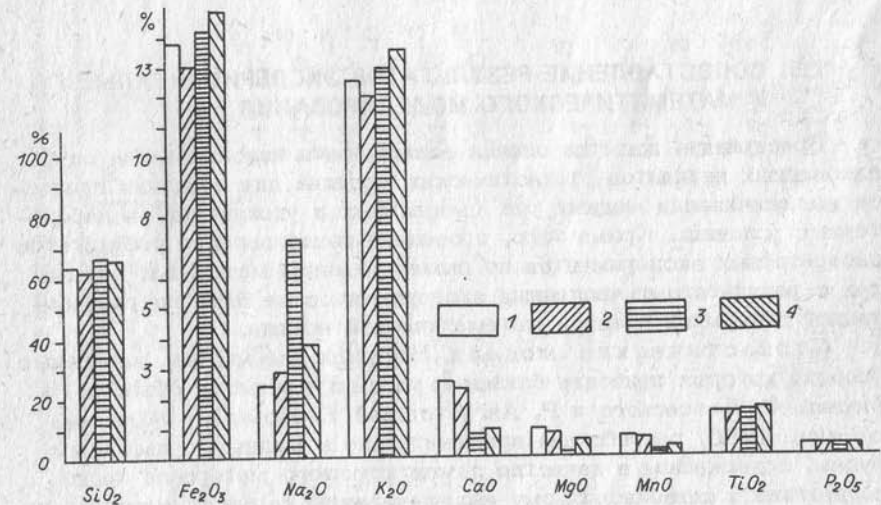


Рис. 42. Поведение породообразующих элементов при выщелачивании серебряных руд различными растворами при  $-18^{\circ}\text{C}$ .

1 – исходное содержание; 2 – 0,1н. NH<sub>4</sub>OH; 3 – 0,1н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 50 г/л NaCl; 4 – 0,1н. HNO<sub>3</sub>.

ребра в растворе после выщелачивания определялась атомно-абсорбционным методом в пламенном варианте. Предел обнаружения 0,001 мг/л, относительная ошибка определения 10 %.

Концентрация серебра в продуктивном растворе прямо пропорциональна, а процент его извлечения из руды обратно пропорционален содержанию металла в руде (табл. 23). Из выбранных растворителей лучшим оказалась смесь  $H_2SO_4$  с NaCl. Водный аммиак и азотная кислота резко менее эффективны в применении к данным рудам.

Изменение содержания порообразующих окислов в руде в результате выщелачивания изображено на гистограммах (рис. 42). Содержание  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  практически не меняется. Некоторые металлы (Mg, Ca, Mn) выщелачиваются всеми растворами. Содержание Na в продуктах всех опытов относительно возрастает. Наконец, ряд элементов (K, Fe(III), Si) выщелачивается щелочными растворами и накапливается в кислых. Таким образом, результаты проведенных экспериментов демонстрируют высокую подвижность Ca, Mg и Mn при отрицательной температуре во всех выбранных растворах, а K, Fe(III) и Si - в щелочном растворе. Остальные проанализированные порообразующие элементы в данных условиях ведут себя достаточно инертно.

Таким образом, смесь серной кислоты и хлорида натрия можно рекомендовать для выщелачивания при отрицательной температуре серебра из бедных руд, которые не рационально перерабатывать традиционными методами.

## 7.5. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Предпринята попытка оценки возможности использования опубликованных вариантов стохастических моделей для описания процесса выщелачивания медных руд (модельных и удоканских) в лабораторных условиях. Кроме того, проведено сопоставление результатов лабораторных экспериментов по выщелачиванию модельных медных руд с результатами численных экспериментов на ЭВМ по разработанной детерминированной математической модели.

Стохастические модели. Выбраны две модели, начальные условия которых наиболее близки к рассматриваемому объекту. Модель Ф. Летовского и Р. Августовской /Letowski, Augustowska, 1980/ разработана применительно к медным сульфидным рудам, содержащим в качестве цементирующего материала легко поддающийся серноокислотному выщелачиванию карбонат магния - доломит. В ряде наших экспериментов с модельными рудами также в качестве материала матрицы использовался карбонат-кальцит. Для случая, когда растворяются два минерала - рудный и нерудный, Ф. Летовский и Р. Августовская предлагают следующее уравнение:

Таблица 24. Результаты опытов по выщелачиванию модельных медных руд, обработанные по уравнению (80)

$t$ , МИН	$\alpha$	$1-2 \ln \left( 1 + \frac{\alpha}{A-1} \right)$	$K$ , МИН <sup>-1</sup>	$\tau$ , МИН	$\alpha$	$1-2 \ln \left( 1 + \frac{\alpha}{A-1} \right)$	$K$ , МИН <sup>-1</sup>
Опыт 205							
5	0,15	0,813	$1,43 \cdot 10^{-3}$	215	0,59	0,348	$1,03 \cdot 10^{-4}$
25	0,27	0,675	$1,43 \cdot 10^{-3}$	275	0,58	0,357	$1,03 \cdot 10^{-4}$
50	0,31	0,631	$1,43 \cdot 10^{-3}$	335	0,62	0,320	$1,03 \cdot 10^{-4}$
75	0,44	0,494	$1,43 \cdot 10^{-3}$	395	0,65	0,292	$1,03 \cdot 10^{-4}$
95	0,51	0,425	$1,43 \cdot 10^{-3}$	455	0,66	0,283	$1,03 \cdot 10^{-4}$
155	0,56	0,376	$1,03 \cdot 10^{-4}$	1345	0,83	0,133	$1,03 \cdot 10^{-4}$
Опыт 206							
5	0,15	0,824	$0,7 \cdot 10^{-3}$	215	0,34	0,621	$0,9 \cdot 10^{-4}$
25	0,19	0,779	$0,7 \cdot 10^{-3}$	275	0,40	0,561	$0,9 \cdot 10^{-4}$
50	0,24	0,725	$0,7 \cdot 10^{-3}$	335	0,39	0,571	$0,9 \cdot 10^{-4}$
75	0,26	0,704	$0,7 \cdot 10^{-3}$	395	0,43	0,532	$0,9 \cdot 10^{-4}$
95	0,33	0,631	$0,7 \cdot 10^{-3}$	455	0,43	0,532	$0,9 \cdot 10^{-4}$
155	0,35	0,611	$0,9 \cdot 10^{-4}$	1345	0,68	0,302	$0,9 \cdot 10^{-4}$



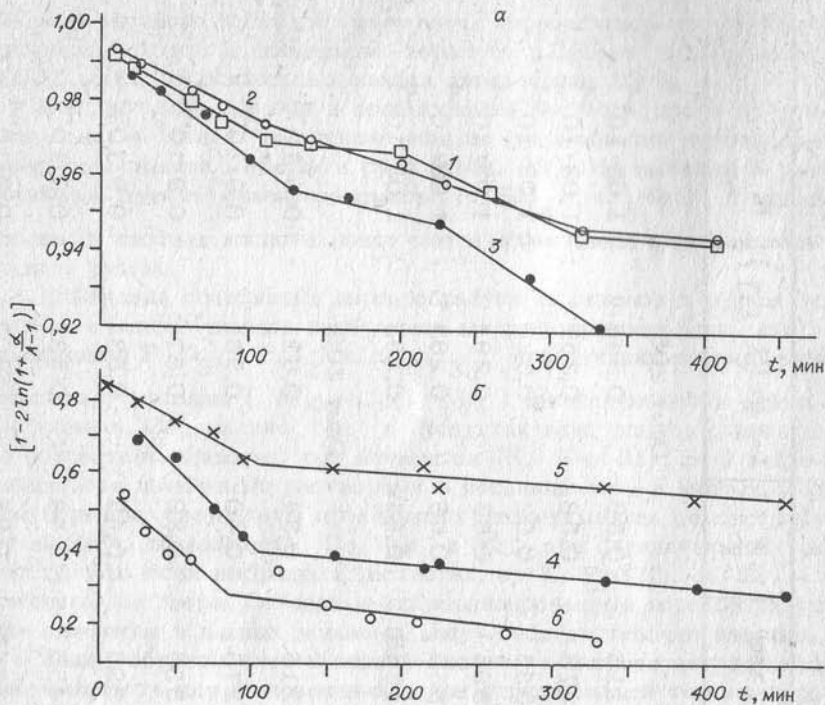


Рис. 43. Результаты обработки опытов № 201 (1), 202 (2), 152 (3) (а) и № 205 (4), 206 (5), 207 (6) (б) (см. табл. 15) по уравнению (80).

$$1 - \frac{2a}{3\beta} - (1 - \frac{a}{\beta})^{2/3} + \frac{2a}{3\beta} \left[ (1 - \frac{a}{\beta})^{-1/3} - 1 \right] \ln(1 + \frac{\beta}{A-1}) = kt, \quad (79)$$

где  $a$  - доля выщелоченной меди;  $\beta$  - доля разложения доломита;  $A = (1 - \sqrt{g_{Cu}})^{-3}$ ;  $g_{Cu}$  - содержание меди в руде;  $K$  - константа скорости процесса выщелачивания;  $t$  - время. Для случая соизмеримых скоростей растворения рудного и нерудного материалов, когда  $a \approx \beta$ , уравнение (79) преобразуется:

$$\ln(1 + \frac{a}{A-1}) = \frac{1}{2}(1-3kt). \quad (80)$$

Согласно результатам обработки опытов № 205 и 206 (см. табл. 15) по уравнению (80) (табл. 24), константа скорости процесса в течение эксперимента меняется более чем на порядок (рис. 43). Для опытов, в составе твердой фазы которых кальцит от-

сутствовал, константа скорости во времени либо практически не меняется (опыты № 201, 202, 152, рис. 43, а), либо намечается тенденция к ее скачкообразному изменению (опыт № 207, рис. 43, б).

Проведенный анализ не выявил явных противоречий между нашими экспериментальными данными и моделью Ф. Летовского и Р. Августовской. Однако теоретический расчет по этой модели произвести нельзя, так как в выражении для константы скорости

$$K = \frac{2(1-P)\sigma_z D(C-C_i)}{r_0^2 G \rho g_{Cu}} \quad (81)$$

ряд параметров не может быть измерен, например доля поверхности сульфида, недоступная выщелачиванию ( $P$ ), или концентрация реагента в зоне реакции ( $C_i$ ).

В этом отношении более удачна модель Г. Роча и А. Проссера /Roach, Prosser, 1978/, согласно которой константа скорости процесса выщелачивания теоретически рассчитывается по формуле

$$K = \frac{\pi^2 D_{рв}}{R^2 \tau} \left( \epsilon_0 + \frac{\rho a \Theta}{\rho_r} \right), \quad (82)$$

где  $D_{рв}$  - коэффициент объемной диффузии полезного компонента;  $R$  - радиус частицы;  $\tau$  - теоретический фактор извилистости, оцененный авторами для различных случаев;  $\epsilon_0$  - начальная пористость;  $\rho$  - средняя плотность руды;  $\rho_r$  - плотность рудного минерала;  $a$  - массовая доля рудного минерала в руде;  $\Theta$  - конечное извлечение полезного компонента. С другой стороны, константа скорости рассчитывается из экспериментальных данных

$$[\ln(\Theta - \Phi) + 0,5] = -Kt, \quad (83)$$

где  $\Phi$  - извлечение полезного компонента на момент времени  $t$ . Результаты обсчета наших экспериментальных данных по этой модели приведены в табл. 25. При расчете ряд параметров принимался для всех опытов одинаковым:  $D_{рв} = 6 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/мин;  $R = 0,55$  см;  $\rho_r = 4,0$  г/см<sup>3</sup>;  $\tau = 2,5$ .

Расчетные и экспериментальные константы скорости процесса отличаются не более чем в два раза, что, учитывая существенные отличия в рассматриваемых объектах, следует признать удовлетворительным.

Хорошая сходимость получена и при пересчете экспериментальных данных /Letowski, Augustowska, 1980/ по модели /Roach, Prosser, 1978/:  $K_{расч} = 2,57 \cdot 10^{-5}$  мин<sup>-1</sup>,  $K_{эксп} = 2,0 \cdot 10^{-5}$  мин<sup>-1</sup>.

Проведенное сопоставление вселяет надежду на возможность выбора достаточно универсальной формы записи модели процесса выщелачивания руд.

Детерминированная модель. Для сопоставления использовались результаты экспериментов по сернокислотному выщелачиванию модельных медных руд. Модельные руды были выбраны по следующим причинам: 1) природные руды неоднородны по составу и структуре, в результате чего лабораторные опыты со сравнительно небольшими навесками имеют широкую воспроизводимость; 2) многокомпонентность природных руд неопределенным образом влияет на исследуемые закономерности; 3) ряд характеристик (количественный минеральный состав, пористость, распределение зерен по объему и др.) для конкретного образца природной руды не может быть определен без его разрушения, в то время как в образцах модельных руд эти параметры могут быть заданы. Характеристики образцов модельных руд приведены в табл. 15.

Численные эксперименты на ЭВМ выполняли в рамках математической модели, в условиях, адекватных физико-химическому эксперименту (табл. 26; рис. 44). Затем (также на ЭВМ) проводили сопоставление расчетных и экспериментальных распределений во времени доли выщелоченной меди. Задача состояла в том, чтобы на основе этого сопоставления установить значения фундаментальных массообменных констант: константы скорости реакции (K) и коэффициентов диффузии реагента и полезного компонента ( $D_a$ ,  $D_{II}$ ), обеспечивающих наилучшее совпадение теории и эксперимента. При условии, что максимальный разброс между расчетом и опытом не превышает 10 %, получены следующие значения констант:  $K = 4,25 \cdot 10^{-4}$  м/ч,  $D_{II} = 1,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/ч,  $D_a = 7 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/ч, практически совпадающие с данными других авторов /Орлов, 1971; Лимаренко, 1974/.

Таблица 25. Параметры модели /Roach, Prosser, 1978 /, рассчитанные по нашим экспериментальным данным

Параметр	№ опыта				
	201	202	205	207	210
$a$	0,503	0,507	0,125	0,01	0,01
$\epsilon_0, \%$	21,7	32	15	76	68
$\rho, \text{г/см}^3$	2,4	2,08	2,27	0,5	0,66
$K_{\text{расч}}, \text{мин}^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
$K_{\text{эсп}}, \text{мин}^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Таблица 26. Экспериментальные и расчетные данные по растворению образцов, содержащих малахит

№ измерения	Время измерения, мин	Масса меди в растворе, мг	Доля нерастворившегося малахита	Масса меди в растворе, мг	Доля нерастворившегося малахита
				Эксперимент	Расчет
1	2	3	4	5	6

Опыт 201

1	10	4,610	0,960	2,10	0,983
2	25	7,180	0,937	4,10	0,965
3	40	10,930	0,905	7,05	0,939
4	60	13,180	0,885	10,01	0,913
5	80	16,690	0,855	13,50	0,882
6	110	20,370	0,823	18,20	0,843
7	140	21,650	0,811	22,20	0,807
8	200	23,430	0,796	29,00	0,747
9	230	29,370	0,744	33,00	0,712
10	260	32,590	0,716	38,10	0,669
11	320	50,620	0,646	45,00	0,608
12	410	43,980	0,617	53,50	0,534

Опыт 202

1	10	3,550	0,969	2,05	0,983
2	25	6,380	0,944	4,03	0,965
3	40	10,360	0,910	6,80	0,940
4	60	10,870	0,905	9,70	0,916
5	80	12,960	0,887	13,00	0,887
6	110	15,430	0,866	17,50	0,848
7	140	19,410	0,831	21,10	0,817
8	200	22,750	0,802	28,10	0,756
9	230	26,600	0,768	34,00	0,704
10	260	24,970	0,782	35,20	0,693
11	320	36,230	0,684	42,50	0,630
12	410	39,170	0,659	51,10	0,556

Опыт 207

1	15	1,089	0,903	0,251	0,978
2	30	1,370	0,877	0,372	0,967
3	45	1,530	0,863	0,51	0,955
4	60	1,560	0,861	0,62	0,946
5	120	1,680	0,850	0,85	0,924
6	150	1,940	0,827	1,09	0,903
7	180	2,040	0,818	1,34	0,881



1	2	3	4	5	6
8	210	2,086	0,814	1,58	0,859
9	270	1,943	0,827	1,82	0,838
10	330	2,236	0,801	2,31	0,795
11	390	2,840	0,747	2,79	0,752
12	1410	4,205	0,626	-	-

Опыт 210

1	5	0,228	0,959	0,17	0,970
2	10	0,527	0,9065	0,31	0,947
3	15	0,603	0,603	0,43	0,924
5	25	0,837	0,851	0,67	9,881
6	30	0,844	0,849	0,77	0,863
7	45	0,953	0,832	1,03	0,817
8	60	1,055	0,813	1,29	0,771
9	75	1,170	0,792	1,51	0,731
10	90	1,290	0,771	1,76	0,687
11	120	1,490	0,736	2,21	0,607
12	150	1,765	0,686	2,65	0,529
13	330	3,820	0,314	-	-

В целом совпадение расчетных и экспериментальных данных по выщелачиванию модельных руд удовлетворительно. Однако на уровне лабораторных мелкомасштабных опытов это модельными рудами и ограничивается. Ожидать такого же совпадения для случая природных руд не приходится. Отсюда логически следует вывод о пределах применимости детерминированных моделей этого класса и об их назначении. Разработку таких моделей и численные эксперименты на

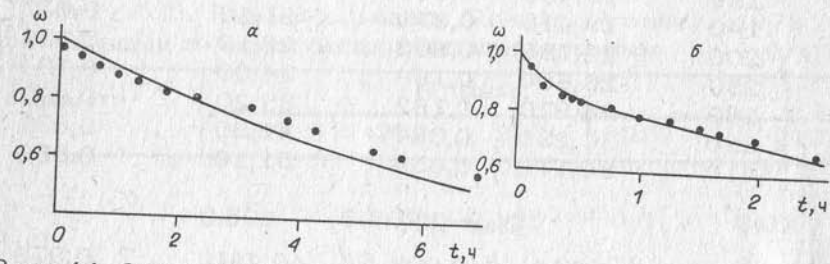


Рис. 44. Зависимость от времени доли невыщелоченной меди.  
 а - опыт № 201:  $\epsilon_0 = 0,22$ ,  $\kappa_0 = 0,3$ ; б - опыт № 210:  
 $\epsilon_0 = 0,67$ ,  $\kappa_0 = 0,0016$ ;  $K = 4,25 \cdot 10^{-4}$  м/ч,  $D_{\Pi} =$   
 $= 1,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/ч,  $D_A = 7 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/ч. Сплошные линии - рас-  
 чет, точки - эксперимент.

ЭВМ следует рассматривать как фундаментальные исследования, создающие для последующего уже прикладного моделирования научную базу в виде конкретных зависимостей и ограничительных условий.

## 7.6. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУД

Очевидно, что способ управления технологическим процессом должен быть, с одной стороны, достаточно эффективным, а с другой - максимально простым и осуществляться с применением доступных технических средств. Поэтому при конструировании структуры АСУТП должна ставиться задача оптимизации управляемых входных параметров процесса в ходе одного крупномасштабного эксперимента с учетом экономических показателей (например, в стоимостном выражении). Вычислительная техника, которая используется в контуре управления, должна быть доступной - типа микроЭВМ. Идеология применения АСУТП в процессе выщелачивания руд изложена в работах /Наумов, Птицын, 1985, 1986/. Ниже кратко описываются варианты автоматизированной системы управления процессом выщелачивания руд, разработанные по нашей просьбе сотрудником кафедры прикладной математики Новосибирского электротехнического института А.А. Наумовым.

Первые попытки использования ЭВМ, непосредственно связанной с объектом в составе замкнутого контура управления в автоматизированных системах, относятся к 70-м гг. Приведем общую схему цифровой системы управления процессами выщелачивания руд (рис. 45). Здесь объектом управления является процесс выщелачивания руд, а укрупненные блоки, выделенные штрихом, ответственны за синтез системы управления (1) и получение информации об объекте и о сигналах (2).

Процесс выщелачивания руды имеет ряд характерных особенностей: 1) действие различных случайных факторов (неоднородность руды по составу, измельчение руды в процессе выщелачивания, колебания концентраций компонентов раствора и температуры и т.д.); 2) изменение оптимальных параметров процесса во времени; 3) инерционность; 4) соответственно сложную математическую модель процесса, которую трудно получить теоретическим путем.

Учитывая это, в основу процедуры поиска оптимальных условий выщелачивания (управляющих воздействий на процесс) могут быть положены последовательный симплексный поиск с переменной стратегией /Дамбраускас, 1979/ и его модификация, использующая идею оценивания градиента по экспериментальным данным /Наумов, 1982/. Система управления процессом выщелачивания руды может быть создана с использованием самонастраивающихся систем двух типов:

1) система автоматической стабилизации с эталонной настраиваемой моделью основного контура (рис. 46, а), которая поддержива-

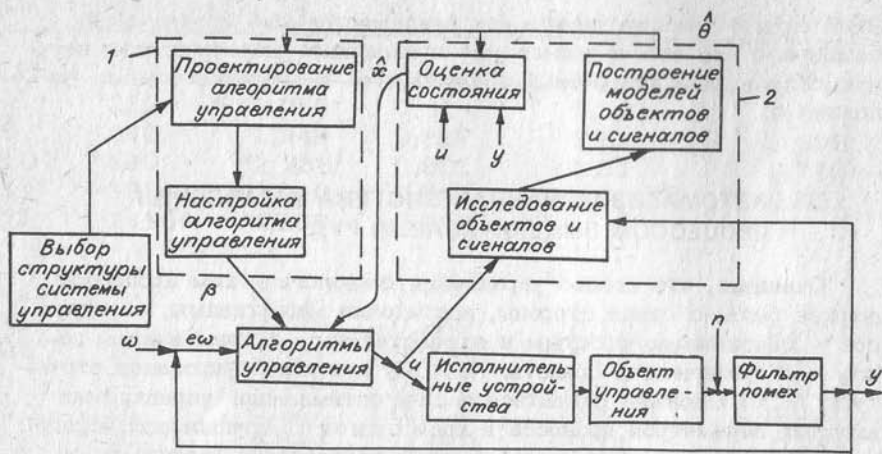


Рис. 45. Общая схема проектирования цифровой системы управления процессами выщелачивания руд.

1 - система управления; 2 - информация об объекте и сигналах.

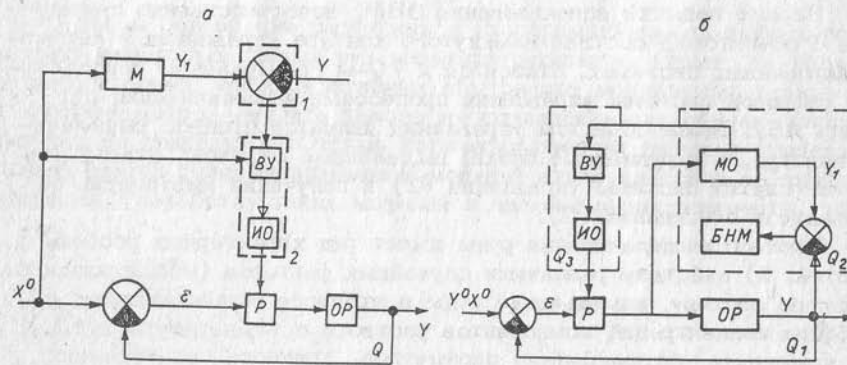


Рис. 46. Система автоматической стабилизации с эталонными настраиваемыми моделями основного контура (а) и объекта (б).

1 - устройство сравнения; 2 - канал самонастройки. М - модель; ОР - объект регулирования; Р - регулятор, задающий входные параметры процесса;  $Y_1$  - расчетное (желаемое) значение выходного параметра;  $Y$  - фактическое значение выходного параметра; ВУ - вычислительное устройство; ИО - исполнительный орган;  $X^0$ ,  $\epsilon$ ,  $Y^0$  - входные параметры;  $Q_1$ ,

$Q_{1-3}$  - критерии процесса; БНМ - блок настройки модели; МО - модель объекта.

ет режим постоянного (заданного) максимума (или минимума) выходного параметра  $\max(\min)Q = \text{const}$ . В этом случае идентификация объекта не производится;

2) система автоматической стабилизации с эталонной настраиваемой (обучаемой) моделью объекта (рис. 46, б). В этом случае процесс может быть выведен на заранее неизвестный оптимум, что более отвечает неопределенности (или нестабильности) процесса выщелачивания руд, чем первый тип. В этом случае процесс самонастройки включает решение трех взаимосвязанных задач: оптимизации основного контура по критерию  $Q$  (см. рис. 46, б), оптимизации процесса обучения модели объекта по критерию  $Q_2$ , оптимизации вычислений в блоке самонастройки по критерию  $Q_3$ .

АСУТП, созданная на основе системы первого типа, может рассматриваться в качестве первого приближения. Затем, используя результаты лабораторных экспериментов и численного моделирования на ЭВМ для построения исходной математической модели процесса выщелачивания руд, с помощью системы второго типа можно получить математическую модель и оптимальные параметры более сложного процесса, которые уже могут быть использованы для управления реальным технологическим процессом. Примером исходной математической модели является уравнение регрессии, оценки параметров которого определены путем обработки экспериментальных данных в соответствии со структурой плана экспериментов (см. разд. 7.3).

Наконец, стратегической задачей этого направления исследований является разработка типовой системы управления процессом выщелачивания, подстраиваемой под конкретный объект.

## 7.7. ПРИРОДНАЯ МОДЕЛЬ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Природной моделью кучного и подземного выщелачивания металлов в определенной мере может служить процесс формирования зоны окисления рудных месторождений. В этом случае общую схему можно представить следующим образом.

Метеорные или поверхностные воды, контактируя с выходящими на дневную поверхность рудами и породами, при участии кислорода воздуха формируют раствор, способный выщелачивать металлы из руд. На сульфидных месторождениях это серная кислота, которая, как уже отмечалось, может достигать весьма существенных концентраций, на месторождениях с карбонатным цементом это бикарбонат-ион - специфика состава руд и пород определяет специфику состава раствора. Далее, образовавшийся раствор просачивается в нижние горизонты месторождения, вступая в химическое взаимодействие с рудами и породами. Естественно, что скорость просачивания зависит от проницаемости пород и наиболее высока в тектонически ослабленных зонах.

Природные растворы, за редким исключением, значительно менее концентрированы, чем технологические: наиболее часто применяемые в геотехнологии кислые сульфатные растворы имеют  $\text{pH} \approx 1$ , в то



Таблица 27. Растворимость соединений меди и кальция в воде /Справочник...., 1963/

Соединение	t, °C	Растворимость, %	Концентрация металла
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	20,0	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,5 мг/л
$\text{Cu}_2\text{O}$	20,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,09 мг/л
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	19,2	$6,7 \cdot 10^{-4}$	4,36 мг/л
$\text{CuSO}_4$	20,0	19,06	75,9 г/л
$\text{CuCl}$	21,5	1,51	9,7 г/л
$\text{CuCl}_2$	19,0	42,67	201,7 г/л
$\text{CaCO}_3$	25,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	4,5 мг/л
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,0	0,2	656 мг/л

время как pH природных вод крайне редко опускается ниже 2. Соответственно интенсивность природного химического выветривания существенно ниже, чем техногенного. Однако по конечному результату природные процессы приближаются к технологическим за счет фактора геологического времени. Разумеется, низкая скорость процесса выщелачивания - не единственное следствие меньшей концентрации природных растворов. Химизм процессов также будет отличаться, о чем нельзя забывать, используя природные модели для технологических выводов.

В качестве природной геотехнологической модели рассмотрим зону окисления Удоканского месторождения меди.

Наиболее распространенными в земной коре минералами меди являются сульфиды, (халькозин, борнит, халькопирит, ковеллин), карбонаты (малахиты, азурит), оксид (куприт) и силикат (хризоколла), сравнительно часто встречаются также самородная медь и сульфаты (халькантит, брошантит). Растворимость в воде сульфидов, оксидов и самородной меди ничтожна, карбонатов - низкая, а сульфатов - высокая (табл. 27). Переход меди из труднорастворимых минералов в раствор происходит в ходе окислительно-восстановительных или обменных реакций и сильно зависит от кислотности-щелочности среды. Способность меди к комплексообразованию предопределяет интенсивное растворение ее минералов в растворах, содержащих такие лиганды, как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . Обобщение опубликованных данных по константам устойчивос-

ти комплексов в водных растворах при 25 °C выполнено Г.Р. Колониным и О.Л. Гасковой /1984/.

По классификации С.В. Крайнова /1983/, медь относится к группе элементов-комплексообразователей с преобладающими состояниями:  $\text{Cu}^{n+}$ ,  $\text{CuI}_n^{m-}$ ,  $\text{CuBr}_n^{m-}$ ,  $\text{CuCl}_n^{m-}$ ,  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_n^{m-}$ ,

$\text{Cu}(\text{HS})_n^{m-}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_n^{m-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_n^{m-}$ . По А.И. Перельману и Е.Н. Борисенко /1962, 1982/, в слабкокислых окислительных условиях (pH = 2,0 ÷ 6,5) основные формы миграции меди

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuHSO}_4^+$ ,  $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{CuHCO}_3^+$ , коллоиды и металлоорганические комплексы, а в сильноокислых (pH < 3) - то же, кроме  $\text{CuHCO}_3^+$ . Г.А. Голева /1977/ указывает две наиболее характерные формы меди в кислых сульфатных водах (pH < 5,4):  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{CuSO}_4^0$ .

Выполненный нами термодинамический анализ равновесного состава раствора при растворении малахита в 5%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25 °C показал, что основными формами меди являются  $\text{Cu}^{2+}$  аq и  $\text{CuSO}_4^0$ , присутствующие в растворе в соизмеримых концентрациях.

Суммируя имеющиеся данные, можно констатировать, что медь при 25 °C в сильноокислых растворах (pH < 3), контактирующих с кислородом воздуха, может присутствовать в основном в виде  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuSO}_4^0$  и хлоридных комплексов  $\text{CuCl}_n^{-n+2}$ , в слабощелочных (pH = 8 ÷ 10) - в виде карбонатных комплексов  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_n^{-2n+2}$ ,  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_n^{-n+2}$ , а в сильнощелочных - в гидрок-

сильной и гидросульфидной формах. При нейтрализации кислых медьсодержащих растворов медь будет выпадать, например, в виде  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , растворимость которого в воде крайне низка (IP =  $2,2 \cdot 10^{-20}$ ), 100%-е осаждение меди гидроокислами железа достигается при pH = 6,5.

Удоканское месторождение меди расположено в зоне сплошной многолетней мерзлоты, мощность которой колеблется от ~ 65 м под водотоками до ~ 950 м под водоразделами. Температура мерзлых пород около -7 °C, мощность активного слоя ~ 1 м, зона годовых колебаний температуры 20-30 м.

Геологическая позиция месторождения - центральная часть Кодадо-Удоканской структурно-формационной зоны. Месторождение изучалось в различных аспектах большим числом исследователей /см.: Кренделев и др., 1983/. Наши работы на Удокане были направлены главным образом на уточнение особенностей его минералогии и геохимии.

Промышленное значение имеет медное оруденение, представленное пластовыми рудными телами, залегающими согласно с вмещающими породами /Кренделев и др., 1983/. В цементе песчаников и алевролитов располагаются рудные выделения неправильной формы. Мелкие (0,01–0,05 мм) выделения сульфидов, соизмеримые с обломочными зернами цемента, образуют более или менее равномерную вкрапленность в породе. Более крупные (до 3 мм) гнездообразные вкрапления, линзочки, каемки резко эпигенетичны по отношению к цементу.

Основными рудными минералами являются халькозин, борнит, халькопирит, малахит, брошантит и антлерит. В подчиненных количествах присутствуют ковеллин, азурит, куприт, самородная медь, халькантит, хризоколла. Среднее содержание в удоканских рудах халькозина – до 1 %, борнита – до 0,8, халькопирита – до 0,2, малахита – до 1, основных сульфатов меди (брошантита и антлерита) – до 1 %. По степени окисленности руды делятся на три технологических сорта: сульфидные (от 0 до 30 % меди в окисленной форме), смешанные (от 30 до 70 %) и окисленные (более 70 %). Пористость первичных руд крайне низкая ( $\leq 1$  %) и только в выветренных окисленных рудах достигает 5, реже 10 %. Степень известковистости пород (% кальцита) на различных участках колеблется от 1 до 50. Из рудных минералов в породах присутствуют также титаномагнетит, магнетит, мартит, шьменит.

Наибольшие трудности при переработке удоканских руд традиционными методами (обогащение флотацией) связаны с окисленными рудами. Следовательно, именно они должны стать первоочередным объектом геотехнологических методов добычи. Поэтому основное внимание мы уделяли минералогии и геохимии зоны окисления.

В вертикальном разрезе зона окисления на Удокане имеет форму "гребенки", уходящей "зубьями" по тектонически ослабленным зонам на глубину до 100 м и более. Причем если в верхней части разреза основным окисленным минералом меди является малахит, то в нижних частях соотношение меняется в пользу сульфатов – брошантита, антлерита /Наркелюн и др., 1987/. Эти авторы выделяют для окисленных руд три наиболее распространенных минеральных парагенезиса: 1) малахит – азурит – гипс – куприт – медь самородная – гидроокислы Fe и Mn, 2) хризоколла – малахит – гидроокислы Fe и Mn, 3) малахит – антлерит – брошантит – гипс.

Л.Ф. Наркелюн и его соавторы /1987/ считают самым распространенным на Удоканском месторождении сульфатом меди брошантит. Однако наши рентгенографические исследования образцов окисленных руд из различных участков месторождения показали, что антлерит встречается чаще брошантита: из 29 изученных образцов руд антлерит был установлен в 8 образцах, а брошантит – только в пяти. Малахит присутствовал во всех без исключения пробах. Полученные данные позволяют высказать сомнения в преобладании брошантита над другими сульфатами меди.

Широкое распространение на Удоканском месторождении сульфатов является следствием существования там многолетней мерзлоты. В неработающих штольнях, в трещинах, заполненных льдом, мы наблюдали скопления разнообразных сульфатов, в том числе таких редких, как цианотрихит  $Cu_4Al_2SO_4(OH)_{12} \cdot 2H_2O$ . В засушливое лето 1986 г. на поверхности рудных отвалов штолен обнаружены свежееобразованные друзы кристаллов антлерита и азурита. Землистые наросты антлерита наблюдались также на кровле штолен вблизи от их выхода на земную поверхность. В работающих штольнях, разогреваемых в результате проветривания, сульфаты вымываются поверхностными и шахтными водами.

Для нашего рассмотрения наиболее важны три особенности Удоканской зоны окисления /Кренделев и др., 1983; Наркелюн и др., 1987/:

- 1) наличие признаков окисления руд на больших глубинах – нет ни одной горной выработки или скважины, в которой не были бы обнаружены гидроокислы железа, сульфаты и карбонаты меди;
- 2) увеличение с глубиной доли сульфатов относительно других окисленных минералов меди;
- 3) присутствие значительных количеств гипса.

Ф.П. Кренделев, Н.Н. Бакун и Р.Н. Володин /1983/ придерживались той точки зрения, что многолетняя мерзлота является зоной химического покоя и служит экраном для поверхностных растворов. На этом основании они пришли к выводу, что гипергенная минерализация на больших глубинах – результат процессов окисления, протекавших до формирования многолетней мерзлоты. В свете современных данных, изложенных в первых главах данной книги, эти представления явно ошибочны. Ошибочно также утверждение, что "растворы, которым удается просачиваться в более глубокие части от поверхности, не могут быть высококонцентрированными, так как вследствие минусовых температур быстро теряют свою активность, превращаясь в лед" (с. 190). В личных беседах в 1986 г. автору удалось убедить Ф.П. Кренделева изменить точку зрения на эти вопросы.

Результаты термодинамических расчетов (см. гл. 6) и экспериментов (см. гл. 7) свидетельствуют о том, что условия мерзлоты благоприятны как для образования (низкие значения pH), так и для сохранения (отсутствие свободной воды) сульфатных минералов. К аналогичному выводу ранее пришли В.М. Питулько /1977/, Г.А. Юргенсон и Ю.П. Безродных /1966/. На этой же позиции стоят и Л.Ф. Наркелюн с соавторами /1987/, связывающие образование на Удокане сульфатов "непосредственно с распространением многолетнемерзлых пород и развитием в них специфических криогенных процессов" (с. 75).

По нашим экспериментальным данным, скорость миграции сульфатных медьсодержащих растворов через лед сверху вниз составляет около 1 см в месяц. При таких скоростях миграции зона окисления мощностью 100 м в тектонически ослабленных, заполненных



льдом зонах может образоваться за 1–2 тыс. лет. Возраст же оледенения на Удокане оценивается в 200–300 тыс. лет.

Процесс образования окисленных минералов меди в нижних горизонтах зоны окисления можно представить следующим образом. Кислые растворы сульфата меди, образовавшиеся вблизи поверхности при окислении сульфидов, просачиваясь вглубь, частично нейтрализуются за счет взаимодействия с вмещающими породами. При этом, согласно термодинамическим расчетам (см. рис. 22, 23), в первую очередь должен выпадать антлерит, а затем брошантит. Если нейтрализатор раствора является карбонат (кальцит), то на первых стадиях процесса, пока раствор еще достаточно кислый, продуктом реакции будет  $\text{CO}_2$  или недиссоциированная уголекислота. Соответственно медь на этой стадии будет связываться в основные сульфаты. Только в слабокислых – близонейтральных растворах, в области устойчивости бикарбонат-иона, возможно выпадение малахита.

Процессу нейтрализации в определенной мере препятствует криогенное концентрирование растворов – образующаяся в реакциях вода связывается в лед. Этим и объясняется уменьшение доли малахита с глубиной. Механизм криогенного концентрирования должен также препятствовать переходу антлерита в брошантит, поскольку при этом расходуются молекулы воды:  $4\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ . Таким образом, результаты термодинамического анализа подтверждают данные наших полевых наблюдений о преобладании антлерита над брошантитом.

Особого внимания заслуживает факт обнаружения на Удокане цианотрахита  $\text{Cu}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующегося в трещинах, заполненных льдом, несомненно в настоящее время. Наличие этого минерала свидетельствует о достаточно высокой подвижности алюминия в зоне криогенеза.

## 8. НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Материал, изложенный в предыдущих главах, доказывает принципиальную возможность использования геотехнологических методов для добычи цветных, редких и благородных металлов в условиях многолетней мерзлоты и холодного климата. Перевод металлов в подвижное состояние при отрицательных (по Цельсию) температурах обеспечивается совместным воздействием на руды пленочных растворов и растворов, образовавшихся в результате криогенного концентрирования. Дополнительным фактором, интенсифицирующим процесс выщелачивания в условиях мерзлоты, является морозное растрескивание, постоянно увеличивающее поверхность контакта руды с раствором. Вследствие гравитационной миграции через сementированную льдом руду (породу) концентрированный незамерзающий продуктивный раствор может скапливаться на водоупорном основа-

нии в нижней части массива руды, что обеспечивает возможность его извлечения в ходе выщелачивания. Можно предположить, что в результате этого, нежели при положительных температурах, механизма выщелачивания рудного массива удастся либо совсем избежать, либо существенно уменьшить отрицательное последствие заиливания массива.

Известно /см., например: Каравайко и др., 1972; Головки и др., 1978/, что присутствие в рудной массе бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* увеличивает скорость выщелачивания металлов из сульфидных руд почти в 10 раз. Поведение микроорганизмов при отрицательных температурах не изучено. Нами предпринята попытка бактериального выщелачивания медной (халькозин-борнитовой) руды при небольшой отрицательной температуре ( $-1^\circ\text{C}$ ) /Птицын и др., 1989/. Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований в этом направлении.

Использование методов геотехнологии при отрицательных температурах можно рекомендовать для добычи золота, серебра, меди, бериллия, магния, ртути, олова, висмута, молибдена, вольфрама, марганца, никеля, а также ряда редких металлов, обнаруженных в значительных количествах в высокоминерализованных растворах. Требуется исследования возможности геотехнологической добычи при отрицательных температурах свинца, цинка, кобальта, платиноидов и др. Есть основания полагать, что часть названных металлов при отрицательных температурах будет выщелачиваться лучше, чем при  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ . В зависимости от состава руд для выщелачивания могут использоваться как кислые (сульфатные, хлоридные и т.д.), так и щелочные (карбонатные, аммиачные и т.д.) растворы.

Предварительные оценки параметров процесса выщелачивания целесообразно получать без трудоемких и дорогостоящих испытаний только на основе теоретического и экспериментального моделирования в лабораторных условиях. Построение рабочей модели технологического процесса выщелачивания руд рекомендуется осуществлять в ходе одного крупномасштабного эксперимента с использованием автоматизированной системы управления технологическим процессом с микроЭВМ в контуре управления. При геотехнологической добыче металлов методом кучного выщелачивания в условиях холодного климата целесообразно использовать естественные годовые колебания температуры.

Изменение атмосферного давления будет влиять на гипергенные (в том числе и геотехнологические) процессы через газы, находящиеся в лито- и гидросфере верхней части земной коры /Ферсман, 1934/. Например, "понижение давления даже на несколько десятков миллиметров вызывает усиленную миграцию газов из земной коры в атмосферу" (с. 235) со всеми вытекающими отсюда последствиями. Таким образом, в число параметров геотехнологического процесса нужно включить атмосферное давление.

Геотехнологические методы добычи металлов следует рассматривать не как альтернативу традиционным, а как их дополнение /Петров и др., 1982/.

Для руд, содержащих значительные количества сульфидов или других минералов, дающих существенный экзотермический эффект при взаимодействии с растворами, возможно, будет перспективна организация "подземных автоклавов" с целью извлечения полезных компонентов при повышенных температурах. Этот вопрос затрагивался в печати некоторыми исследователями, но еще не проработан ни в теоретическом, ни в практическом плане.

Анализ обширного геохимического материала с учетом результатов экспериментальных исследований позволяет рекомендовать в качестве нового направления в геотехнологии металлов создание в областях распространения многолетней мерзлоты искусственных месторождений высокоминерализованных растворов различной специализации. Для создания таких месторождений необходимо наличие подстилающего металлоносные толщи водоупорного горизонта с ловушками в виде отрицательных структур, а также достаточная проницаемость пород. В этом случае небольшое и неглубоко залегающее месторождение рассолов может быть создано, по-видимому, за период порядка 10 лет.

## 9. ВОЗМОЖНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ НЕКОНТРОЛИРУЕМОГО СКЛАДИРОВАНИЯ ОТВАЛОВ

Отвалы бедных руд, пустых (условно) пород и хвостов обогащения представляют большую опасность с точки зрения загрязнения водной среды. Их доступность воздействию атмосферных осадков и кислорода воздуха в сочетании с колебаниями температуры создает наиболее благоприятные условия для окисления, выщелачивания и выноса различных, в том числе токсичных, элементов, которые, попадая в поверхностные и подземные воды, участвуют в гипергенных геохимических процессах соответственно своей агрессивности и концентрации. Эти процессы, по классификации А.Е. Ферсмана /1934/, входят в понятие техногенеза, изучение их механизмов, динамики и масштабов — задача геохимии техногенеза, которая, дополняя исследования по геохимической экологии /Ковальский, 1974/, призвана изучать гипергенные геохимические процессы (выщелачивания, миграции, переотложения вещества), нарушающие естественные геохимические циклы и представляющие опасность для различных частей биосферы и, в частности, для человека.

Ю.П. Баденко /1976/, дав краткую историческую характеристику этого вопроса, сформулировал два основных направления дальнейших исследований: изучение процессов миграции техногенных элементов и построение на их основе математической модели геохимического состояния природных объектов с последующим прогнозом для конкретных ландшафтно-геохимических условий. Представляется целесообразным добавить к этому изучение процессов окисления и выщелачивания компонентов техногенных образований (в частности, отвалов), а также составление геохимических карт промышленных районов.

Обобщение современных представлений по гидрогеохимии техногенеза выполнено Ф.И. Тютюновой /1987/. Она приводит данные по динамике интегральной загрязненности подземных вод химическими элементами в результате деятельности человека. В качестве показателя загрязненности Ф.И. Тютюнова использует технофильность (Т) элемента /Перельман, 1976/. Из приведенных ею данных следует, что если в 1960 г. группа сверттехнофильных ( $T \geq n \cdot 10^4$ ) элементов включала лишь С и N, то в 1940 г. в нее входят уже 6 элементов (С, N, Au, Se, Ag, Pb), а в 1980 г. — 12 (С, N, Cl, Se, Au, Pb, В, Cu, S, Br, Ag, Sb). Ожидался переход в эту группу цинка и молибдена, а к 2000 г. — также олова. Как видно, ситуация достаточно тревожная. И это не считая того, что к высокотехнофильным элементам ( $T = n \cdot 10^2$ ) уже в настоящее время (на 1980 г.) относятся Hg, Sn, Mo, Zn, I, W, Cr, U, Ni, As. Большая часть перечисленных элементов, согласно В.Н. Макарову /1980/, имеет высокие коэффициенты водной миграции в условиях мерзлоты, т.е. и для областей распространения многолетней мерзлоты опасность техногенного заражения природных вод токсичными элементами также высока.

Попробуем грубо оценить масштабы выноса химических элементов из отвалов на примере Удоканского месторождения. Среднее значение годовых осадков для этого района (пос. Наминга) составляет 600 мм. Рассмотрим условный отвал с основанием 1 км<sup>2</sup>. На эту площадь в год выпадает в среднем  $6 \cdot 10^8$  л осадков. При минимальной концентрации меди в растворе (равной ее содержанию в поверхностных водах) 1 мг/л из такого отвала ежегодно будет выноситься 600 кг меди. В действительности эта цифра должна быть увеличена минимум на порядок, так как в экспериментах по выщелачиванию окисленных удоканских руд дистиллированной водой минимальная концентрация меди в получаемом растворе составляла десятки миллиграммов на литр. Но даже при минимальных уровнях концентраций металлов в водах (см. табл. 12). Удоканское месторождение, имеющее площадь около 100 км<sup>2</sup>, ежегодно поставляет в речную сеть примерно 60 т меди, по 20 т натрия, калия и кальция, около 6 т магния и по 600 кг стронция и рубидия. Анионная составляющая представлена (см. табл. 11) хлор-ионом (~200 т), сульфат-ионом (~100 т) и гидрокарбонат-ионом (~2000 т).

Очевидно, какую серьезную опасность представляют многочисленные отвалы, накопившиеся за многие годы эксплуатации различных месторождений, особенно если они содержат такие токсичные вещества, как мышьяк, сурьма, ртуть, свинец, кадмий и т.д.

При оценке опасности техногенного заражения природных вод для здоровья человека и вообще для биосферы необходимо учитывать суммарный эффект различных токсичных химических элементов, чего в настоящее время не делается. Сейчас установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) для отдельных (далеко не для всех) химических элементов, и если они не достигаются, то



положение считается нормальным. Необходимы коренной пересмотр санитарных норм и ужесточение контроля за их соблюдением. "Хозяйственная и промышленная деятельность человека по своему масштабу и значению сделалась сравнимой с процессами самой природы" /Ферсман, 1934, с. 297/ и подходит к тому рубежу, за которым от природы можно ожидать непредсказуемых крупномасштабных ответных действий. Отсюда очевидна необходимость организации и проведения широкого и разностороннего мониторинга окружающей среды, в том числе и гидрогеохимического. По этому вопросу за последние 20 лет проведен ряд организационных мероприятий международного уровня /Тютюнова, 1987/.

- Адамов Э.В., Панин В.В. Бактериальное и химическое выщелачивание металлов // Обогащение полезных ископаемых. - М.: ВИНТИ, 1974. - Т. 8. - С. 5-67.
- Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело - жидкость). - Л.: Химия, 1974. - 254 с.
- Ананян А.А. Перемещение влаги в мерзлых рыхлых горных породах под влиянием сил электроосмоса // Коллоид. журн. - 1952. - Т. 14, № 1. - С. 1-9.
- Ананян А.А. Кристаллизация воды в замерзающих и мерзлых горных породах // Современное представление о связанной воде в породах. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 59-69.
- Анисимова Н.П. Криогенная метаморфизация химического состава подземных вод // Междунар. конф. по мерзлотоведению. - Якутск: Кн. изд-во, 1973. - С. 5-12.
- Арабаджи В.И. О некоторых электрических свойствах воды и льда // Журн. эксперим. и теорет. физики. - 1956. - Т. 30, № 1. - С. 193-195.
- Аренс В.Ж. Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых. - М.: Недра, 1975. - 285 с.
- Баденков Ю.П. Задачи геохимии в изучении процессов воздействия общества на окружающую среду // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. - Владивосток: Кн. изд-во, 1976. - С. 3-16.
- Бакаев В.А. К вопросу о фазовых переходах в веществе, адсорбированном высокодисперсным телом // Современное представление о связанной воде в породах. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 17-20.
- Бакаев В.А., Киселев В.Ф., Красильников К.Г. Понижение температуры плавления воды в капиллярах пористого тела // Докл. АН СССР. - 1959. - Т. 125, № 4. - С. 831-834.
- Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. - Л.: Химия, 1973. - 446 с.
- Боженова А.П. Значение осмотических сил в процессе миграции влаги в грунтах // Материалы по лабораторному исследованию мерзлых грунтов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - Сб. 3. - С. 129-141.
- Боженова А.П., Бакунин ч.Г. Экспериментальные исследования механизмов передвижения влаги в промерзающих грунтах // Там же. - С. 117-128.
- Бокый Г.Б. Кристаллохимические соображения о поведении воды в мерзлых горных породах // Вестн. МГУ. Сер. геол. - 1961. - № 1. - С. 15-21.
- Бондаренко Н.Ф., Нерпин С.В. Исследование свойств граничных фаз жидкости электроосмотическим методом // Современное представление

- о связанной воде в породах. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 115-122.
- Букаты М.Б., Зуев В.А., Назаров А.Д., Шварцев С.Л. Гидрогеохимия криолитозоны Тунгусского бассейна в связи с прогнозом нефтегазоносности // Миграция химических элементов в криолитозоне. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. - С. 78-99.
- Вейнберг Б.П. Лед. Свойства, возникновение и исчезновение льда. - М.: Л.: Гостехиздат, 1940. - 524 с.
- Вернадский В.И. История минералов земной коры: В 2 т. - М.: Госхимтехиздат, 1923-1933. - Т. 2, ч. Г; вып. I: История природных вод. - 1933. - 201 с.
- Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. - Л.: Химия, 1971. - 248 с.
- Вода в дисперсных системах. - М.: Химия, 1989. - 286 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. - М.: Мир, 1968. - 367 с.
- Гиббс Д. Термодинамические работы. - М.; Л.: Гостехиздат, 1950. - 492 с.
- Гинсбург Г.Д., Неизвестнов Я.В. Гидродинамические и гидрохимические процессы в области охлаждения земной коры // II Междунар. конф. по мерзлотоведению. - Якутск, 1973. - Вып. 5. - С. 22-28.
- Глинка Н.Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1982. - 719 с.
- Глобус А.М. Некоторые данные о подвижности почвенно-грунтовой влаги под действием температурного градиента // Современные представления о связанной воде в породах. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 106-114.
- Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных минералов. - М.: Недра, 1977. - 215 с.
- Головко Э.А., Розенталь А.К., Седелников В.А., Сухорев В.М. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1978. - 199 с.
- Голубев В.С. Динамика геохимических процессов. - М.: Недра, 1981. - 206 с.
- Голубев В.С., Кричевец Г.Н. Динамика геотехнологических процессов. - М.: Недра, 1989. - 120 с.
- Григорьева В.Г. О понижении температуры замерзания воды в дисперсных грунтах // Материалы по лабораторному исследованию мерзлых грунтов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - Сб. 3. - С. 177-194.
- Дамбраускас А.П. Симплексный поиск. - М.: Энергия, 1979. - 95 с.
- Дербенева М.М. К вопросу о тепловых эффектах физико-химических реакций // Процессы тепло- и массопереноса в мерзлых горных породах. - М.: Наука, 1965. - С. 66-72.
- Дильман В.В., Полянин А.Д. Методы модельных уравнений и аналогий. - М.: Химия, 1988. - 303 с.
- Доливо-Добровольский В.В. Некоторые закономерности процесса растворения дисперсного твердого вещества // Зап. Ленингр. горн. ин-та. - 1963. - Т. 42, вып. 3. - С. 3-24.
- Достовалов Б.Н. Структуры, фазовые переходы и свойства свободной и связанной воды // II Междунар. конф. по мерзлотоведению. - Якутск, 1973. - Вып. 4. - С. 116-125.
- Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. - М.: Изд-во МГУ, 1988. - 191 с.
- Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1983. - 423 с.
- Иванов А.В. Гидрохимические процессы при наледообразовании. - Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1983. - 107 с.
- Иванов А.В. Теория криогенных и гляциогенных гидрохимических процессов // Итоги науки и техники. Сер. Гляциология. - М.: Изд-во АН СССР, 1987. - 234 с.
- Иванов А.В., Базарова В.Б. Химическое выветривание пирита с водой и различными водными растворами при положительных и отрицательных температурах // Миграция химических элементов в криолитозоне. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. - С. 115-123.
- Иванов О.П. О возрасте и особенностях формирования зон окисления сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты // Учен. зап. ЦНИИОлова, - 1965. - № 3. - С. 11-17.
- Иванов О.П. Основные факторы развития зон окисления сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты // Геохимия. - 1966. - № 9. - С. 1095-1106.
- Иванов О.П. О криогенных солевых ореолах рассеяния рудных компонентов // Учен. зап. ЦНИИОлова. - 1967. - № 1. - С. 3-12.
- Игнатов А.А. Физико-химические процессы горного производства. - М.: Наука, 1986. - 96 с.
- Игнатов А.А., Гончаров М.А., Птицын А.Б. Модель динамики кучного выщелачивания удоканских руд // IV Всесоюз. симпозиум. "Кинетика и динамика геохимических процессов": Тез. докл. - Киев: Наук. думка, 1983. - С. 132-134.
- Игнатов А.А., Макаревич А.Л., Птицын А.Б. К расчету массообменных процессов при выщелачивании кусковых руд // Материалы семинара-симпозиума "Бурение геотехнологических скважин". - М., 1984. - С. 163-168.
- Игнатов А.А., Птицын А.Б. Модель динамики выщелачивания руд цветных металлов // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. - 1985. - № 4. - С. 84-89.
- Канищев А.Д., Спиринов Э.К. Гидрогеологические аналогии геотехнологий металлов // Докл. АН СССР. - 1989. - Т. 304, № 3. - С. 706-709.
- Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. - М.: Наука, 1972. - 248 с.
- Карпов И.К., Киселев А.И., Дорогокупец П.И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976. - 123 с.
- Кингери У.Д., Гуднау У.Х. Миграция рассола в соленом льду // Лед и снег. - М.: Мир, 1966. - С. 214-225.
- Ковальский В.В. Геохимическая экология. - М.: Наука, 1974. - 215 с.
- Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. - Л.: Химия, 1968. - 428 с.
- Кожара В.Д. Некоторые особенности водной миграции химических элементов в районах многолетней мерзлоты в связи с гидрохимическими поисками // Тр. ИГЕМ. - 1963. - Вып. 99. - С. 122-134.
- Кокин А.В. Бериллий в сульфатах криолитозоны Южного Верхоянья // Докл. АН СССР. - 1982. - Т. 267, № 5. - С. 1229-1230.
- Кокин А.В. К проблеме криогенной миграции элементов (на примере Верхоянья) // Миграция химических элементов в криолитозоне. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. - С. 40-50.
- Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // Докл. АН СССР. - 1941. - Т. 31, № 2. - С. 99-101.
- Колонин Г.Р., Гаськова О.Л. Комплексообразование железа, кобальта, никеля и меди в водных растворах с неорганическими лигандами (обзор литературных данных). - М., 1984. - Деп. в ВИНТИ 19.10.84, № 7151-84.
- Колонин Г.Р., Птицын А.Б. Термодинамический анализ условий гидротер-



- мального рудообразования. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1974. – 102 с.
- Колотов Б.А., Крайнов С.Р., Рубейкин В.З. и др. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1983. – 199 с.
- Коннова О.С. Особенности кристаллообразования сегрегационного льда в промерзающих дисперсных горных породах и роль обменных катионов в этом процессе // Физико-химические процессы в промерзающих и мерзлых горных породах. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 47–56.
- Коновалов Г.С., Иванова А.А., Колесникова Т.Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР // Геохимия осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1968. – С. 72–87.
- Коркина Р.И. Электрические потенциалы в замерзающих растворах и их влияние на миграцию // Процессы тепло- и массообмена в мерзлых горных породах. – М.: Наука, 1965. – С. 56–65.
- Кравцов Е.Д. Проявление выщелоченных руд в криогенной зоне окисления // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. – 1986. – Вып. 6, ч. 115. – С. 721–726.
- Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. – М.: Недра, 1977. – 295 с.
- Крейтер В.М., Аристов В.В., Волинский И.С. и др. Поведение золота в зоне окисления золоторудных месторождений. – М.: Госгеолтехиздат, 1958. – 265 с.
- Кренделев Ф.П., Бакун Н.Н., Володин Р.Н. Медистые песчаники Удокана. – М.: Наука, 1983. – 246 с.
- Крюков П.А., Жучкова А.А. Физико-химические явления, связанные с выделением растворов из горных пород // Современное представление о связанной воде в породах. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 95–105.
- Кудрявцев В.А., Ершов Э.Д., Чеверев В.Г. Миграция влаги в дисперсных грунтах различного состава, строения, сложения и свойств // II Междунар. конф. по мерзлотоведению. – Якутск, 1973. – Вып. 4. – С. 125–134.
- Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. – М.: Гостехиздат, 1954а. – 310 с.
- Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. – М.: Гостехиздат, 1954б. – 404 с.
- Кузнецов В.И., Питулько В.М. Критерии установления криогенного происхождения вторичных ореолов рассеяния рудных месторождений // Изв. вузов. Геология и разведка. – 1974. – № 4. – С. 70–73.
- Лимаренко С.В. Исследование кинетики выщелачивания меди из окисленных медных руд: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Львов, 1974. – 46 с.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.
- Лопаткин А.А. Новые тенденции в термодинамике адсорбции на твердых поверхностях // Физическая химия, современные проблемы. – Л.: Химия, 1987. – С. 89–127.
- Макаров В.Н. Миграция микроэлементов в водах основных геохимических ландшафтов северо-востока Якутии // Взаимосвязь поверхностных и подземных вод мерзлой зоны. – Якутск: ИМ СО АН СССР, 1980. – С. 114–127.
- Макаров В.Н. Подвижность химических элементов в перигляционном литогенезе // Миграция химических элементов в криопитозоне. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. – С. 50–61.
- Макаров В.Н., Винокуров И.П. Криогеохимические поля месторождений полезных ископаемых // Там же. – С. 4–13.
- Маленков Г.Г. Зеркально-симметрическая структура жидкой воды и опыт геометрического подхода к связанной воде // Современное представление о связанной воде в породах. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 50–54.
- Мельников П.И., Иванов О.П., Макаров В.Н. и др. Явление криогенной миграции химических элементов и его значение для поисков месторождений в районах многолетней мерзлоты // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 303, № 4. – С. 963–967.
- Наркелю Л.Ф., Трубачев А.И., Салихов В.С. и др. Окисленные руды Удокана. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987. – 100 с.
- Наумов А.А. Планирование экспериментов и анализ данных при наличии случайной и систематической ошибок. Ч. III. – Деп. в ВИНТИ 4.11.82, № 5443–82 Деп.
- Наумов А.А., Птицын А.Б. Поисковые процедуры в задачах управления процессами выщелачивания руд // V Всесоюз. школа "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий": Тез. докл. – Новосибирск, 1985. – С. 199–201.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 237 с.
- Некрасов И.А., Климовский И.В. Вечная мерзлота зоны БАМ. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978. – 118 с.
- Нерсесова З.А. Влияние обменных катионов на фазовый состав воды в мерзлых грунтах // Материалы по лабораторному исследованию мерзлых грунтов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – Сб. 3. – С. 168–176.
- Нерсесова З.А. Теплота смачивания и поверхность грунтов при взаимодействии с водой // Физико-химические процессы промерзающих и мерзлых горных пород. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 28–39.
- Общее мерзлотоведение (геокриология). – М.: Изд-во МГУ, 1978. – 463 с.
- Орлов А.И. Интенсификация процесса выщелачивания (на примере гидрометаллургии меди): Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1971. – 52 с.
- Основы геокриологии. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – Ч. 1. – 459 с.
- Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. – 284 с.
- Пандуркина Т.К., Наумов А.А., Птицын А.Б. Выщелачивание меди из руд Удоканского месторождения щелочными растворами // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. – 1984. – № 6. – С. 94–99.
- Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). – М.: Недра 1968. – 331 с.
- Перельман А.И. Геохимия биосферы и ионосферы // Биогеохимические циклы в биосфере. – М.: Наука, 1976. – С. 86–98.
- Перельман А.И., Борисенко Е.Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза // Вопр. геохимии. – 1962. – Вып. 3. – С. 30–39.
- Перельман А.И., Борисенко Е.Н. Геохимические типы концентрации меди в зоне гипергенеза // Геохимия процессов рудообразования. – М.: Наука, 1982. – С. 239–247.
- Петров А.С., Птицын А.Б., Толкунов Б.Л. Применение геотехнологии в комплексе прогрессивных технических решений по освоению Удоканского медного месторождения // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. – 1982. – № 3. – С. 81–84.
- Питулько В.М. Вторичные ореолы рассеяния в криопитозоне. – Л.: Недра, 1977. – 177 с.

Питулько В.М. Влияние криогенеза на формирование вторичных геохимических полей месторождений полезных ископаемых // Миграция химических элементов в криолитозоне. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. - С. 21-40.

Питулько В.М., Шварцев С.Л. Геохимические методы поисков рудных месторождений в областях криогенеза // Сов. геология. - 1977. - № 3. - С. 94-97.

Птицын А.Б., Сысоева Е.И. О выщелачивании меди из руд при отрицательной температуре // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. - 1987. - № 3. - С. 105-106.

Птицын А.Б., Сысоева Е.И. Некоторые вопросы геохимии меди в криолитозоне // Геология и геофизика. - 1988. - № 12. - С. 54-61.

Птицын А.Б., Трифонова Н.А., Зарубина Р.Ф., Ефимова А.Н. Роль бактерий в низкотемпературном выщелачивании медных руд // Геология и геофизика. - 1990. - № 5. - С. 143-146.

Романов В.П. Исследование связи электроповерхностных свойств с переносом ионов в мерзлых породах // Миграция химических элементов в криолитозоне. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. - С. 107-114.

Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. - 173 с.

Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - Л.: Химия, 1967. - 388 с.

Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. - М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. - 335 с.

Справочник по растворимости солевых систем: В 4 т. - М.: Госхимиздат, 1953-1963. - Т. IV. - 1963. - С. 2231-2879.

Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. - 447 с.

Сысоева Е.И., Птицын А.Б. Экспериментальное изучение особенностей геохимии меди в условиях мерзлоты // Всесоюз. симпозиум "Геохимия в локальном металлогенетическом анализе": Тез. докл. - Новосибирск, 1986. - С. 32-34.

Тайсаев Т.Т., Плюснин А.М. Особенности миграции золота в высокогорных гольцовых ландшафтах криолитозоны // Миграция химических элементов в криолитозоне. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. - С. 61-70.

Толстихин Н.И. Криосфера и криопэги Земли и планет // Там же. - С. 13-21.

Тютюнов И.А. Процессы изменения и преобразования почв и горных пород при отрицательной температуре. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 143 с.

Тютюнов И.А. Физико-химическое изменение горных пород на Крайнем Севере // Физико-химические процессы в промерзающих и мерзлых породах. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - С. 7-27.

Тютюнов И.А. Криогенные процессы в почвах и горных породах. - М.: Наука, 1965. - 164 с.

Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. - М.: Наука, 1987. - 333 с.

Уошборн А.Л. Мир холода. - М.: Прогресс, 1988. - 380 с.

Федякин Н.Н. Изменение структуры воды в результате пленочного движения // Современное представление о связанной воде в породах. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 82-94.

Ферсман А.Е. Геохимия: В 4 т. - Л.: ОНТИ - ХИМТЕОРЕТ, 1933 - 1939. - Т. II. - 1934. - 354 с.

Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. - М.: Изд-во иностр. лит., 1952. - 628 с.

Цуриков В.Л., Цурикова А.П. О содержании рассола в морском льду // Океанология. - 1972. - Т. 12, № 15. - С. 792-802.

Цытович Н.А. К теории равновесного состояния воды в мерзлых грунтах // Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. - 1945. - № 5/6. - С. 493-502.

Цытович Н.А. О незамерзающей воде в рыхлых горных породах // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1947. - № 3. - С. 39-48.

Цытович Н.А., Кроник Я.А. Физические и механические свойства мерзлых и оттаивающих крупнообломочных грунтов // II Междунар. конф. по мерзлотоведению. - Якутск, 1973. - Вып. 4. - С. 52-62.

Чистотинов Л.В. Миграция влаги в промерзающих неводонасыщенных грунтах. - М.: Наука, 1973. - 144 с.

Чистотинов Л.В. Физико-геологические процессы в промерзающих и протаивающих породах // Тр. ВСЕГИНГЕО. - 1974. - Вып. 7. - 79 с.

Шварцев С.Л. Некоторые результаты гидрохимических исследований в условиях многолетней мерзлоты // Геология руд. месторождений. - 1963. - № 2. - С. 100-110.

Шварцев С.Л. Геохимические методы поисков рудных месторождений в районах с развитием многолетнемерзлых пород // Геохимия. - М.: Наука, 1972. - С. 129-137.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. - М.: Недра, 1978. - 278 с.

Шварцев С.Л., Лукин А.А. Гидрогеохимическая зональность подземных вод некоторых сульфидных месторождений в многолетнемерзлых породах // Криогенные процессы в почвах и горных породах. - М.: Наука, 1965. - С. 141-149.

Шварцев С.Л., Шубенин Н.Г. Особенности формирования микрокомпонентного состава подземных вод зоны криогенеза (на примере западной части Сибирской платформы) // Геология и геофизика. - 1973. - № 11. - С. 69-74.

Швецов П.Ф. Криогенные геохимические поля на территории многолетней криолитозоны // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1961. - № 1. - С. 46-51.

Швецов П.Ф., Гречишев С.Е., Чистотинов Л.В. Основные закономерности криогенных процессов в пылевато-глинистых и песчаных образованиях // II Междунар. конф. по мерзлотоведению. - Якутск, 1973. - Вып. 4. - С. 63-73.

Щеглов В.Д., Дмитриев Е.М. Некоторые критерии оценки запасов подземных вод подлассных таликов // Там же. - Вып. 5. - С. 81-89.

Шпак А.А. Термальные воды Кодаро-Удоканского района // Изв. Забайкал. отд. Геогр. о-ва СССР. - 1965. - Т. 1, вып. 3. - С. 87-95.

Юргенсон Г.А., Безродных Ю.П. О зоне окисления Удоканского месторождения меди и ее роли в формировании температурного поля многолетнемерзлых пород // Геокриологические условия Забайкальского Севера. - М.: Наука, 1966. - С. 53-54.

Яхонтова Л.К. Регулирующая роль кислотно-основных характеристик минералов в гипергенезе // Докл. АН СССР. - 1987. - Т. 294, № 6. - С. 1448-1450.

Allan R.J., Hornbook E.H.W. Development of geochemical techniques - in permafrost, coppermine river region // Can. Mining J. - 1970. - Vol. 91, N 4. - P. 45-48.

Fogler H.S., McCune C.C. On the extension of the model of matrix acid stimulation to different sandstones // AIChE J. - 1976. - Vol. 22, N 4. - P. 799-805.

Glew D. N., Hames D.A. Aqueous nonelectrolyte solutions.



- Pt X. Mercury solubility in water // Can. J. Chem. - 1971.- Vol. 49, N 19. - P. 3114-3118.
- Habashi F. Die Ablösung von Sulfidmineralien Ihre theoretische Grundlage und technische Anwendungen // Metall.- 1970. - Vol. 24, N 10. - P. 1074-1082.
- Harkins W.D. The physical chemistry of surface films. - N.Y.: Reinhold, 1952. - 413 p.
- Hekim Y., Fogler H.S. On the movement of multiple reaction zones in porous media // AIChE J. - 1980. - Vol. 26, N 3. - P. 403-411.
- Letowski F., Augustowska R. Ore leaching model with partial decomposition of rocks. II. Laboratory tests // Hydrometallurgy. - 1980. - N 6. - P. 135-146.
- Loveday B.K. A model for the leaching of non-porous particles // J. S. Afr. Inst. Min. and Metall. - 1975. - Sept. - P. 16-19.
- Madsen B.W., Wadsworth M.E., Groves R.D. Application of a mixed kinetics model to the leaching of low grade copper sulfide ores // Trans. Soc. Min. Eng. AIME. - 1975. - Vol. 258, N 1. - P. 69-74.
- Pojar M. In-place leaching of a copper sulfide deposit // 47th An. Meet. Min. Sec. AIME. - 1974. - Ser. 1. - P. 10-16.
- Puri B.R., Sharma L.R., Lakhnopal M.L. Freezing point of water held in porous bodies at different vapor pressures // J. Phys. Chem. - 1954. - Vol. 58, N 4. - P. 289-292.
- Puri B.R., Singh D.D., Myer Y.R. Freezing points of liquids adsorbed on porous solids // Trans. Farad. Soc. - 1957. - Vol. 53, N 4. - P. 530-534.
- Roach G.D.I., Prosser A.P. Predicting the efficiency of chemical processes in the treatment of ores and low-grade concentrates // Hydrometallurgy. - 1975. - N 1. - P. 79-91.
- Roach G.D.I., Prosser A.P. Prediction of rates of chemical processes for treatment of low-grade materials: theory and tests for mass-transfer controlled reactions // Trans. Inst. Min. and Metall. - 1978. - Vol. 87. - P. 129-138.
- Roman R.T., Benner B.R. The dissolution of copper concentrates // Miner. Sci. and Eng. - 1973. - Vol. 5, N 1. - P. 3-24.
- Rosenweig M.D. Copper makers look to sulfide hydrometallurgy // Chem. Eng. - 1976. - Vol. 83. - N 1. - P. 79-91.
- Ward M.H. Engineering for in situ leaching // Mining Congr. - 1973. - Vol. 59, N 1. - P. 21-27.
- Williams P.I. Specific heats and unfrozen water content of frozen soils // Proc. First Can. Conf. Permafrost. - 1963. - Mem. 76.
- Wood J.M. Biological processes involved in the cycling of elements between soil or sediments and the aqueous environment // Hydrobiologia. - 1987. - Vol. 42. - P. 31-42.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
1. Химическое выветривание в криолитозоне . . . . .	6
2. Подвижность и формы миграции химических элементов в криолитозоне . . . . .	13
3. Миграция влаги в криолитозоне . . . . .	16
4. О понижении температуры замерзания растворов . . . . .	23
4.1. Система порода - лед - раствор, строение и свойства . . . . .	23
4.2. Влияние поверхности минеральных частиц . . . . .	25
4.3. Криогенное концентрирование растворов . . . . .	29
4.4. Зависимость температуры замерзания от влажности . . . . .	35
5. Криогенное рудообразование . . . . .	41
6. Некоторые вопросы термодинамики дисперсных промерзающих систем . . . . .	44
6.1. Термодинамика водных пленок . . . . .	44
6.2. Влияние мерзлоты на устойчивость минеральных видов . . . . .	47
7. Моделирование процессов выщелачивания руд и пород . . . . .	48
7.1. Моделирование равновесных систем . . . . .	50
7.2. Математическое моделирование процесса выщелачивания руд . . . . .	56
7.3. Математическое планирование экспериментов . . . . .	71
7.4. Экспериментальное изучение процесса выщелачивания руд . . . . .	73
7.5. Сопоставление результатов экспериментального и математического моделирования . . . . .	92
7.6. Автоматизированная система управления процессом выщелачивания руд . . . . .	99
7.7. Природная модель геотехнологического процесса . . . . .	101
8. Некоторые следствия и практические рекомендации . . . . .	106
9. Возможные экологические последствия неконтролируемого складирования отвалов . . . . .	108
Список литературы . . . . .	111

6

Научное издание

Птицын Алексей Борисович

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ГЕОТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛОВ  
В УСЛОВИЯХ МЕРЗЛОТЫ

Редактор издательства С.А. Садко

Художественный редактор Л.В. Матвеева

Художник Е.Ф. Гришин

Технический редактор Н.М. Остроумова

---

ИБ № 42825

Сдано в набор 02.09.91. Подписано к печати 26.11.91.  
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 7,5. Усл. кр.-отт. 7,8. Уч.-изд. л. 7,5.  
Тираж 600 экз. Заказ № 948. Цена 2 р. 40 к.

---

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука",  
Сибирское отделение, 630099 Новосибирск, ул. Советская, 18.

4-я типография издательства "Наука". 630077 Новосибирск,  
ул. Станиславского, 25.



2 р. 40 к.

2002

2002



· НАУНА ·

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ