

**ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИНФИЛЬТРАЦИОННЫХ ВОД В СИСТЕМЕ: «СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ – РУДНИЧНЫЕ ВОДЫ»**

**А.Л. Котельникова, В.П. Молошаг**

Одной из ключевых проблем экологии и геохимии является исследование процессов формирования химического состава подземных и поверхностных вод в районах с высокой техногенной нагрузкой. К таким зонам относятся участки разработки медноколчеданных месторождений, являющиеся источником образования кислых рудничных вод. Участие этих агрессивных растворов в окислительном выветривании сульфидсодержащих пород вносит свой вклад в формирование химического состава природных вод в районах, прилегающих к этим участкам.

Для количественной оценки закономерностей гидрогеохимических процессов в системе

«сульфидсодержащие породы–рудничные воды» нами использовалось физико-химическое компьютерное моделирование на основе термодинамических методов, позволяющее прогнозировать показатель кислотности рН, окислительный потенциал Eh, ионную силу I и общий химический состав формирующихся подземных и поверхностных вод.

Термодинамические расчеты были проведены с использованием программного комплекса «Селектор-W», разработанного И.К. Карповым и В.К. Чудненко (ИГ СО РАН, Иркутск), основанного на методе минимизации термодинамических потенциалов и обла-

Таблица 1

## Химический состав гранодиоритов и рудничных вод

Гранодиориты	Количество, моль	Рудничные воды	Количество, г/л
SiO <sub>2</sub>	1,0820	Al	0,169
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0056	Fe <sup>3+</sup>	0,005
FeO	0,0370	Fe <sup>2+</sup>	1,927
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0110	Zn	0,008
H <sub>2</sub> O	0,0580	Cu	0,007
K <sub>2</sub> O	0,0700	Ca	0,180
Na <sub>2</sub> O	0,6000	Mg	0,104
CaO	0,7900	Na	0,096
MgO	0,0470	K	0,008
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1560	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,268
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,093
Сульфиды		Cl <sup>-</sup>	0,038
FeS <sub>2</sub>	0,0083 (1%), 0,042 (5 %), 0,083 (10%)	SiO <sub>2</sub>	0,047
CuFeS <sub>2</sub>	0,0055 (1%), 0,027 (5 %), 0,055 (10%)	pH	2,8

дающего возможностями объединения динамики и массопереноса в мегасистемах. Решение задач химического равновесия (полного или метастабильного) реализуется как решение задач выпуклого программирования. Вычислительная основа этого подхода – метод внутренних точек, который зарекомендовал себя как один из наиболее надёжных и безотказных алгоритмов минимизации, позволяющий вводить одно- и двусторонние ограничения на искомые параметры физико-химических моделей [Карпов и др., 1995].

В качестве модельного объекта выбрано Красногвардейское медноколчеданное месторождение, расположенное в Красноуральском районе Свердловской области. Схожесть химического состава и температуры рудничных вод Красногвардейского месторождения [Первов, 1958] и Южноуральского колчеданного месторождения Блява позволило нам использовать для моделирования данные работы [Шалдун, 1948] как более полные. Петрохимический состав значительной части рудовмещающих и вскрышных вулканогенных пород, без учета сульфидной минерализации, в первом приближении можно считать близким к гранодиоритам. Естественно, мы отдаем себе отчет в том, что рассматриваемые породы в значительной степени были подвержены гид-

ротермальным изменениям. В связи с изложенным, использование термина «гранодиорит» на данном этапе является в значительной степени условным. Химический состав гранодиоритов был взят из справочника [Краткий..., 1970]. В расчетах использовались гранодиориты с процентным содержанием сульфидов 1, 5, 10 %. Данные по химическому составу исходных рудничных вод и гранодиоритов представлены в табл. 1.

Компьютерная модель системы «вмещающие сульфидсодержащие гранодиориты – рудничные воды» была создана под руководством В.А.Бычинского (ИГ СО РАН, г. Иркутск). В расчетах в основном использовалась термодинамическая база данных SUPCRT92 [Johnson, 1992].

Система включала 14 независимых компонентов: Al, Fe, Si, Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Cl, S, P, H, O. Исследовалось влияние содержания сульфидов во вмещающих гранодиоритах и свободного кислорода в рудничных водах, а также фактора времени на формирование химического состава растворов выщелачивания и твердых продуктов выветривания при температуре 25 °С, давлении 1 атм и отношении масс порода/водный раствор 1/10. Результаты компьютерного моделирования представлены в табл. 2-4. Формы нахождения элементов в водных растворах с концентрациями ниже  $n \cdot 10^{-9}$  моль/кг H<sub>2</sub>O не рассматривались.

Анализ данных компьютерного моделирования показал, что в системе «вмещающие сульфидсодержащие гранодиориты–кислые рудничные воды» в водных растворах преобладает сульфат-анион с концентрацией  $n \cdot 10^{-2}$  моль/кг H<sub>2</sub>O. Концентрация аниона Cl<sup>-</sup> ( $n \cdot 10^{-3}$  моль/кг H<sub>2</sub>O) постоянна в условиях данного компьютерного эксперимента. В то же время наблюдается прямая зависимость от  $m_{O_2}$  и обратная от pH для HCl<sup>0</sup> в растворе с тенденцией роста концентрации этой частицы с увеличением кислотности раствора. Повышение общей концентрации HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (от  $n \cdot 10^{-3}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  моль/кг H<sub>2</sub>O) с нарастанием кислорода в системе можно связать с окислением сульфидов. При увеличении концентрации кислорода pH раствора уменьшается, а Eh повышается. Кроме того, для всех вариантов отмечена зависимость pH от степени протекания реакции: более низкое значение pH вначале процесса сменяется повышением pH к концу. Влияние содержания сульфидов во вмещающих гранодиоритах нами не обнаружено.

**Химический состав водного раствора (моль/кг H<sub>2</sub>O) и вторичных твердых фаз (моль) в зависимости от степени выщелачивания гранодиоритов кислыми рудничными водами при m<sub>O2</sub> = 0**

ξ	1	2	3	4	5	6
Eh, В	0,2677	0,2586	0,2576	0,2566	0,2471	0,1864
pH	2,6654	2,5208	2,5166	2,5383	2,7369	3,9887
I	0	0	0	0,2623	0,2648	0,2408
Na <sup>+</sup>	3,535·10 <sup>-3</sup>	3,788·10 <sup>-3</sup>	3,805·10 <sup>-3</sup>	3,907·10 <sup>-3</sup>	4,929·10 <sup>-3</sup>	1,519·10 <sup>-2</sup>
NaCl <sup>0</sup>	3,963·10 <sup>-7</sup>	2,721·10 <sup>-7</sup>	2,746·10 <sup>-7</sup>	2,820·10 <sup>-7</sup>	3,549·10 <sup>-7</sup>	1,028·10 <sup>-6</sup>
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,638·10 <sup>-4</sup>	2,128·10 <sup>-4</sup>	2,059·10 <sup>-4</sup>	2,117·10 <sup>-4</sup>	2,703·10 <sup>-4</sup>	8,081·10 <sup>-4</sup>
K <sup>+</sup>	1,318·10 <sup>-4</sup>	1,894·10 <sup>-4</sup>	1,909·10 <sup>-4</sup>	2,028·10 <sup>-4</sup>	3,220·10 <sup>-4</sup>	3,008·10 <sup>-7</sup>
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,635·10 <sup>-5</sup>	1,065·10 <sup>-5</sup>	1,048·10 <sup>-5</sup>	1,115·10 <sup>-5</sup>	1,793·10 <sup>-5</sup>	1,621·10 <sup>-8</sup>
Mg <sup>2+</sup>	9,897·10 <sup>-3</sup>	9,899·10 <sup>-3</sup>	9,899·10 <sup>-3</sup>	9,903·10 <sup>-3</sup>	9,946·10 <sup>-3</sup>	1,036·10 <sup>-2</sup>
MgCl <sup>+</sup>	2,663·10 <sup>-6</sup>	9,000·10 <sup>-7</sup>	8,703·10 <sup>-7</sup>	8,703·10 <sup>-7</sup>	8,716·10 <sup>-7</sup>	8,642·10 <sup>-7</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1,764·10 <sup>-3</sup>	2,726·10 <sup>-3</sup>	2,749·10 <sup>-3</sup>	2,814·10 <sup>-3</sup>	3,460·10 <sup>-3</sup>	9,973·10 <sup>-3</sup>
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,234·10 <sup>-3</sup>	2,739·10 <sup>-4</sup>	2,578·10 <sup>-4</sup>	2,642·10 <sup>-4</sup>	3,288·10 <sup>-4</sup>	9,259·10 <sup>-4</sup>
CaCl <sup>+</sup>	3,342·10 <sup>-7</sup>	1,771·10 <sup>-7</sup>	1,733·10 <sup>-7</sup>	1,773·10 <sup>-7</sup>	2,174·10 <sup>-7</sup>	5,954·10 <sup>-7</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,677·10 <sup>-2</sup>	6,253·10 <sup>-2</sup>	6,277·10 <sup>-2</sup>	6,289·10 <sup>-2</sup>	6,369·10 <sup>-2</sup>	6,107·10 <sup>-2</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,706·10 <sup>-3</sup>	2,920·10 <sup>-3</sup>	2,836·10 <sup>-3</sup>	2,702·10 <sup>-3</sup>	1,732·10 <sup>-3</sup>	9,267·10 <sup>-5</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,067·10 <sup>-3</sup>	1,086·10 <sup>-3</sup>	1,087·10 <sup>-3</sup>	1,086·10 <sup>-3</sup>	1,083·10 <sup>-3</sup>	1,022·10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup>	3,349·10 <sup>-3</sup>	5,884·10 <sup>-3</sup>	5,906·10 <sup>-3</sup>	5,934·10 <sup>-3</sup>	6,207·10 <sup>-3</sup>	8,416·10 <sup>-4</sup>
Al(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	1,160·10 <sup>-3</sup>	3,286·10 <sup>-5</sup>	2,708·10 <sup>-5</sup>	2,725·10 <sup>-5</sup>	2,917·10 <sup>-5</sup>	3,849·10 <sup>-6</sup>
AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,331·10 <sup>-3</sup>	8,158·10 <sup>-5</sup>	6,855·10 <sup>-5</sup>	6,886·10 <sup>-5</sup>	7,279·10 <sup>-5</sup>	9,967·10 <sup>-6</sup>
AlOH <sup>2+</sup>	3,237·10 <sup>-6</sup>	1,099·10 <sup>-6</sup>	1,015·10 <sup>-6</sup>	1,071·10 <sup>-6</sup>	1,767·10 <sup>-6</sup>	4,442·10 <sup>-6</sup>
HCl <sup>0</sup>	2,503·10 <sup>-7</sup>	2,141·10 <sup>-7</sup>	2,128·10 <sup>-7</sup>	2,023·10 <sup>-7</sup>	1,278·10 <sup>-7</sup>	6,675·10 <sup>-9</sup>
Fe <sup>2+</sup>	2,375·10 <sup>-2</sup>	3,290·10 <sup>-2</sup>	3,301·10 <sup>-2</sup>	3,302·10 <sup>-2</sup>	3,262·10 <sup>-2</sup>	2,835·10 <sup>-2</sup>
Fe <sup>3+</sup>	3,745·10 <sup>-10</sup>	1,927·10 <sup>-9</sup>	2,075·10 <sup>-9</sup>	1,996·10 <sup>-9</sup>	1,365·10 <sup>-9</sup>	1,073·10 <sup>-10</sup>
FeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,310·10 <sup>-10</sup>	2,362·10 <sup>-10</sup>	2,357·10 <sup>-10</sup>	2,381·10 <sup>-10</sup>	2,570·10 <sup>-10</sup>	3,738·10 <sup>-10</sup>
FeO <sup>+</sup>	1,471·10 <sup>-11</sup>	5,652·10 <sup>-12</sup>	5,423·10 <sup>-12</sup>	5,756·10 <sup>-12</sup>	9,802·10 <sup>-12</sup>	2,608·10 <sup>-10</sup>
Cu <sup>2+</sup>	5,934·10 <sup>-3</sup>	5,957·10 <sup>-3</sup>	5,958·10 <sup>-3</sup>	5,954·10 <sup>-3</sup>	5,826·10 <sup>-3</sup>	4,289·10 <sup>-3</sup>
Cu <sup>+</sup>	3,789·10 <sup>-5</sup>	2,074·10 <sup>-5</sup>	2,040·10 <sup>-5</sup>	2,121·10 <sup>-5</sup>	3,000·10 <sup>-5</sup>	2,400·10 <sup>-4</sup>
CuCl <sup>0</sup>	5,504·10 <sup>-6</sup>	1,962·10 <sup>-6</sup>	1,946·10 <sup>-6</sup>	2,024·10 <sup>-6</sup>	2,856·10 <sup>-6</sup>	2,146·10 <sup>-5</sup>
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,908·10 <sup>-6</sup>	2,362·10 <sup>-6</sup>	2,398·10 <sup>-6</sup>	2,494·10 <sup>-6</sup>	3,512·10 <sup>-6</sup>	2,470·10 <sup>-5</sup>
CuCl <sup>+</sup>	5,518·10 <sup>-6</sup>	1,890·10 <sup>-6</sup>	1,832·10 <sup>-6</sup>	1,830·10 <sup>-6</sup>	1,786·10 <sup>-6</sup>	1,249·10 <sup>-6</sup>
FeCl <sup>+</sup>	6,047·10 <sup>-6</sup>	2,843·10 <sup>-6</sup>	2,762·10 <sup>-6</sup>	2,761·10 <sup>-6</sup>	2,720·10 <sup>-6</sup>	2,248·10 <sup>-6</sup>
FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,170·10 <sup>-12</sup>	1,873·10 <sup>-12</sup>	1,851·10 <sup>-12</sup>	1,778·10 <sup>-12</sup>	1,212·10 <sup>-12</sup>	9,219·10 <sup>-14</sup>
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6,109·10 <sup>-9</sup>	1,164·10 <sup>-9</sup>	1,065·10 <sup>-9</sup>	1,024·10 <sup>-9</sup>	7,085·10 <sup>-10</sup>	5,610·10 <sup>-11</sup>
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,164·10 <sup>-2</sup>	2,496·10 <sup>-3</sup>	2,380·10 <sup>-3</sup>	2,384·10 <sup>-3</sup>	2,385·10 <sup>-3</sup>	2,013·10 <sup>-3</sup>
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	8,001·10 <sup>-4</sup>	8,010·10 <sup>-4</sup>	8,108·10 <sup>-4</sup>	9,081·10 <sup>-4</sup>	9,662·10 <sup>-4</sup>	4,456·10 <sup>-5</sup>
Твердые фазы						
Гибсит Al(OH) <sub>3</sub>						3,428·10 <sup>-3</sup>
Иллит-Al						1,578·10 <sup>-7</sup>
Смектит- Al					4,354·10 <sup>-7</sup>	1,618·10 <sup>-5</sup>
Смектит- Fe					2,284·10 <sup>-4</sup>	2,877·10 <sup>-3</sup>
Kal <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,182·10 <sup>-5</sup>					1,599·10 <sup>-3</sup>
Cu <sub>2</sub> S	3,050·10 <sup>-4</sup>	3,075·10 <sup>-4</sup>	3,077·10 <sup>-4</sup>	3,092·10 <sup>-4</sup>	3,702·10 <sup>-4</sup>	1,039·10 <sup>-3</sup>
ZnSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	3,500·10 <sup>-3</sup>					

Примечание. ξ – степень протекания процесса; I – ионная сила

**Химический состав водного раствора (моль/кг H<sub>2</sub>O) и вторичных твердых фаз (моль) в зависимости от степени выщелачивания гранодиоритов кислыми рудничными водами при m<sub>O2</sub> = 0,004 моль**

$\xi$	1	2	3	4	5	6
Eh, В	0,4975	0,5157	0,5152	0,5134	0,4962	0,2555
pH	2,3899	2,2426	2,2370	2,2465	2,3571	3,7824
I	0	0	0	0	0,2480	0,2499
Na <sup>+</sup>	3,573·10 <sup>-3</sup>	3,799·10 <sup>-3</sup>	3,817·10 <sup>-3</sup>	3,919·10 <sup>-3</sup>	4,943·10 <sup>-3</sup>	1,517·10 <sup>-2</sup>
NaCl <sup>0</sup>	4,094·10 <sup>-7</sup>	2,747·10 <sup>-7</sup>	2,761·10 <sup>-7</sup>	2,836·10 <sup>-7</sup>	3,577·10 <sup>-7</sup>	1,088·10 <sup>-6</sup>
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,260·10 <sup>-4</sup>	2,018·10 <sup>-4</sup>	1,943·10 <sup>-4</sup>	1,998·10 <sup>-4</sup>	2,563·10 <sup>-4</sup>	8,277·10 <sup>-4</sup>
K <sup>+</sup>	1,798·10 <sup>-4</sup>	1,901·10 <sup>-4</sup>	1,915·10 <sup>-4</sup>	2,035·10 <sup>-4</sup>	3,231·10 <sup>-4</sup>	6,790·10 <sup>-8</sup>
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,019·10 <sup>-5</sup>	1,003·10 <sup>-5</sup>	9,818·10 <sup>-6</sup>	1,044·10 <sup>-5</sup>	1,687·10 <sup>-5</sup>	3,734·10 <sup>-9</sup>
Mg <sup>2+</sup>	9,897·10 <sup>-3</sup>	9,899·10 <sup>-3</sup>	9,899·10 <sup>-3</sup>	9,903·10 <sup>-3</sup>	9,946·10 <sup>-3</sup>	1,036·10 <sup>-2</sup>
MgCl <sup>+</sup>	2,756·10 <sup>-6</sup>	9,264·10 <sup>-7</sup>	8,898·10 <sup>-7</sup>	8,897·10 <sup>-7</sup>	8,924·10 <sup>-7</sup>	9,213·10 <sup>-7</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1,824·10 <sup>-3</sup>	2,735·10 <sup>-3</sup>	2,760·10 <sup>-3</sup>	2,826·10 <sup>-3</sup>	3,474·10 <sup>-3</sup>	9,948·10 <sup>-3</sup>
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,175·10 <sup>-3</sup>	2,650·10 <sup>-4</sup>	2,467·10 <sup>-4</sup>	2,527·10 <sup>-4</sup>	3,157·10 <sup>-4</sup>	9,510·10 <sup>-4</sup>
CaCl <sup>+</sup>	3,572·10 <sup>-7</sup>	1,825·10 <sup>-7</sup>	1,775·10 <sup>-7</sup>	1,816·10 <sup>-7</sup>	2,230·10 <sup>-7</sup>	6,327·10 <sup>-7</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,182·10 <sup>-2</sup>	5,760·10 <sup>-2</sup>	5,794·10 <sup>-2</sup>	5,805·10 <sup>-2</sup>	5,913·10 <sup>-2</sup>	6,226·10 <sup>-2</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,963·10 <sup>-3</sup>	5,176·10 <sup>-3</sup>	5,023·10 <sup>-3</sup>	4,920·10 <sup>-3</sup>	3,886·10 <sup>-3</sup>	1,535·10 <sup>-4</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,089·10 <sup>-3</sup>	1,095·10 <sup>-3</sup>	1,095·10 <sup>-3</sup>	1,095·10 <sup>-3</sup>	1,095·10 <sup>-3</sup>	1,085·10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup>	3,576·10 <sup>-3</sup>	5,884·10 <sup>-3</sup>	5,907·10 <sup>-3</sup>	5,935·10 <sup>-3</sup>	6,210·10 <sup>-3</sup>	3,528·10 <sup>-3</sup>
Al(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	1,066·10 <sup>-3</sup>	3,158·10 <sup>-5</sup>	2,549·10 <sup>-5</sup>	2,562·10 <sup>-5</sup>	2,760·10 <sup>-5</sup>	1,731·10 <sup>-5</sup>
AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,354·10 <sup>-3</sup>	8,377·10 <sup>-5</sup>	6,932·10 <sup>-5</sup>	6,955·10 <sup>-5</sup>	7,361·10 <sup>-5</sup>	4,387·10 <sup>-5</sup>
AlOH <sup>2+</sup>	1,902·10 <sup>-6</sup>	6,125·10 <sup>-7</sup>	5,609·10 <sup>-7</sup>	5,753·10 <sup>-7</sup>	7,727·10 <sup>-7</sup>	1,166·10 <sup>-5</sup>
HCl <sup>0</sup>	4,788·10 <sup>-7</sup>	4,085·10 <sup>-7</sup>	4,060·10 <sup>-7</sup>	3,971·10 <sup>-7</sup>	3,082·10 <sup>-7</sup>	1,146·10 <sup>-8</sup>
Fe <sup>2+</sup>	2,412·10 <sup>2</sup>	3,258·10 <sup>2</sup>	3,271·10 <sup>2</sup>	3,267·10 <sup>2</sup>	3,227·10 <sup>2</sup>	2,331·10 <sup>2</sup>
Fe <sup>3+</sup>	2,869·10 <sup>-6</sup>	4,042·10 <sup>-5</sup>	4,480·10 <sup>-5</sup>	4,170·10 <sup>-5</sup>	2,119·10 <sup>-5</sup>	1,287·10 <sup>-9</sup>
FeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9,724·10 <sup>-7</sup>	2,751·10 <sup>-6</sup>	2,799·10 <sup>-6</sup>	2,660·10 <sup>-6</sup>	1,736·10 <sup>-6</sup>	2,804·10 <sup>-9</sup>
FeO <sup>+</sup>	3,361·10 <sup>-8</sup>	3,574·10 <sup>-8</sup>	3,474·10 <sup>-8</sup>	3,373·10 <sup>-8</sup>	2,831·10 <sup>-8</sup>	1,216·10 <sup>-9</sup>
Cu <sup>2+</sup>	3,662·10 <sup>-4</sup>	3,768·10 <sup>-4</sup>	3,815·10 <sup>-4</sup>	4,121·10 <sup>-4</sup>	7,267·10 <sup>-4</sup>	6,622·10 <sup>-3</sup>
Cu <sup>+</sup>	3,049·10 <sup>-10</sup>	6,005·10 <sup>-11</sup>	5,824·10 <sup>-11</sup>	6,757·10 <sup>-11</sup>	2,321·10 <sup>-10</sup>	2,519·10 <sup>-5</sup>
CuCl <sup>0</sup>	4,523·10 <sup>-11</sup>	5,706e-12	5,557e-12	6,448e-12	2,216·10 <sup>-11</sup>	2,384·10 <sup>-6</sup>
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,926·10 <sup>-11</sup>	6,834e-12	6,807e-12	7,902e-12	2,719·10 <sup>-11</sup>	2,899·10 <sup>-6</sup>
CuCl <sup>+</sup>	3,523·10 <sup>-7</sup>	1,229·10 <sup>-7</sup>	1,198·10 <sup>-7</sup>	1,293·10 <sup>-7</sup>	2,278·10 <sup>-7</sup>	2,056·10 <sup>-6</sup>
FeCl <sup>+</sup>	6,354·10 <sup>-6</sup>	2,896·10 <sup>-6</sup>	2,795·10 <sup>-6</sup>	2,791·10 <sup>-6</sup>	2,754·10 <sup>-6</sup>	1,970·10 <sup>-6</sup>
FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,749·10 <sup>-8</sup>	4,169·10 <sup>-8</sup>	4,202·10 <sup>-8</sup>	3,906·10 <sup>-8</sup>	1,978·10 <sup>-8</sup>	1,187·10 <sup>-12</sup>
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,439·10 <sup>-5</sup>	2,488·10 <sup>-5</sup>	2,305·10 <sup>-5</sup>	2,144·10 <sup>-5</sup>	1,102·10 <sup>-5</sup>	7,016·10 <sup>-10</sup>
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,083·10 <sup>-2</sup>	2,360·10 <sup>-3</sup>	2,224·10 <sup>-3</sup>	2,224·10 <sup>-3</sup>	2,234·10 <sup>-3</sup>	1,699·10 <sup>-3</sup>
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	3,011·10 <sup>-5</sup>	3,003·10 <sup>-5</sup>	2,944·10 <sup>-5</sup>	2,953·10 <sup>-5</sup>	2,835·10 <sup>-5</sup>	2,647·10 <sup>-5</sup>
Твердые фазы						
Гиббсит Al(OH) <sub>3</sub>						7,151·10 <sup>-4</sup>
Гетит FeO(OH)	1,924·10 <sup>-4</sup>				7,128·10 <sup>-9</sup>	5,315·10 <sup>-3</sup>
Смектит- Al						1,985·10 <sup>6</sup>
Смектит- Fe	1,924·10 <sup>-4</sup>	1,927·10 <sup>-4</sup>	1,953·10 <sup>-4</sup>	2,953·10 <sup>-5</sup>	4,634·10 <sup>-4</sup>	2,896·10 <sup>-3</sup>
Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub>	3,116·10 <sup>-3</sup>	3,111·10 <sup>-3</sup>	3,109·10 <sup>-3</sup>	3,094·10 <sup>-3</sup>	2,939·10 <sup>-3</sup>	
KaI <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						1,599·10 <sup>-3</sup>
ZnSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	3,500·10 <sup>-3</sup>					

При заданных условиях алюминий достаточен стабильный, существует в основном в форме Al<sup>3+</sup> (n·10<sup>-3</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O) и в виде сульфатных комплексов (от n·10<sup>-3</sup> до n·10<sup>-5</sup> моль/кг

Химический состав водного раствора (моль/кг H<sub>2</sub>O) и вторичных твердых фаз (моль) в зависимости от степени выщелачивания гранодиоритов кислыми рудничными водами при  $m_{O_2} = 0,01$  моль

$\xi$	1	2	3	4	5	6
Eh, В	0,6384	0,6520	0,6512	0,6507	0,6461	0,5567
pH	1,7409	1,6572	1,6551	1,6573	1,6807	2,1655
I	0	0	0	0,2086	0,2107	0,2399
Na <sup>+</sup>	$3,673 \cdot 10^{-3}$	$3,826 \cdot 10^{-3}$	$3,844 \cdot 10^{-3}$	$3,948 \cdot 10^{-3}$	$4,980 \cdot 10^{-3}$	$1,521 \cdot 10^{-2}$
NaCl <sup>0</sup>	$4,246 \cdot 10^{-7}$	$2,778 \cdot 10^{-7}$	$2,766 \cdot 10^{-7}$	$2,840 \cdot 10^{-7}$	$3,584 \cdot 10^{-7}$	$1,098 \cdot 10^{-6}$
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$3,259 \cdot 10^{-4}$	$1,742 \cdot 10^{-4}$	$1,672 \cdot 10^{-4}$	$1,717 \cdot 10^{-4}$	$2,194 \cdot 10^{-4}$	$7,825 \cdot 10^{-4}$
K <sup>+</sup>	$1,846 \cdot 10^{-4}$	$1,916 \cdot 10^{-4}$	$1,930 \cdot 10^{-4}$	$2,051 \cdot 10^{-4}$	$3,257 \cdot 10^{-4}$	$1,521 \cdot 10^{-3}$
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1,533 \cdot 10^{-5}$	$8,535 \cdot 10^{-6}$	$8,324 \cdot 10^{-6}$	$8,846 \cdot 10^{-6}$	$1,423 \cdot 10^{-5}$	$7,811 \cdot 10^{-5}$
Mg <sup>2+</sup>	$9,897 \cdot 10^{-3}$	$9,899 \cdot 10^{-3}$	$9,899 \cdot 10^{-3}$	$9,903 \cdot 10^{-3}$	$9,946 \cdot 10^{-3}$	$1,036 \cdot 10^{-2}$
MgCl <sup>+</sup>	$2,862 \cdot 10^{-6}$	$9,795 \cdot 10^{-7}$	$9,254 \cdot 10^{-7}$	$9,237 \cdot 10^{-7}$	$9,268 \cdot 10^{-7}$	$9,530 \cdot 10^{-7}$
Ca <sup>2+</sup>	$2,004 \cdot 10^{-3}$	$2,758 \cdot 10^{-3}$	$2,786 \cdot 10^{-3}$	$2,853 \cdot 10^{-3}$	$3,508 \cdot 10^{-3}$	$9,979 \cdot 10^{-3}$
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	$9,952 \cdot 10^{-4}$	$2,417 \cdot 10^{-4}$	$2,210 \cdot 10^{-4}$	$2,256 \cdot 10^{-4}$	$2,808 \cdot 10^{-4}$	$9,193 \cdot 10^{-4}$
CaCl <sup>+</sup>	$4,068 \cdot 10^{-7}$	$1,938 \cdot 10^{-7}$	$1,856 \cdot 10^{-7}$	$1,896 \cdot 10^{-7}$	$2,330 \cdot 10^{-7}$	$6,548 \cdot 10^{-7}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$2,987 \cdot 10^{-2}$	$4,616 \cdot 10^{-2}$	$4,707 \cdot 10^{-2}$	$4,717 \cdot 10^{-2}$	$4,786 \cdot 10^{-2}$	$5,694 \cdot 10^{-2}$
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$2,570 \cdot 10^{-2}$	$1,664 \cdot 10^{-2}$	$1,600 \cdot 10^{-2}$	$1,591 \cdot 10^{-2}$	$1,529 \cdot 10^{-2}$	$5,956 \cdot 10^{-3}$
Cl <sup>-</sup>	$1,090 \cdot 10^{-3}$	$1,093 \cdot 10^{-3}$	$1,093 \cdot 10^{-3}$	$1,093 \cdot 10^{-3}$	$1,093 \cdot 10^{-3}$	$1,095 \cdot 10^{-3}$
Al <sup>3+</sup>	$4,009 \cdot 10^{-3}$	$5,885 \cdot 10^{-3}$	$5,911 \cdot 10^{-3}$	$5,940 \cdot 10^{-3}$	$6,215 \cdot 10^{-3}$	$8,960 \cdot 10^{-3}$
Al(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	$7,313 \cdot 10^{-4}$	$2,756 \cdot 10^{-5}$	$2,148 \cdot 10^{-5}$	$2,141 \cdot 10^{-5}$	$2,290 \cdot 10^{-5}$	$4,260 \cdot 10^{-5}$
AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$1,259 \cdot 10^{-3}$	$8,708 \cdot 10^{-5}$	$6,982 \cdot 10^{-5}$	$6,955 \cdot 10^{-5}$	$7,338 \cdot 10^{-5}$	$1,160 \cdot 10^{-4}$
AlOH <sup>2+</sup>	$5,198 \cdot 10^{-7}$	$1,805 \cdot 10^{-7}$	$1,641 \cdot 10^{-7}$	$1,649 \cdot 10^{-7}$	$1,815 \cdot 10^{-7}$	$7,592 \cdot 10^{-7}$
HCl <sup>0</sup>	$2,116 \cdot 10^{-6}$	$1,573 \cdot 10^{-6}$	$1,540 \cdot 10^{-6}$	$1,531 \cdot 10^{-6}$	$1,452 \cdot 10^{-6}$	$4,817 \cdot 10^{-7}$
Fe <sup>2+</sup>	$8,708 \cdot 10^3$	$1,099 \cdot 10^2$	$1,104 \cdot 10^2$	$1,107 \cdot 10^2$	$1,128 \cdot 10^2$	$1,338 \cdot 10^2$
Fe <sup>3+</sup>	$2,329 \cdot 10^{-4}$	$2,401 \cdot 10^{-3}$	$2,675 \cdot 10^{-3}$	$2,647 \cdot 10^{-3}$	$2,265 \cdot 10^{-3}$	$8,618 \cdot 10^{-5}$
FeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$1,917 \cdot 10^{-5}$	$4,780 \cdot 10^{-5}$	$4,851 \cdot 10^{-5}$	$4,803 \cdot 10^{-5}$	$4,322 \cdot 10^{-5}$	$4,785 \cdot 10^{-6}$
FeO <sup>+</sup>	$1,565 \cdot 10^{-7}$	$1,727 \cdot 10^{-7}$	$1,672 \cdot 10^{-7}$	$1,661 \cdot 10^{-7}$	$1,574 \cdot 10^{-7}$	$5,156 \cdot 10^{-8}$
Cu <sup>2+</sup>	$6,088 \cdot 10^{-7}$	$5,672 \cdot 10^{-7}$	$5,837 \cdot 10^{-7}$	$5,954 \cdot 10^{-7}$	$7,208 \cdot 10^{-7}$	$2,551 \cdot 10^{-5}$
Cu <sup>+</sup>	$2,173 \cdot 10^{-15}$	$4,791 \cdot 10^{-16}$	$4,733 \cdot 10^{-16}$	$4,905 \cdot 10^{-16}$	$7,088 \cdot 10^{-16}$	$8,002 \cdot 10^{-13}$
CuCl <sup>0</sup>	$3,245 \cdot 10^{-16}$	$4,552 \cdot 10^{-17}$	$4,473 \cdot 10^{-17}$	$4,636 \cdot 10^{-17}$	$6,702 \cdot 10^{-17}$	$7,604 \cdot 10^{-14}$
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$3,498 \cdot 10^{-16}$	$5,309 \cdot 10^{-17}$	$5,329 \cdot 10^{-17}$	$5,530 \cdot 10^{-17}$	$8,003 \cdot 10^{-17}$	$9,188 \cdot 10^{-14}$
CuCl <sup>+</sup>	$6,072 \cdot 10^{-10}$	$1,951 \cdot 10^{-10}$	$1,901 \cdot 10^{-10}$	$1,935 \cdot 10^{-10}$	$2,340 \cdot 10^{-10}$	$8,180 \cdot 10^{-9}$
FeCl <sup>+</sup>	$2,380 \cdot 10^{-6}$	$1,031 \cdot 10^{-6}$	$9,808 \cdot 10^{-7}$	$9,807 \cdot 10^{-7}$	$9,991 \cdot 10^{-7}$	$1,168 \cdot 10^{-6}$
FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$1,528 \cdot 10^{-6}$	$2,801 \cdot 10^{-6}$	$2,774 \cdot 10^{-6}$	$2,731 \cdot 10^{-6}$	$2,330 \cdot 10^{-6}$	$8,544 \cdot 10^{-8}$
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$2,967 \cdot 10^{-3}$	$1,511 \cdot 10^{-3}$	$1,363 \cdot 10^{-3}$	$1,337 \cdot 10^{-3}$	$1,154 \cdot 10^{-3}$	$4,850 \cdot 10^{-1}$
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	$2,987 \cdot 10^{-3}$	$7,062 \cdot 10^{-4}$	$6,529 \cdot 10^{-4}$	$6,532 \cdot 10^{-4}$	$6,744 \cdot 10^{-4}$	$9,273 \cdot 10^{-4}$
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	$2,966 \cdot 10^{-5}$	$2,768 \cdot 10^{-5}$	$2,715 \cdot 10^{-5}$	$2,713 \cdot 10^{-5}$	$2,711 \cdot 10^{-5}$	$2,686 \cdot 10^{-5}$
Твердые фазы						
Гетит FeO(OH)				$1,920 \cdot 10^{-2}$	$1,911 \cdot 10^{-2}$	$1,588 \cdot 10^{-2}$
Смектит- Fe	$1,926 \cdot 10^{-4}$	$1,933 \cdot 10^{-4}$	$1,959 \cdot 10^{-4}$	$2,202 \cdot 10^{-4}$	$4,637 \cdot 10^{-4}$	$2,898 \cdot 10^{-3}$
Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub>	$3,299 \cdot 10^3$	$3,299 \cdot 10^3$	$3,299 \cdot 10^3$	$3,299 \cdot 10^3$	$3,302 \cdot 10^3$	$3,314 \cdot 10^3$
ZnSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	$3,500 \cdot 10^{-3}$					

H<sub>2</sub>O). Гидрохсокомплекс алюминия AlOH<sup>2+</sup> присутствует в незначительных количествах (от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $n \cdot 10^{-7}$  моль/кг H<sub>2</sub>O), его концентрация в водном растворе определяется уровнем pH. Увеличение кислотности раствора при-

водит к снижению концентрации AlOH<sup>2+</sup>. В восстановительных условиях при pH около 4 в равновесии с раствором будут находиться алюминийсодержащие фазы-адсорбенты: гиббсит Al(OH)<sub>3</sub>, Al-иллит, Al-смектит, алуни-

$KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ . В окислительных условиях при pH меньше 2,2 алюминий преимущественно находится в растворе.

Преобладающей формой железа во всех рассмотренных вариантах равновесия является  $Fe^{2+}$ , при увеличении Eh концентрация двухвалентного железа несколько снижается, оставаясь в пределах  $n \cdot 10^{-2}$  моль/кг  $H_2O$ . При пониженных значениях Eh наблюдаются ощутимые (около  $n \cdot 10^{-6}$  моль/кг  $H_2O$ ) концентрации сульфатных ( $FeSO_4^0$ ) и хлоридных ( $FeCl^+$ ) комплексов двухвалентного железа. Трехвалентное железо и его комплексы с анионами присутствуют в растворе в минимальном количестве ( $\leq n \cdot 10^{-10}$  моль/кг  $H_2O$ ). Увеличение Eh способствует увеличению разнообразия комплексных частиц железа с концентрацией  $\geq n \cdot 10^{-6}$  моль/кг  $H_2O$ , уменьшению концентрации форм двухвалентного железа с заметным повышением концентрации трехвалентного железа и иона  $Fe^{3+}$ . Прослеживается четкая прямая зависимость концентрации частиц железа от pH. Увеличение pH ведет к уменьшению концентрации форм железа в растворе с накоплением его в твердых фазах, в частности в железистом смектите и гетите. Установлено также, что частица  $FeCl^+$  более активна в менее кислых растворах по сравнению с  $FeCl^{2+}$ .

Для основной формы кремния  $SiO_2^0$  (концентрация в растворах от  $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10^{-5}$  моль/кг  $H_2O$ ) отмечается слабая обратная зависимость от степени выщелачивания гранодиорита и кислотности раствора.

В системе «сульфидсодержащий гранодиорит – кислые рудничные воды», цинк осаждается из раствора в виде гидратированного сульфата цинка – бианчита ( $ZnSO_4(H_2O)_6$ ), который находится в равновесии со всеми рассмотренными растворами.

Концентрация комплексов меди в исследованных растворах определяется величиной Eh. В восстановительных условиях наблюдаются максимальные концентрации меди в раство-

ре ( $n \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $H_2O$ ). Основная форма нахождения меди –  $Cu^{2+}$ , хлоридные комплексы меди и частица  $Cu^+$  присутствуют в количестве  $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-6}$  моль/кг  $H_2O$ . Раствор находится в равновесии с сульфидом меди  $Cu_2S$ . В окислительных условиях при Eh  $0,64 \pm 0,55$  В в растворе медь становится малоподвижной, максимальная концентрация отмечается для  $Cu^{2+}$  –  $n \cdot 10^{-5}$  моль/кг  $H_2O$ . В равновесии с данными растворами находится брошантит –  $Cu_2SO_4(OH)_6$ . Медь наиболее подвижна и полностью находится в растворе без образования собственных твердых фаз при Eh = 0,26 В, pH = 3,78, I = 0,25. Основной формой нахождения меди в данных условиях будет  $Cu^{2+}$  ( $n \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $H_2O$ ).

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие кислых рудничных вод с вмещающими гранодиоритами приводит к увеличению pH и к некоторому уменьшению Eh на заключительных стадиях процесса при любой молярности кислорода в системе. Образование вторичных глинистых минералов будет способствовать аккумуляции в них примесных элементов.

#### Список литературы

- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 4. С. 3-21.
- Краткий справочник по геохимии / Под ред. Войткевича Г.В. и др. М.: Недра, 1970. 77 с.
- Первов В.П. Красноуральская группа колчеданных месторождений // Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала. Вып. 7. Свердловск, 1958. С. 46-48.
- Шадлун Т.П. Минералогия зоны окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале // Труды Института геологических наук. Серия рудных месторождений. 1948. Вып. 96. № 11. С. 34-36.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standart molal thermodynamic properties of mineral gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C // Comput. & Geosci. 1992. № 18. P. 899-947.