

работанного карьера, уже используемого для внутреннего отвалообразования. Таким образом, удалось обнаружить ранее пропущенный участок в пределах зоны карьера, причем с высококачественными рудами. Такие руды можно вскрыть в непосредственной близости от действующей инфраструктуры и это экономически наиболее востребованные запасы.

Приведенный пример наглядно показывает возможности современных средств переинтерпретации геолого-геофизических материалов и эффективность трехмерного метода аналогии при поисковых работах на хорошо изученных территориях, вблизи разведанных и эксплуатируемых рудных месторождений. Описанный подход актуален не только для горнопромышленного комплекса Казахстана, но и, вероятно, для других стран СНГ, nasledовавших советскую минерально-сырьевую базу.

С применением указанных современных программных средств и подходов возможно по-новому взглянуть на старые горнорудные районы и, вполне вероятно, продлить эксплуатацию разведанных месторожде-

ний и соответственно работу градообразующих горно-металлургических предприятий — основы существования большинства моногородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров, А.В. Обработка и интерпретация геофизических данных методами вероятностно-статистического подхода с использованием компьютерной технологии «КОСКАД 3D» / А.В. Петров, Д.Б. Юдин, Хоу Сюели. — М.: РГГУ, 2010.
2. Протокол общественных слушаний в форме открытого собрания по проекту «Сарбайское РУ АО «ССГПО». Реконструкция Сарбайского карьера» от 05.01.2018 г. (<http://rudny.kostanay.gov.kz/obyavleniya>)
3. Справочник месторождений Казахстана. Хромовые руды (<http://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstan/tverdye-poleznye-skopaemye/item/поисковое>).
4. Ужженов, Б.С.. Геологическое изучение недр Казахстана: современное состояние и перспективы / Б.С. Ужженов — (24.08.2017 www.qazgeoology.kz/kazakhstan-geology-perspectives/).
5. Glencore объявил о значительном увеличении запасов Казцинка. — (05.03.2012 г. Агентство международной информации «Новости-Казахстан»).

© Ниценко П.А., 2018

Ниценко Павел Александрович // geo.kz@mail.ru

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ

УДК 550.46

Белов К.В., Вязкова О.Е., Васильева Д.Э., Черкинская М.А. (МГРИ-РГГРУ)

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ МАЛАХИТА

*Приведен анализ опубликованных данных и результаты лабораторных исследований, изучающих процесс образования малахита. Экспериментально получены малахит и познякит. В результате работы сделан вывод о том, что образование малахита происходит при смешении кислых сульфатных вод верхней части зоны окисления медно-колчеданных руд и гидрокарбонатно-натриевых подземных вод, свойственных районам континентального засоления. **Ключевые слова:** малахит, зона окисления медных сульфидных руд, подземные воды зоны окисления, геохимические барьеры.*

Belov K.V., Vyazkova O.E., Vasileva D.E., Cherkinskaya M.A. (MGRI-RGGRU)

RESULTS OF THE EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES OF MALACHITE FORMATION

The paper analyzes the published data and the results of laboratory researches of studying the process of malachite formation. Malachite and posnjakit were experimentally obtained. As a result of the work, it was concluded that the formation of malachite occurs when the acid sulfate waters of the upper part of the oxidized

*zone of copper-pyrite ores are mixed with hydrocarbonate-sodium groundwater which are intrinsic for the areas of continental salinity. **Keywords:** malachite, oxidized zone of copper sulphide ores, underground waters of oxidized zone, geochemical barriers.*

Анализ опубликованных материалов

Механизм образования малахита рассмотрен в ряде публикаций с различной детальностью. В основном предположения авторов сводятся к достаточно простой схеме. Источником меди и сульфатов в подземных водах являются окисляющиеся залежи сульфидных минералов меди (халькопирит, пирит и др.) [8]. Продукты окисления понижают водородный показатель (рН) до значений 1–2, тем самым переводя большинство катионов металлов в миграционное состояние. В случае, если на пути движения кислых подземных вод встречаются геохимические барьеры, то происходит выпадение солей этих металлов [9].

Во многих районах мира, включая Россию (Гумешевское и Меднорудянокское месторождения Урала), запасы природного малахита выработаны. В этой связи разрабатываются технологии синтеза малахита. Попытки синтезировать ювелирно-поделочный малахит в промышленном масштабе предпринимались неоднократно, начиная с самого начала XIX в. Только во второй половине XX в. удалось получить ювелирно-поделочный малахит приемлемого качества. При этом используются вещества и процессы, не встречающиеся в природе: малахит получают в герметичном кристаллизаторе, работающим по принципу рециркуляции, а исходными веществами являются основная углекислая медь (по ГОСТ 8927-79), карбонат аммо-

ния (по ГОСТ 3770-75), водный раствор аммиака (по ГОСТ 3760-79) и вода [15]. Механизм образования и влияние химического состава подземных вод в природном процессе остаются не выясненными.

Целью исследований являлось получение в лабораторных условиях минеральной формы, соответствующей химическому составу малахита, без синтеза его агрегатов (почковидных, натечных и других форм) с использованием веществ, встречающихся в природе. Минеральный состав, полученных в ходе эксперимента веществ, авторы определяли посредством рентгеноструктурного анализа.

По данным Б.А. Колотова [6] малахит ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) образуется в верхней части зоны окисления сульфидных медных и медно-полиметаллических месторождений в условиях сухого климата. По данным Я.М. Нюсик и др. [10] миграция сульфатов двухвалентных катионов меди происходит при значении pH менее 5,4. Основными соединениями, которые вызывают осаждение меди из природных вод, считаются карбонаты кальция, гидраты окиси железа, кремнезем и сероводород. С перечисленными веществами ионы меди реагируют либо непосредственно, образуя трудно растворимые соли, либо опосредованно, выпадая в осадок при изменении условий миграции (например, смена окислительной кислородной обстановки на восстановительную — сероводородную) [9].

Ряд авторов считает, что малахит образуется на самой поздней щелочной стадии окисления залежей сульфидных руд и эволюции медных минералов [1, 4].

В работе [2, 13] приводится реакция взаимодействия медного купороса с карбонатом натрия в присутствии воды. В работе [11] говорится о соединении меди с бикарбонатом натрия, при котором из раствора выпадает малахит. Указывается, что малахит образуется при смешении натриевых вод, содержащих большие концентрации углекислого газа с кислыми сульфатными водами [6] или при контакте последних с карбонатными породами [1, 3, 7, 11, 14, 15].

Отмечается, что для образования малахита необходимо низкое содержание ионов меди в растворе [5]. Если содержание иона меди высокое, то из раствора выпадает брошантит ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) или атакмит ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). При крайне низких содержаниях иона меди кристаллизуется азурит ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), малахит ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) и тенорит (CuO). Какая концентрация (содержание) меди является низкой или высокой (в г/л) не уточняется. В противоположность многим указанным ранее авторам содержание углекислого газа в воде по данным термодинамических расчетов не оказывает заметного влияния на условия образования малахита [5].

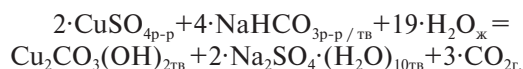
Постановка задачи и эксперимента

Приведенный обзор показывает, что единства в понимании процесса образо-

вания малахита до сих пор нет. С целью изучения влияния подземных вод на процесс образования малахита выполнена серия лабораторных опытов, в которых моделировались процессы, происходящие в верхней части зоны окисления сульфидных месторождений [3].

Эксперименты выполнены для следующих реакций:

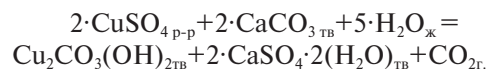
1) *Смешение водных растворов сульфата меди и гидрокарбоната натрия (и смешение водного раствора сульфата меди и твердого гидрокарбоната натрия):*



Данная реакция происходит, когда кислые водные растворы сульфата меди смешиваются с водными щелочными растворами, содержащими гидрокарбонат натрия. Согласно уравнению реакции из раствора выпадает малахит, декагидрат сульфата натрия и выделяется углекислый газ.

В условиях лаборатории авторы также провели реакцию смешения водного раствора сульфата меди и твердого гидрокарбоната натрия.

2) *Контакт водного раствора медного купороса с твердым карбонатом кальция:*



В отличие от первой реакции образование малахита происходит на поверхности твердой фазы, представленной карбонатными породами. При контакте с кислыми сульфатными водами происходит также реакция нейтрализации с выпадением гидрата сульфата кальция (гипса), выделением углекислого газа и основного карбоната меди.

3) *Окисление самородной меди в зоне аэрации:*



Образование малахита, согласно данному уравнению, происходит с участием самородной меди, воды, кислорода и углекислого газа. Такая реакция возможна, так как приведено много фактов, свидетельствующих о развитии малахита по самородной меди [12].

Проведение эксперимента

Смешение водных растворов медного купороса и гидрокарбоната натрия

Водные растворы медного купороса с концентрациями 3,8; 7,5 и 15 г/л смешивались с водными растворами гидрокарбоната натрия с концентрациями 2,5; 5 и 10 г/л соответственно. Изменение величины pH в ходе опыта приведено в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость величины водородного показателя от времени (реагенты: водные растворы медного купороса и гидрокарбоната натрия)

№ опыта	Реагенты		Изменение величины pH раствора в ходе опыта		
	CuSO ₄ (pH / конц. в г/л)	NaHCO ₃ (pH / конц. в г/л)	1 сут	2 сут	3 сут
	1	3,5 / 15	8,1 / 10	5,7	6,3
2	3,6 / 7,5	8,1 / 5	5,7	6,1	6,6
3	3,9 / 3,8	8,1 / 2,5	5,9	6,3	7,1

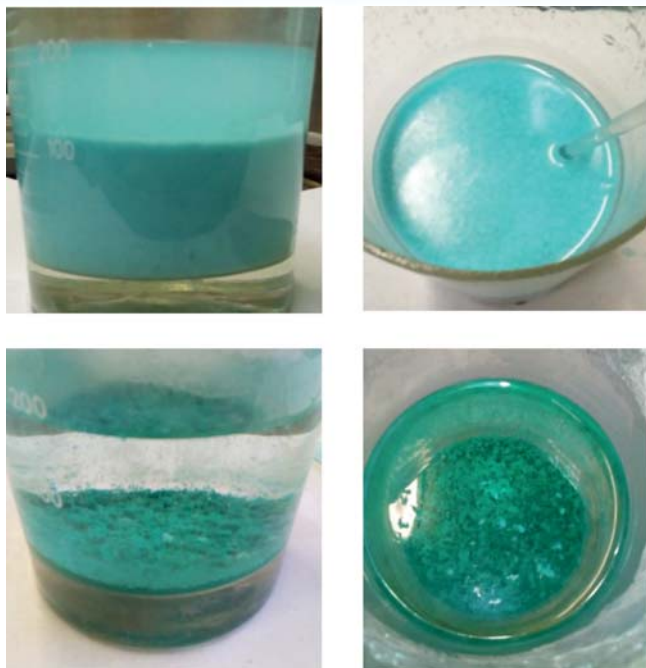


Рис. 1. Изменение объема и цвета осадка спустя сутки после смешения реагентов в лабораторном стакане (вид сбоку и сверху): *вверху* — сразу после смешения, *внизу* — спустя сутки после смешения

В результате реакции происходило выпадение осадка светло-зеленого цвета и выделение газа. Спустя сутки объем осадка уменьшился в 5–6 раз и изменялся его цвет с бледно-зеленого до темно-зеленого, яркого, насыщенного. После промывания дистиллированной водой состав осадка был проанализирован рентгеноструктурным методом.

Смешение водного раствора медного купороса и твердого гидрокарбоната натрия

В водные растворы медного купороса с концентрациями 3,8; 7,5 и 15 г/л добавлялся твердый гидрокарбонат натрия массой 2,5; 5 и 10 г соответственно. Изменение величины рН в ходе опыта приведено в табл. 2.

В результате добавления твердого гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) к водному раствору сульфата меди за несколько минут образовывался студенистый осадок светло-зеленого цвета. В ходе реакции наблюдалось выделение большого количества газа. На протяжении нескольких дней объем осадка уменьшался в 5–6 раз, при этом его цвет изменялся с бледно-зеленого до темно-зеленого, яркого, насыщенного (рис. 1).

После промывания дистиллированной водой состав осадка был проанализирован рентгеноструктурным методом.

Контакт водного раствора медного купороса с твердым карбонатом кальция

Для изучения взаимодействия карбонатов кальция (известняк органогенный, мелоподобный известняк и исландский шпат) на процесс образования малахита мы использовали водный раствор сульфата меди (концентрация сульфата меди 5 г/л) и перечисленные разности, раздробленные до фракции 0,1–1,5 мм и помещенные в конические воронки, укрепленные в штативе (рис. 2). Объем порошка карбоната кальция составлял в каждом случае около 4 см³. За сутки на него подавался 1 л раствора сульфата меди. На них сверху в течение двух недель из делительных воронок непрерывно подавался раствор. По мере его расходования раствор доливался. Спустя сутки после начала опыта на поверхности частиц стала появляться синяя окраска и через 10–12 сут образовалась корка голубого цвета толщиной до 1 мм. Стоит отметить, что в массе дробленого исландского шпата проявились участки слабого зеленого цвета, тогда как в известняках такого не произошло.

По окончании опыта все три указанные разности (в особенности зеленый налет на исландском шпате) были подготовлены для проведения рентгеноструктурного анализа.

Окисление самородной меди в зоне аэрации

В данном опыте моделировалось поведение самородной меди в зоне аэрации в условиях засушливого климата. С уровня грунтовых вод за счет капиллярных сил происходит подъем капиллярной влаги, имеющей щелочную реакцию среды (за счет ионов натрия). В этой же зоне капиллярный поток встречается с металлической медью. По последней начинает образовываться малахит [12] и другие минералы.

Для проведения опыта взята электротехническая медь, которая была растерта в мелкую крупку. После этого порошок был разделен на две части, помещенные в конические воронки с фильтровальной бумагой.



Рис. 2. Схема эксперимента, имитирующего контакт водного раствора медного купороса с твердым карбонатом кальция

Таблица 2

Зависимость величины водородного показателя от времени (реагенты: водный раствор медного купороса и твердый гидрокарбонат натрия)

№ опыта	Реагенты		Изменение величины pH раствора в ходе опыта				
	CuSO ₄ (pH / конц. в г/л)	NaHCO ₃ тв (в г)	1 сут	2 сут	3 сут	4 сут	5 сут
1	3,7 / 15	10	5,8	6,4	6,7	7,5	7,9
2	4,0 / 7,5	5	5,8	6,2	6,7	7,6	7,8
3	3,4 / 3,8	2,5	5,8	6,4	7,2	7,8	8,2

Таблица 3

Результаты рентгеноструктурного анализа

Номер опыта	Исходные реагенты	Обнаруженный минерал	Структурная формула
1	Водные растворы сульфата меди и гидрокарбоната натрия	Аморфное вещество без кристаллической структуры	—
	Водный раствор сульфата меди и твердый гидрокарбонат натрия	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
2	Водный раствор сульфата меди и органомогенный известняк	Доломит Кальцит Познякит	CaMg(CO ₃) ₂ CaCO ₃ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ *H ₂ O
	Водный раствор сульфата меди и мелоподобный известняк	Кальцит Познякит	CaCO ₃ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ *H ₂ O
	Водный раствор сульфата меди и исландский шпат	Кальцит Познякит	CaCO ₃ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ *H ₂ O
3	Медь с раствором гидрокарбоната натрия	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂

гой, нижние концы которой опущены в пробирки. У первой конусной воронки с медной крупкой смачивание производилось дистиллированной водой с добавлением гидрокарбоната натрия (NaHCO₃) для создания щелочной среды, у второй воронки — дистиллированной водой. Испарившийся раствор постоянно доливался (рис. 3).

Эксперимент длился около месяца. Через две недели в воронке, которая смачивалась дистиллированной водой крупка начала покрываться черным налетом оксида меди (рис. 3б), а к концу третьей недели в воронке, которая смачивалась щелочным раствором на поверхности меди начал проявляться сначала едва заметный голубоватый (рис. 3а), а затем отчетливый зеленый налет. К концу эксперимента некоторые участки медной крупки стали полностью зеленого цвета. После окончания опыта наиболее измененные разности были отобраны и выполнен анализ их минерального состава рентгеноструктурным методом.

Рентгеновская дифрактометрия проведена в лаборатории МГРИ-РГГРУ (заведующий лабораторией кандидат технических наук М.Ю. Гурвич) на аппарате

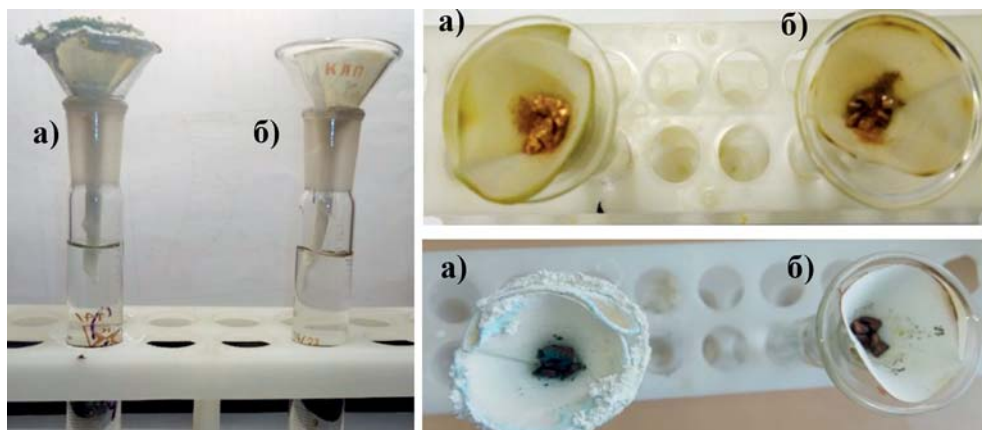


Рис. 3. Взаимодействие порошка электротехнической меди с раствором гидрокарбоната натрия (а) и дистиллированной водой (б). Правый верхний рисунок — спустя две недели после начала опыта, нижний рисунок — спустя 30 дней

ДРОН-3 на кобальтовом излучении при напряжении 30 кВ и токе 30 мА.

Обсуждение результатов эксперимента

Результаты выполненного рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 3.

Единства в понимании механизма образования малахита у исследователей нет. Роль в этом процессе подземных вод до конца не ясна.

В ходе проведенных авторами экспериментов образование малахита произошло в случае смешения водного раствора медного купороса CuSO₄ и NaHCO₃ в твердом состоянии, а также в ходе опыта, моделирующего поведение самородной меди в зоне аэрации в щелочной среде.

Образование малахита не произошло при взаимодействии водных растворов CuSO₄ и карбонатных пород. Однако это противоречит данным по Гумешевскому месторождению на Урале, где участки с богатой малахитовой минерализацией тяготеют к контакту выветрелых сульфидных руд и подстилающих их мраморов.

Образование малахита также не произошло при взаимодействии водных растворов CuSO₄ и NaHCO₃, хотя визуально цвет осадка и форма его выделения практически одинаковы с осадком, образовавшимся при смешении водного раствора CuSO₄ и твердого NaHCO₃. Возможно, это связано с краткосрочностью эксперимента.

Водородный показатель растворов со временем постепенно увеличивается.

Дальнейшие исследования планируется проводить по нескольким направлениям: оценка влияния концентрации растворов, оценка влияния газов в растворах (прежде всего углекислого газа), оценка влияния электрохимических явлений, возникающих при окислении сульфидных руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии: Учеб. пособие / А.Г. Бетехтин. — М.: КДУ, 2007. — 721 с.
2. Глинка, Н.К. Общая химия: Учеб. пособие для вузов / Н.К. Глинка. — М.: ИнтегралПресс, 2007. — 728 с.
3. Зверев, В.П. Миграция химических элементов в подземных водах СССР. Закономерности и количественная оценка / В.П. Зверев, В.И. Кононов, В.А. Ильин и др. / Тр. АН СССР. Вып. 261. — М.: Наука, 1974. — 239 с.
4. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн. Кн. 4 / В.В. Иванов. — М.: Экология, 1996. — 416 с.
5. Керн, Р. Основы термодинамики для минералогов, петрографов, геологов: Пер. с фр. / Р. Керн, А. Вайсброт. — М.: Мир, 1966. — 278 с.
6. Колотов, Б.А. Гидрогеохимия рудных месторождений / Б.А. Колотов. — М.: Недра, 1992. — 192 с.

7. Колотов, Б.А. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений / Б.А. Колотов, С.Р. Крайнов, В.З. Рубейкин. — М.: Недра, 1983. — 199 с.
8. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. 2-е изд., доп. / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. — 672 с.
9. Крайнов, С.Р. Гидрогеохимия / С.Р. Крайнов, В.М. Швец. — М.: Недра, 1992. — 463 с.
10. Нюссик, Я.М. Электрохимия в геологии / Я.М. Нюссик, И.Л. Ковов — Л.: Наука, 1981. — 240 с.
11. Овчинников, А.М. Гидрогеохимия / А.М. Овчинников. — М.: Недра, 1970. — 200 с.
12. Пеков, И.В. Минералогический Альманах. Рубцовское месторождение (Северо-Западный Алтай, Россия): минералогия зоны окисления. — Т. 16. — Вып. 1 / И.В. Пеков, И.С. Лыкова. — М.: ООО «МИНЕРАЛ-АЛЬМАНАХ», 2011. — С. 79–80.
13. Романцева, Л.М. Сборник задач и упражнений по общей химии. 2-е изд., перераб. и доп. / Л.М. Романцева, З.Л. Лещинская, В.А. Суханова. — М.: Высшая школа, 1991. — 288 с.
14. Сауков, А.А. Геохимия / А.А. Сауков. — М.: Наука, 1966. — 487 с.
15. Шуйский, А.В. Экспериментальная минералогия и генезис выражаемого малахита: Дис... канд. геол.-минер. наук / А.В. Шуйский. — СПб.: СПбГУ, 2015. — 185 с.

© Коллектив авторов, 2018

Белов Константин Владимирович // kostik-belowne@rambler.ru
Вязкова Ольга Евгеньевна // wjask@yandex.ru
Васильева Диана Эдуардовна // dianavasiljeva2010@mail.ru
Черкинская Мария Александровна // fridalla@mail.ru

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.7:549.642.27

Курков А.В., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г.,
Рогожин А.А. (ФГБУ «ВИМС»)

КОМПЛЕКС СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ СПОДУМЕНОВЫХ РУД

*Россия по количеству запасов литиевых руд занимает одно из ведущих мест в мире. Однако литиевое сырье в последние два десятилетия в стране не производится, в то время как литий приобретает ключевое значение в мировой экономике. Проведен обзор современных технологических исследований и инновационных проектов для выбора наиболее эффективных процессов извлечения лития из руд перспективных отечественных сподуменовых месторождений. **Ключевые слова:** литиевая руда, сподумен, обогащение, концентрат, гидрометаллургические процессы, карбонат лития.*

Kurkov A.V., Anufrieva S.I., Likhnikovich E.G., Rogozhin A.A.
(VIMS)

COMPLEX OF MODERN TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR SPODUMEN ORE PROCESSING

Russia is one of the nations holding the world's biggest lithium ore reserves. However, there has been no lithium mining activity in Russia during the last two decades despite the fact that lithium is gaining key importance in the global economy. This paper reviews the existing process research and innovative projects and aims to shortlist the most effective lithium concentration

*processes for ores of the most promising domestic spodumen deposits. **Keywords:** lithium ore, spodumen, enrichment, concentrate, hydrometallurgical processes, lithium carbonate.*

Литий обладает множеством уникальных и важных характеристик. Это наименее плотный и прочный металл; он образует сплавы с одним из самых высоких соотношений прочности к весу. Литий имеет самую низкую температуру плавления среди всех твердых элементов и используется в качестве эффективного теплоносителя. Популярность лития объясняется в первую очередь его уникальным электрохимическим потенциалом и низким коэффициентом теплового расширения. Его используют при производстве стекла и керамики, в нефтехимии, металлургии, медицине и пр. Самым масштабным потребителем лития с конца прошлого века является электроника. В последние годы литий привлек большое внимание также и в качестве важнейшего компонента сверхлегких электронных устройств. Он стал также предпочтительным материалом для электрических аккумуляторов устройств мобильной электроники, транспортных средств, бытовых электростанций, что делает его важным источником для развития экологически чистого мира. Причем рынки электрических батарей и аккумуляторов растут значительно быстрее других сфер применения лития. В перспективе до 2020 г. среднегодовой темп прироста этого сектора будет составлять около 12,6 % в год. Большие планы по производству электромобилей у ведущих автомобильных компаний: Tesla Motors, VW, Toyota, GM, у китайской BYD Auto (одна из пер-