

УДК 556.314

К ГИДРОГЕОХИМИИ НИКЕЛЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

В.В.АНТОНОВ

Достаточная ясность в понимании общей геолого-геохимической картины формирования латеритных кор выветривания [1, 2, 3, 6 и др.] в то же время настоятельно требует проведения дальнейших исследований с целью изучения возможного механизма накопления никеля в зонах кор выветривания и выяснения той роли, которую при этом играют подземные воды.

В статье рассмотрены некоторые вопросы гидрогеохимии никеля в зоне гипергенеза кор выветривания. В основу исследований положено детальное изучение системы $Ni - O_2 - SiO_2 - H_2O$. Полученные с помощью термодинамических расчетов соотношения устойчивости в данной системе позволили объяснить наблюдаемые особенности поведения никеля в подземных водах и, кроме того, высказать некоторые гипотезы относительно возможного конвективно-диффузионного механизма накопления никеля в месторождениях описываемого типа. Статья носит достаточно общий характер; для иллюстрации некоторых выводов нами привлекался фактический материал по латеритным корам выветривания гипербазитов Кубы.

Напомним кратко основные моменты геохимического поведения никеля в различных зонах кор выветривания ультрасосновных пород (на примере наиболее ярких в этом отношении месторождений никеля Кубы). В полном разрезе кор выветривания гипербазитов Кубы выделяются следующие зоны: 1) бесструктурные охры с железистыми конкрециями (мощность зоны обычно колеблется от 1 до 7 м); 2) структурные охры (мощность 1–10 м); 3) выщелоченные серпентиниты (видимая мощность около 0,7–1,0 м); 4) дезинтегрированные серпентиниты различной мощности. Очень часто между второй и третьей зонами располагается горизонт нонтронитов и нонтронитизированных сильно обокренных серпентинитов мощностью до 2–3 м.

Содержание никеля в породах различных геохимических зон закономерно растет от 0,35 % в самых верхних частях разреза до 1,5–1,7 % [6] в горизонте выщелоченных серпентинитов, постепенно убывая далее до значений, соответствующих исходному содержанию никеля в зоне неизмененного серпентинита (около 0,18–0,28 %).

Содержание никеля в подземных водах подчиняется тем же закономерностям. Наибольшее содержание никеля отмечено в подземных водах дезинтегрированных и выщелоченных серпентинитов, где максимальные значения достигают 0,07 мг/л, при этом средние величины равны соответственно 0,005 и 0,003 мг/л [1]. В подземных водах структурных охр средние кон-

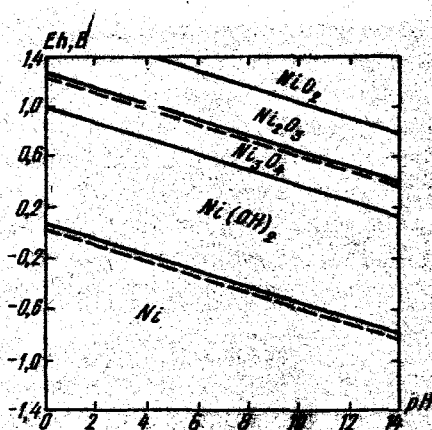


Рис.1. Соотношения устойчивости оксидов и гидроксидов никеля в воде при 25 °С и 0,1 МПа общего давления

концентрации никеля уменьшаются до 0,001 мг/л, а в зоне бесструктурных охр никель в водах практически не наблюдается.

Таким образом, для никеля в подземных водах латеритных кор выветривания характерны относительно малые концентрации и достаточно слабое увеличение концентраций с глубиной.

Реакция подземных вод, выраженная в значениях pH, в пределах кор выветривания меняется. Максимальные величины pH (около 8,4) наблюдаются в водах зоны дезинтегрированных серпентинитов, при этом средние значения pH = 7,5 [1, 2]. В зоне выщелочен-

ных серпентинитов в среднем pH = 7,2. В зонах структурных и бесструктурных охр средние значения pH снижаются соответственно до 6,9 и 6,7 при минимуме 5,4 [1, 2].

Перейдем теперь к рассмотрению поведения никеля в системе Ni-O₂-H₂O. Соотношения устойчивости в системе найдем с использованием термодинамических расчетов по известной методике Р.М.Гаррелса и Ч.Л.Крайста [4] (исходные термодинамические данные, используемые в дальнейших расчетах, приведены в таблице). Диаграмма устойчивости оксидов и гидроксидов никеля приведена на рис.1.

Значения стандартных свободных энергий образования некоторых химических веществ

Вещество	Состояние	ΔG_f° , ккал/моль	Источник	Вещество	Состояние	ΔG_f° , ккал/моль	Источник
Ni	Кристаллический	0	[4, 7]	M ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Кристаллический	-966,75	[8]
NiO	То же	-51,7	[7]	SiO ₂	То же	-204,846	[8]
Ni ₃ O ₄	"	-170,15	[10]	Ni ²⁺	Водный	-10,78	[7]
Ni ₂ O ₃	"	-119,27	[4]	NiOH ⁺	"	-53,96	[9]
NiO ₂	"	-47,8	[4]	Ni(OH) ₃ ⁻	"	-141,24	[9]
Ni(OH) ₂	"	-168,72	[9]	HNiO ₂ ⁻	"	-83,43	[4]
Fe ₂ O ₃	"	-177,1	[4]	Fe ²⁺	"	-20,30	[4]
Fe ₃ O ₄	"	-242,4	[4]	H ₂ O	Жидкость	-56,69	[4, 7]
Fe(OH) ₂	"	-115,57	[4]	H ⁺	Водный	0	
M ₃ (OH) ₂	"	-199,460	[8]				

При изучении поведения никеля в водной среде наибольший интерес, несомненно, представляет исследование влияния кремнезема на соотношения в системе оксидов и гидроксидов никеля. К сожалению, пока мы не располагаем термодинамическими данными, достаточными для того, чтобы полностью разобраться в сложной обстановке образования минералов никеля при участии значительных количеств кремнезема. В качестве первого приближения мы рассмотрим влияние кремнезема на примере никельсодержащего серпентина $(Mg, Fe, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$, который является исходным минералом при образовании латеритных кор выветривания.

Значение стандартной свободной энергии образования $(Mg, Fe, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ рассчитаем, используя идеи метода полимеризации [10], в соответствии с которым образование силикатов рассматривается как процесс полимеризации простых гидроксидов металлов и кремния.

По методу полимеризации величина стандартной свободной энергии образования серпентина

$$\Delta G_{f, \text{серп}}^0 = n_1 \Delta G_{f, Mg(OH)_2}^0 + n_2 \Delta G_{f, Fe(OH)_2}^0 + n_3 \Delta G_{f, Ni(OH)_2}^0 + 2 \Delta G_{f, H_4SiO_4}^0 - 5 \Delta G_{f, H_2O}^0 - Q, \quad (I)$$

где n_1 , n_2 и n_3 — коэффициенты реакции для гидроксидов магния, железа и никеля, причем $n_1 + n_2 + n_3 = 3$; Q — эмпирический корректирующий фактор, который является функцией числа молей воды, принимающей участие в реакции.

Величина Q отражает энергию дегидратации, согласно работе [10] $Q = 0,39N$, где N — число молей воды, образовавшейся в ходе реакции (в нашем случае $N = 5$).

Проверка на фактическом материале [10] показала, что основные ошибки в определении величин стандартных свободных энергий образования по методу полимеризации связаны с неточностями оценки Q . Для устранения отмеченного недостатка нами предложен модифицированный вариант данного метода, в котором значения Q непосредственно в расчетах не участвуют.

Сущность предлагаемого метода основана на использовании значения величины стандартной свободной энергии образования магниевого аналога серпентина $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, для которого величина ΔG_f^0 оценена с достаточно высокой степенью точности (см. таблицу).

Для магниевого аналога серпентина из (I) легко получить

$$\Delta G_{f, Mg_3Si_2O_5(OH)_4}^0 = 3 \Delta G_{f, Mg(OH)_2}^0 + 2 \Delta G_{f, H_4SiO_4}^0 - 5 \Delta G_{f, H_2O}^0 - Q. \quad (2)$$

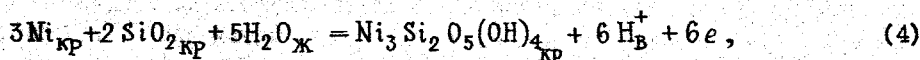
Вычитая из (2) выражение (I), для стандартной свободной энергии образования серпентина имеем

$$\Delta G_{f, \text{серп}}^0 = \Delta G_{f, Mg_3Si_2O_5(OH)_4}^0 - (3 - n_1) \Delta G_{f, Mg(OH)_2}^0 + n_2 \Delta G_{f, Fe(OH)_2}^0 + n_3 \Delta G_{f, Ni(OH)_2}^0. \quad (3)$$

Эта зависимость позволяет оценить величины стандартных свободных энергий образования для любого природного серпентина при реальных значениях коэффициентов π_1 , π_2 и π_3 . В частности, для минерала $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ревдинскит) $\Delta G_f^0 = 697,5$ ккал/моль, а для минерала $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\Delta G_f^0 = 715,08$ ккал/моль.

Имея значения ΔG_f^0 для ревдинскита, рассмотрим влияние кремнезема на равновесие системы оксидов и гидроксидов никеля. Изучение влияния кремнезема на систему $\text{Ni}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ необходимо начать с предположения, что в системе оксидов и гидроксидов никеля в виде твердой фазы присутствует SiO_2 . Данное предположение является достаточно естественным, поскольку имеются многочисленные доказательства, что кремнезем в форме опа-ла обычно имеется в достаточном количестве как в самих корах выветривания, так и в незатронутых выветриванием коренных породах [1, 2, 6].

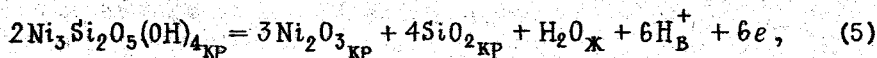
Реакция взаимодействия кристаллического никеля и кремнезема может быть представлена в виде



где индексы указывают на состояние вещества.

Этой реакции соответствует уравнение $Eh = -0,034 - 0,059\text{pH}$.

Верхнюю границу устойчивости ревдинскита оценим по реакции



уравнение $Eh - \text{pH}$ которой имеет вид $Eh = 1,300 - 0,059\text{pH}$.

Диаграмма равновесия в системе $\text{Ni}-\text{O}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ показана на рис.2,а.

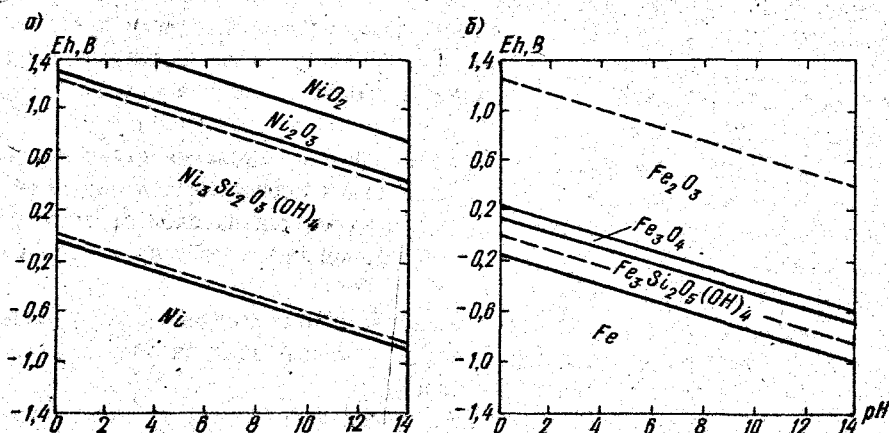


Рис.2. Соотношения устойчивости в системах $\text{Ni}-\text{O}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (б) при 25°C и $0,1$ МПа общего давления

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

1) поле устойчивости $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ занимает всю нижнюю часть диаграммы, вытесняя зону гидроксидов и оксида Ni_3O_4 , причем поле силика-

тов практически совпадает с полем устойчивости подземных вод при температуре 25 °С и давлении равном 0,1 МПа;

2) поле оксидов никеля оказывается устойчивым лишь в атмосферных условиях при отсутствии H_2O в системе.

Оценим теперь активность основных ионов никеля Ni^{2+} , $NiOH^+$, $Ni(OH)_3^-$ и $HNiO_2^-$ по отношению к рединскому:

Ион	Уравнение
Ni^{2+}	$\lg [Ni^{2+}] = 6,7 - 2pH$
$NiOH^+$	$\lg [NiOH^+] = -9,5 - pH$
$Ni(OH)_3^-$	$\lg [Ni(OH)_3^-] = -22,3 + pH$
$HNiO_2^-$	$\lg [HNiO_2^-] = -23,1 + pH$

Полученные результаты наглядно свидетельствуют, что при $pH = 6-8$ главной формой миграции никеля является двухвалентный ион Ni^{2+} . В то же время можно заметить, что при характерных для кор выветривания значениях pH равновесные концентрации Ni^{2+} будут относительно малы. Этот вывод достаточно хорошо согласуется с наблюдаемым низким содержанием никеля в подземных водах латеритных кор выветривания.

При увеличении pH активность иона Ni^{2+} , а следовательно, и растворимость рединскита с образованием данного иона падает, и при $pH > 7-7,5$ она становится практически равной нулю. При данных значениях pH в водоносном горизонте образуется своеобразный геохимический барьер, на котором никель будет высачиваться из нисходящих гипергенных растворов.

Найденные соотношения устойчивости в системе $Ni-O_2-SiO_2-H_2O$, позволяют уточнить возможный конвективно-диффузионный механизм накопления никеля в латеритных корах выветривания. При этом общая схема накопления может быть представлена в виде единства процессов выноса - конвективного переноса - высачивания.

Вынос никеля из верхней части разреза и поступление его в подземные воды может осуществляться за счет растворения серпентинитов под влиянием проникающих атмосферных осадков, характеризующихся высокой агрессивностью и молекулярной диффузии никеля из минеральной части по системе многочисленных трещин в подземные воды.

На интенсификацию процессов растворения могут существенно влиять органические кислоты, поступающие в более глубокие зоны за счет инфильтрации из приповерхностных почвенных слоев.

Конвективный перенос никеля из верхних частей коры выветривания в более глубокие зоны может осуществляться как в условиях постоянно действующего подземного потока, имеющего вертикальную составляющую скорости фильтрации, так и при стекании порций атмосферных осадков, проинфильтровавшихся в пласт непосредственно после прохождения тропического ливня. Попадая в более глубокие зоны основного водоносного горизонта, мигрирующий никель будет испытывать на себе влияние возрастающих значений pH , и при достиже-

нии определенных величин pH на гидрохимических барьерах никель из раствора будет высаживаться. Важно подчеркнуть, что значения pH, характерные для латеритных кор выветривания, оказываются весьма близкими к критическим, т.е. такими, при которых наблюдается практически полное высаживание никеля из подземных вод. В этих условиях вертикальный конвективный перенос никеля, вероятно, возможен лишь на относительно небольшие расстояния.

Высаживание никеля, на наш взгляд, будет в массе своей происходить не столько путем образования вторичных минералов никеля (хотя это несомненно будет иметь место), сколько путем ионного обмена между основными элементами (Mg , Fe , Mn) в исходных серпентинитах и никелем из подземных вод. При этом никель будет изоморфно замещать эти элементы (и прежде всего магний) в рудоносной толще. О возможности изоморфного вхождения никеля в структуру серпентинита свидетельствуют, например, тот факт, что при изучении с помощью микроскопа распределения никеля в серпентинитах (в том числе и обогащенных никелем до относительно высоких концентраций) отмечается его однородность и совпадение с распределениями Mg , Fe и Si [5].

В результате описанных выше процессов равномерно распределенный в природном серпентините никель (что характерно для начальных этапов формирования кор выветривания) будет перемещаться в более глубокие зоны, достигая там значительных концентраций. Увеличивающиеся концентрации никеля в серпентинитах приводят к сдвигу равновесия, при котором (при заданном pH) устойчивыми оказываются уже более высокие концентрации никеля в подземных водах. При этом гидрохимический барьер как бы опускается, создавая тем самым более благоприятные условия для накопления никеля, и может быть, даже для многократного обогащения серпентинитов по описанной схеме.

Приведенная схема накопления никеля в зоне гипергенеза является в достаточной мере приближенной. Представляется, что более детальное рассмотрение процессов возможно лишь при изучении совместного поведения основных химических элементов кор выветривания. В качестве примера рассмотрим систему $Fe-O_2-SiO_2-H_2O$ (рис. 2, б). Сопоставляя системы $Ni-O_2-SiO_2-H_2O$ и $Fe-O_2-SiO_2-H_2O$, можно отметить, что в зоне, занятой оксидами железа, оказывается устойчивой довольно значительная часть редвинскита.

Весьма интересным является также наличие геохимического барьера для фильтрующегося растворенного железа. Для определения положения этого барьера оценим активность иона Fe^{2+} по отношению к минералу $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$. Равновесие между ионом железа и данным минералом описывается уравнением $\lg [Fe^{2+}] = 9,4 - 2pH$. Таким образом, при $pH > 8,5$ для железа, содержащегося в подземных водах, существует геохимический барьер, на котором этот элемент будет высаживаться из раствора, образуя тем самым верхние, окисные зоны выветривания. Поскольку геохимический барьер для никеля отмечен при меньших значениях pH, накопление данного элемента оказывается возможным как в верхних, так и в нижних зонах латеритных кор выветривания, причем в зоне оксидов железа можно наблюдать и присутствие силиката никеля.

В заключение отметим, что изложенные здесь результаты наглядно свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований в направлении изучения гидрогеохимии никеля зоны гипергенеза. Особый интерес при этом представляет изучение динамики процессов взаимодействия никеля в жидкой и твердой фазах. Кроме того, подчеркнем важность проведения палеогидрогеологических реконструкций для восстановления гидрогеологической обстановки в период формирования и дальнейшей геологической истории кор выветривания как в отношении никеля, так и других химических элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугельский Ю.Ю. Рудоносные коры выветривания влажных тропиков. М., Наука, 1979.
2. Бугельский Ю.Ю., Формель-Котина Ф. Влияние гидрогеохимического фактора на формирование и размещение кор выветривания Кубы. - В кн.: Геология полезных ископаемых Кубы. М., Наука, 1973.
3. Вершинин А.С., Гарсия У., Эриандес К.К. Некоторые особенности геологического строения и геохимии никелевых месторождений провинции Ориенте. - Тр. Свердловского горн. ин-та, 1975, вып. 118.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968.
5. Кольясо Г.Х. Фазовый химический анализ никелевых серпентиново-окисных руд коры выветривания Кубы. Автореф. канд. дисс. М., Изд-во МГУ, 1980.
6. Корня И.З., Финько В.И., Коутца П.Д. Геология и генезис никелевых месторождений в коре выветривания Кубы. - В кн.: Геология полезных ископаемых Кубы. М., Наука, 1973.
7. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Худакоский Н.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
8. C h a o - H s i a C h e m - Jour. of Science, 1975, v.7.
9. H e m J.D. - Chem.Geology, 1978, v.21, N 3/4.
10. H r i a g y J.O. - Am.Miner., 1975, v.60, N 9-10.