

ГИДРОГЕОХИМИЯ

А. Р. ГАЛСТЯН

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО И КАТИОННОГО СОСТАВА ВОД
 НА ПЕРЕХОД ХРОМА ИЗ РУД В ВОДНЫЙ РАСТВОР

Растворение и переход хрома в природные растворы из руд и минералов зависят от ряда факторов, среди которых наиболее важными следует считать: 1) химический и газовый состав природных вод, 2) концентрация водородных ионов этих вод, 3) вещественный состав пород и руд; форма нахождения хрома в породах, подвергающихся воздействию этих растворов и 4) гидродинамика подземных вод.

Нами экспериментально изучалось влияние основных ионов природных вод на растворение и переход хрома из хромшпинелидов (Севанский рудный пояс) в водный раствор.

Для проведения этих экспериментов были взяты магнохромит и хром-пикотит из Шоржинского месторождения хромистого железняка.

Хромшпинелиды встречаются, в основном, в перидотитах и дунитах Севанского пояса ультраосновных пород как в виде вкрапленности, так и в виде сплошных скоплений большей частью неправильной гнездообразной, линзообразной и столбчатой формы. Хром в рудах находится в виде Cr_2O_3 . Содержание его колеблется в широких пределах. Остальная часть состава приходится на долю изоморфных примесей: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO и др. Размеры зерен сплошных руд колеблются от 0,5 до 1,5—2 мм. Часто встречаются крупнозернистые агрегаты руды. Размеры отдельных зерен достигают 2—3 см в поперечнике.

В ассоциации с хромшпинелидами постоянно наблюдается серпентин, оливин, хромгранат, хромдиопсид, хромхлориты, кальцит, магнезиальные карбонаты, сульфиды никеля и т. д.

Химический состав пробы № 235 хромшпинелидов Шоржинской группы приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пробы № 235

Руды	Содержание в %								Сумма
	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	
Магнохромит	0,62	8,52	51,20	8,70	14,35	10,55	1,92	0,40	96,27
Хром-пикотит	1,54	20,65	41,35	7,10	10,64	14,54	2,02	0,20	99,99

Пробы хромшпинелидов были измельчены до порошка и по одному грамму помещены в стеклянные цилиндры. Дальнейшие работы проводились в гидрохимической лаборатории ИГН АН Армянской ССР под руководством химика-аналитика канд. хим. наук Э. А. Кюрегян, которой автор приносит глубокую благодарность. Пробы руд заливали растворами, содержащими различные концентрации ионов SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na . Для анионов были приготовлены соответствующие соли натрия: Na_2SO_4 , NaCl и NaHCO_3 . Для катионов были приготовлены соответственно соли: CaCO_3 , MgCO_3 и Na_2CO_3 различных концентраций. Полученные при опытах растворы анализировались на хром колориметрическим методом.

Влияние иона SO_4^{2-} . Для проведения опытов были приготовлены растворы Na_2SO_4 с содержанием SO_4^{2-} в 20, 100 и 1000 мг/л. Данные опытов говорят о том, что при значениях рН 6,6–7,0 (табл. 2)

Таблица 2

Влияние анионов SO_4^{2-} , Cl^- и HCO_3^- на миграцию хрома из руд в водный раствор (при продолжительности опытов в пять суток)

Раствор	Содержание Cr^{6+} в растворе после опытов в мг/л при рН 6,6–7,0	Содержание Cr^{6+} в растворе после опытов в мг/л при рН=8
Na_2SO_4		
1) 20 мг/л SO_4^{2-}	не обн.	0,30
2) 100 мг/л SO_4^{2-}	не обн.	0,34
3) 1000 мг/л SO_4^{2-}	не обн.	0,41
NaCl		
1) 20 мг/л Cl^-	не обн.	0,27
2) 100 мг/л Cl^-	не обн.	0,34
3) 1000 мг/л Cl^-	не обн.	0,34
NaHCO_3		
1) 400 мг/л HCO_3^-	не обн.	0,30
2) 2000 мг/л HCO_3^-	не обн.	0,34
3) 20000 мг/л HCO_3^-	не обн.	0,36

ион SO_4^{2-} в воде не влияет на переход хрома из руд в раствор. При более высоких значениях рН (для увеличения рН прибавляли раствор NaOH п/10 0,25–0,3 мг/л) данные анализов показывают, что ион SO_4^{2-} интенсивно влияет на переход хрома из руд в раствор и при рН=8 содержание хрома составляет 0,41 мг/л.

Влияние иона Cl^- . Серия опытов была проведена также с растворами NaCl с концентрациями ионов Cl^- в 20, 100 и 1000 мг/л.

Данные анализов (табл. 2) показывают, что хлор-ион при значениях рН растворов, близких к нейтральным, не влияет на переход хрома из руд в воду. При значениях $\text{pH} > 7$ наблюдается влияние Cl^- на миграцию хрома из руд в раствор.

Влияние иона HCO_3^- . Для изучения влияния иона HCO_3^- на переход хрома из руд в раствор применялись растворы NaHCO_3 с концентрациями ионов HCO_3^- в 400, 2000 и 20000 мг/л. Как показывают полученные данные (табл. 2), присутствие в растворе гидрокарбонат-иона при значениях рН 6,8—7,0 совершенно не влияет на растворимость хрома. При $\text{pH} = 8$ гидрокарбонат-ион в значительной степени влияет на переход хрома из руд в раствор.

Аналогичная серия опытов была проведена с растворами солей главных катионов для изучения влияния их на миграцию хрома из руд в воду.

Влияние иона Na. Для опытов были приготовлены растворы Na_2CO_3 с концентрациями 60, 200 и 3000 мг/л ионов Na. Полученные данные показывают, что в ходе увеличения концентрации ионов Na в растворе содержание хрома заметно повышается. Интенсивность миграции хрома из руд в воду при более высоких значениях рН, также увеличивается (табл. 3).

Таблица 3

Влияние катионов Na, Ca^{2+} и Mg^{2+} на миграцию хрома из руд в водный раствор (при продолжительности опытов в пять суток)

Раствор	Содержание Cr^{6+} в растворе после опытов в мг/л при рН 7,5—8,4	Содержание Cr^{6+} в растворе после опытов в мг/л при рН=9
Na_2CO_3		
1) 60 мг/л Na	0,20	0,25
2) 300 мг/л Na	0,24	0,27
3) 3000 мг/л Na	0,34	0,38
CaCO_3		
1) 60 мг/л Ca^{2+}	0,14	0,20
2) 300 мг/л Ca^{2+}	0,14	0,20
3) 3000 мг/л Ca^{2+}	0,14	0,27
MgCO_3		
1) 40 мг/л Mg^{2+}	0,20	0,27
2) 200 мг/л Mg^{2+}	0,27	0,34
3) 2000 мг/л Mg^{2+}	0,34	0,41

Влияние иона Ca^{2+} . Растворы CaCO_3 были приготовлены также из расчета содержания в них 60, 300 и 3000 мг/л ионов Ca^{2+} . Влияние иона кальция при тех же значениях рН и концентрация на

растворимость хрома, по сравнению с натрием, заметно слабее. Полученные данные приведены в табл. 3.

Влияние иона Mg^{2+} . Для изучения влияния иона магния на переход хрома из руд в раствор были приготовлены растворы $MgCO_3$ с концентрациями ионов Mg^{2+} в 40, 200 и 2000 мг/л. Полученные данные показывают, что с увеличением рН и концентрации Mg^{2+} интенсивность поступления хрома из руд в раствор увеличивается (табл. 3).

Нам не удалось провести аналогичных опытов на растворимость хрома с кислородом и углекислотой, однако роль этих компонентов чрезвычайно важна при миграции хрома из руд в раствор.

Хром, находясь в рудах и минералах в виде Cr_2O_3 , где он трехвалентен, относится к труднорастворимым соединениям и лишь при интенсивном окислении, когда он переходит в свой наивысший окисел, дает растворимые соединения в виде $[CrO_4]^{2-}$, которые и мигрируют из руд в водные растворы. Следовательно, кислороду, как атмосферному, так и растворенному, при процессах миграции хрома в зоне гипергенеза, должно отдаваться первостепенное значение.

При миграции хрома из руд и минералов в природные воды роль углекислоты несомненно также должна быть велика. Углекислота в природных водах, создавая карбонатную среду, где хром заведомо находится в шестивалентной форме, может благоприятствовать образованию растворимых комплексных соединений, способных мигрировать.

Таким образом, результаты экспериментальных работ позволяют нам говорить о том, что степень воздействия анионов на переход хрома из руд в водный раствор почти одинакова, а среди катионов на первом месте Mg^{2+} и Na, на втором Ca^{2+} .

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 6.V.1963.

Ա. Ռ. ԳԱԼՏՅԱՆ

ՋՐԵՐԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԵՎ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՐՈՄԻ
ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐԻՅ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ՄԵՋ ԱՆՑՆԵԼՈՒ ՎՐԱ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Հանքանյութերից և միներալներից բրոմի տարրալուծումը և բնական լուծույթների մեջ անցնելը կախված է մի շարք գործոններից, որոնցից ամենակարևորները պետք է համարել՝ 1) բնական ջրերի քիմիական և գազային բաղադրությունը, 2) այդ ջրերում ջրածին իոնի խտությունը, 3) ապարների և հանքանյութերի նյութական կազմը, այդ լուծույթների ներդրածությանը ենթարկվող ապարների մեջ բրոմի գտնվելու ձևը, 4) ստորերկրյա ջրերի հիդրոդինամիկան: Մենք փորձնական ձևով ուսումնասիրել ենք բնական ջրերի հիմ-

նական իոնների ազդեցության տակ քրոմշպինելիդներից (Սևանի հանքային գոտի) քրոմի տարրալուծման ու ջրային լուծույթի մեջ անցնելու հնարավորությունները նշված պրոցեսում O_2 և OC_2 -ի ազդեցությունը ստուգող փորձեր դժբախտաբար չեն կատարվել՝ հնարավորություններ չլինելու պատճառով:

Քրոմշպինելիդները հիմնականում հանդիպում են պերիդոտիտների և դունիտների մեջ: Հանքանյութերում քրոմը գտնվում է Cr_2O_3 -ի ձևով և նրա պարունակությունը տատանվում է: Շորժայի խմբի քրոմշպինելիդների քիմիական բաղադրությունը բերված է № 1 աղյուսակում:

Քրոմշպինելիդների նմուշները փոշիացվել են ու անջատվել մեկական գրամով և լուծվել այնպիսի լուծույթների մեջ, որոնցում պարունակվում են տարբեր խտության SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} և Na իոններ:

Անիոնների համար պատրաստվել են նատրիումի համապատասխան աղեր՝ Na_2SO_4 , $NaCl$ և $NaHCO_3$, կատիոնների համար տարբեր խտության համապատասխան աղեր՝ $CaCO_3$, $MgCO_3$ և Na_2CO_3 :

Կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ վերոհիշյալ իոններն ազդում են քրոմի անցմանը հանքանյութերից լուծույթին, երբ ջրում pH-ի արժեքը լինում է 6,6—7-ից բարձր (աղյուսակ № 2): Նույնը կարելի է ասել նաև նշված կատիոնների վերաբերյալ (աղյուսակ № 3):

Ինչպես վերը նշեցինք, մեզ չի հաջողվել քրոմի լուծելիության փորձեր կատարել թթվածնի և ածխածնի հետ, բայց նրանց դերը կարևոր է այն պրոցեսում, երբ քրոմը հանքանյութերից անցնում է լուծույթի մեջ:

Քրոմը հանքանյութերում և միներալներում գտնվում է Cr_2O_3 -ի ձևով, այն դժվար է լուծվում, միայն ուժեղ օքսիդացման դեպքում, երբ ստանում է ավելի բարձր վալենտականություն, տալիս է լուծվող $[CrO_4]^{2-}$ միացություն, որը և միգրացիայի է ենթարկվում հանքանյութերից՝ ջրային լուծույթները: Հետևաբար թե մթնոլորտային և թե լուծված թթվածնին սլետք է առաջնային նշանակություն տրվի հիպերգենեզի զոնայում քրոմի միգրացիայի պրոցեսների ժամանակ: Մեծ է նաև այդ պրոցեսներում ածխածնի դերը, որովհետև նա բնական ջրերում առաջացնում է կարբոնատային միջավայր, որտեղ քրոմը, նախասլետ գտնվելով վեցվալենտային ձևով, կարող է օժանդակել քրոմի՝ հեշտ լուծվող և հետևաբար միգրացվող միացությունների առաջացմանը: Այսպիսով կատարված փորձերը ցույց են տալիս, որ քրոմի՝ հանքանյութերից լուծույթին նպաստող անիոններից առաջին տեղը գրավում է SO_4^{2-} , երկրորդը՝ HCO_3^- , ապա Cl^- , իսկ կատիոններից՝ առաջին տեղը Mg^{2+} և Na , երկրորդը Ca^{2+} :

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бетехтин А. Г. Хромиты СССР, том I, изд. АН СССР, 1937.
2. Евсева Л. С., Перельман А. И. Геохимия урана в зоне гипергенеза, изд. Госатомиздат, 1962.
3. Сауков А. А. Геохимия, Госгеолиздат, 1950.