

УДК 536.7:004.42:622'17 (470.21)

DOI: 10.15372/KhUR2019164

## Термодинамическое моделирование гипергенеза отвалов Аллареченского месторождения в условиях различных температур и режимов увлажнения

С. И. МАЗУХИНА, С. С. САНДИМИРОВ, Д. В. МАКАРОВ

Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение  
Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”,  
Апатиты (Россия)

E-mail: simazukhina@mail.ru

(Поступила 03.06.19; после доработки 12.07.19)

### Аннотация

Процессы, происходящие в отвалах сульфидсодержащих пород, давно привлекают внимание исследователей. Экологические риски, связанные с деятельностью объектов горнорудной промышленности в условиях меняющегося климата, можно оценить с помощью моделирования. С использованием программного комплекса “Селектор” выполнено термодинамическое моделирование взаимодействий в системе “вода – порода”, где порода – усредненный минеральный состав пород отвала Аллареченского месторождения медно-никелевых руд. Определены условия выноса различных компонентов в ходе выветривания пород отвала и оценено влияние климатических факторов на процесс формирования новообразованных фаз. Показано, что резкие перепады температур способствуют выветриванию пород. В холодное время в растворы будут переходить медь, никель, калий и алюминий, в теплое время – формироваться гиббсит и алюмосиликаты. Сопоставление результатов моделирования и полевых исследований указало на адекватность модели и высокую степень взаимодействия пород и атмосферных осадков в отвалах. Испарение способствует образованию более кислых растворов, выносу в раствор никеля, меди, железа и сульфатов. Установлено, что разрушение минеральной матрицы отходов в результате формирования высокоминерализованных растворов внутри тела отвала и на его поверхности происходит практически круглый год в условиях регионального климата. Атмосферные осадки, профильтрованные через обломки породы с высокими содержаниями сульфидов, влияют на гидросферу, увеличивая концентрации всех главных ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) в несколько раз по сравнению с чистыми природными водами.

**Ключевые слова:** поверхностные воды, отвалы месторождений, термодинамическое моделирование, формы миграции, новообразованные фазы

### ВВЕДЕНИЕ

На территории Мурманской области сосредоточены крупнейшие предприятия минерально-сырьевого комплекса Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ) и страны в целом. В регионе ежегодно складывается более 150 млн т горнопромышленных отходов – хвостовых руд, породных отвалов, хвостов обо-

гащения и шлаков, общий объем которых к настоящему времени достиг около 8 млрд т. Поддержание отвалов вскрышных пород и шлаков, хвосто- и шламохранилищ требует значительных капитальных и материальных затрат, из хозяйственного оборота на длительное время выводятся обширные площади земель. Пыление отвалов и хвостохранилищ, попадание реагентов и тяжелых металлов в природные по-

верхностные и подземные воды отрицательно влияют на сложившиеся экосистемы и здоровье человека.

Проблемы устойчивого развития горнодобывающей промышленности в условиях изменения климата актуальны для всех арктических стран, о чем свидетельствуют публикации последних лет, например [1–12].

Последствия изменения климата для предприятий горнопромышленного комплекса в зонах интенсивного природопользования АЗРФ необходимо прогнозировать и учитывать в следующих аспектах:

- развитие гипергенных процессов, протекающих в отходах горнодобывающей промышленности и приводящих к миграции в окружающую среду токсичных элементов и тяжелых металлов, флотационных реагентов, генерирующих кислые стоки;

- технологические свойства потенциально извлекаемых минералов из отходов горнопромышленного комплекса как техногенных месторождений и возможности интенсификации гидрометаллургических геотехнологий для переработки некондиционного сырья природного и техногенного генезиса.

Канадскими исследователями в лабораторных условиях и наблюдениями на реальных объектах выявлены особенности химического и морозного выветривания минералов отвалов сульфидсодержащих пород в арктических условиях [11, 12].

Проведенные ранее исследования показали, что изменения состава и свойств минералов при хранении отходов протекают существенно быстрее, чем в естественных геологических условиях. Это наносит ущерб окружающей среде, в том числе и после завершения эксплуатации месторождений [13].

Влияние условий хранения отходов на технологические свойства потенциально извлекаемых минералов рассмотрены в работе [14]. Ее авторы изучали параметры экзотермического разогрева находящегося в Садбери (Канада) отвала сульфидной медно-никелевой руды в течение 7 мес. (с мая по декабрь) и влияние на эти показатели внешних метеорологических факторов (температуры и влажности воздуха, скорости ветра, атмосферного давления). Обнаружены связанные с указанными факторами эффекты инфляции запасов никеля и ухудшения флотационной активности пентландита при активации пирротина за счет образования элементарной серы после хранения руды.

Изучение разновозрастных хвостов обогащения медно-никелевых руд Мурманской области

и проведенные модельные эксперименты показали, что гипергенные воздействия приводят к значительному изменению технологических свойств как сульфидов, так и нерудных минералов [13].

Авторами работ [15, 16] установлено, что “лежалый” пирротинный концентрат Норильского горно-металлургического комбината по своему составу и свойствам существенно отличается от концентрата текущего производства. На пирротинных зернах наблюдается образование плотных поверхностных пленок. В таких агрегатах резко уменьшается содержание пирротина. Сохраняются лишь его реликты в виде частиц размерами не более 30–40 мкм. Основные фазы представлены гетитом и элементарной серой. В продуктах окисления пирротина повышается содержание никеля и серы.

Отметим, что медленное, но неуклонное потепление в арктических областях – общая тенденция, проявляющаяся на всей территории АЗРФ [17].

Цель настоящего исследования – оценка влияния изменения температуры и количества осадков на процессы физико-химического выветривания, количество и состав новообразованных минеральных фаз и интенсивность перехода цветных металлов в подвижные формы. В качестве инструмента использовано термодинамическое моделирование равновесий в системе “вода – порода” на примере отвалов Аллареченского месторождения медно-никелевых руд.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объект исследований

Отвалы Аллареченского месторождения расположены в Печенгском районе Мурманской области и образованы отходами добычи коренного Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд, разработка которого велась открытым способом и была завершена в 1971 г. (рис. 1). Основными полезными ископаемыми были никель, медь и кобальт [18]. Породы отвала представлены в разной степени оруденельными перидотитами, оливинитами, контактовыми амфиболитами и др. Руды включают два морфологических типа: массивные (сплошные) и вкрапленные. Основные рудные минералы – пирротин, пентландит и реже халькопирит, находящиеся в сростках с магнетитом (табл. 1).

Атмосферные воздействия, оказываемые на первичные руды в период их длительного нахождения в породном отвале, и связанные с

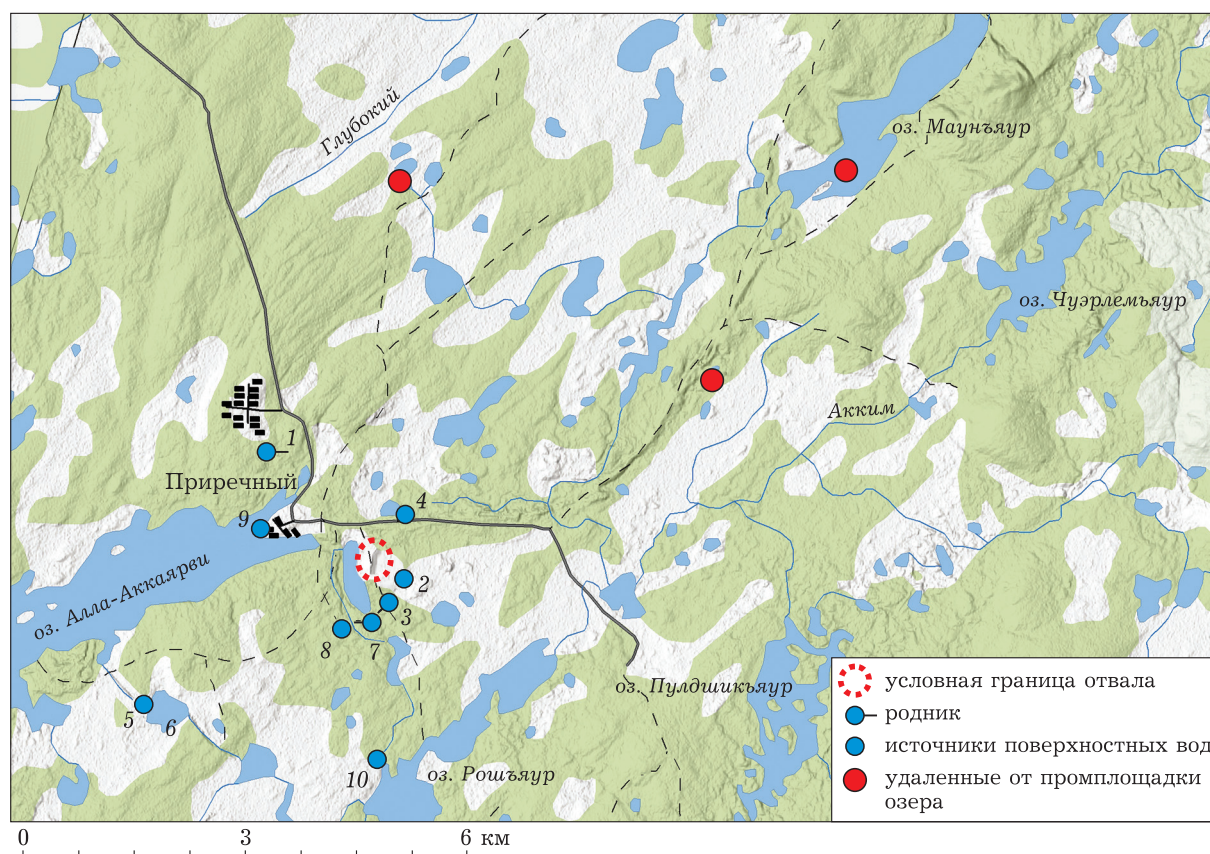


Рис. 1. Схема отбора проб поверхностных и подземных вод [18]: 1 – родник (N69°01'35.2", E30°15'30.5"); 2 – озеро б/н (N69°00'35.9", E30°18'13.1"); 3 – болото (N69°00'28.1", E30°18'01.5"); 4 – озеро без названия (б/н) (N69°01'00.2", E30°17'40.3"); 5 – устье обводного канала (N68°59'32.1", E30°14'37.0"); 6 – озеро б/н (N68°59'34.4", E30°14'37.0"); 7 – затопленный, карьер (N69°00'28.3", E30°17'26.0"); 8 – болото (N69°00'32.5", E30°17'26.2"); 9 – озеро Алла-Аккярви (N69°00'51.7", E30°16'01.0"); 10 – устье реки Алла в месте ее впадения в озеро Рошъяур (N68°59'15.5", E30°17'19.9") (данные ЗАО “Теллур СПб”).

ТАБЛИЦА 1

Общая характеристика Аллареченского месторождения

Запасы	Содержания цветных металлов, %	Минеральный состав	Преобладающие размеры сульфидных сростков
~ 1 млн т (балансовые и забалансовые руды разных типов, содержащие по приблизительной оценке не менее 5–6 тыс. т Ni)	Ni – 1.57 <sup>a</sup> Cu – 1.34 Co – 0.029	Рудные: пентландит, халькопирит, пирротин, магнетит. Нерудные: плагиоклаз, микроклин, кварц, биотит, мусковит, амфиболы, серпентин, хлорит	20.0–200.0 мкм

<sup>a</sup> Данные относятся к породам рудной массы отвала [18].

ними гипергенные процессы обусловили появление окисленных руд. В результате окисления значительная часть руды потеряла свои первоначальные качества. Так, если в богатых разновидностях первичных руд содержится: 18 % Ni, 8 % Cu, 0.3 % Co, то в их окисленных аналогах максимальное содержание этих элементов не превышает 3.3, 2.0, 0.05 % соответственно [18].

Особенно подвержены гипергенезу массивные руды пирротин-пентландитового ряда из-за неустойчивости основных слагающих их ми-

нералов, что наблюдается визуально – обломки этих руд покрываются корочкой гидроксидов железа, начинают шелушиться и рассыпаться. Помимо физического разрушения в рудах непрерывно происходят химические реакции, в результате которых появляются характерные гипергенные минералы. Обращает на себя внимание постоянное присутствие в рудах виоларита ( $Ni_2FeS_4$ ) и повсеместное распространение ретгерсита ( $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ), образующего хорошо заметные сине-зеленые натеки на вмещаю-

ТАБЛИЦА 2

Показатели основных ионов в поверхностных и подземных водах [18]

Показатель	Точки отбора проб										ПДК <sup>а</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 <sup>б</sup>	
Концентрация, мг/л:											
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	28.06	6.71	–	11.59	12.20	14.03	34.16	19.52	15.86	7.1	1000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	23.04	84.77	911.88	10.70	3.70	6.17	37.45	16.87	3.29	3.4	500
F <sup>-</sup>	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	–	1.5
Cl <sup>-</sup>	1.95	0.71	2.3	1.42	<0.35	<0.35	2.84	1.06	0.53	1.9	350
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	–	3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.33	<0.1	0.33	0.10	<0.1	0.11	<0.1	<0.1	<0.1	0.001	45
Ca <sup>2+</sup>	13.0	24.00	–	6.00	3.60	4.00	20.00	8.00	4.00	2.16	180
Mg <sup>2+</sup>	2.54	5.81	–	0.24	0.24	0.97	2.42	1.45	0.36	0.74	50
Na <sup>+</sup>	2.15	1.98	8.53	1.98	1.48	1.41	3.28	2.73	1.73	1.62	200
K <sup>+</sup>	1.23	4.60	10.87	0.90	0.58	0.52	3.15	2.04	0.62	0.42	12
Al <sup>3+</sup>	<0.04	<0.04	0.22	<0.04	<0.04	<0.04	0.05	<0.04	<0.04	0,035	0.2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.16	<0.05	0.61	0.13	0.22	0.22	<0.05	0.12	0.12	0.013	1.5
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	3.47	5.71	4.59	4.27	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	–	34
Fe <sub>общ</sub>	<0.05	<0.05	–	0.12	<0.05	0.05	<0.05	0.05	0.06	0.1	0.3
pH	6.46	6.18	3.65	6.63	7.06	7.06	7.57	7.11	6.36	6.31	6–9
Минерализация, мг/л	66.83	134.76	–	36.41	23.48	26.70	88.63	46.23	26.97	17.4	1000
Концентрация нефтепродуктов, мг/л											
	–	–	–	–	–	–	0.017	–	<0.005	–	0.1

Примечания. 1. Точки отбора проб (см. рис. 1). 2. Прочерк – не обнаружено.

<sup>а</sup> Значения ПДК приведены согласно СанПиН 2.1.4.1074–01 [19].

<sup>б</sup> Средние значения гидрохимических показателей в удаленных от промплощадки озерах.

щих породах. Минерал ретгерсит частично аккумуляруется в мелкозернистой фракции, а также, вследствие своей легкой растворимости, выносятся вместе с атмосферными осадками и паводковыми водами в нижние горизонты и за пределы отвала [13, 18]. По данным рентгенофазового анализа сульфатных натечков на образцах массивных руд определены гипс CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (основная фаза), а также гексагидрит MgSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, никельгексагидрит NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ретгерсит NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, мурхаусит CoSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, биверит CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, лангит Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O [13].

Экспериментальное моделирование гипергенеза показало значительную скорость перехода цветных металлов в растворимые формы при взаимодействии пород отвала с разбавленными сернокислыми растворами. Отсутствие в составе руды химически активных нерудных минералов, способных нейтрализовать кислый дренаж, а также возможное выпадение кислотных дождей в регионе резко увеличивает скорость гипергенных изменений сульфидных минералов и переход экологически опасных элементов в подвижные формы [13, 18].

Анализ поверхностных вод в рамках экологического мониторинга выявил загрязненность всех

водоемов, расположенных в непосредственной близости к отвалу, никелем (превышение ПДК в среднем в 3–79 раз, наибольшее – в 4736 раз). Не менее загрязненными оказались почвы. Так, в верхнем органогенном почвенном горизонте болота, расположенного с южной стороны отвала, выявленные концентрации тяжелых элементов превысили условно-фоновые показатели: Ni – в 877, Cu – в 227, Co – в 61 раз [18] (см. рис. 1, табл. 2).

В результате техногенной нагрузки на прилегающих к отвалу территориях наблюдается прогрессирующая деградация экосистем. Некоторые участки превратились в техногенную пустошь. При этом площадь пострадавших территорий значительно превышает площадь подошвы самого отвала [13, 18].

#### Методика исследований

Климат зоны расположения отвалов Аллареченского месторождения характеризуется относительной мягкостью и влажностью для широты 69°, что определяется влиянием теплового течения Гольфстрим. Для района характерна неустойчивая погода с резкими похолоданиями летом, частыми оттепелями зимой, гололедом и

снежными заносами. Среднегодовое количество осадков составляет 450–480 мм и распределяется по месяцам примерно равномерное. Среднегодовая температура около 0 °С. Среднее число дней в году с отрицательной температурой – около 200. Снеговой покров держится с начала ноября до середины мая.

Термодинамическое моделирование – один из методов прогноза изменения техногенных объектов и их влияния на гидросферу. В рамках исследования системы взаимодействия “вода – порода” влияние климата оценивается такими показателями, как температура и количество осадков. Состав породы определен химическими анализами, вода – атмосферные осадки. Рассматриваются возможные термодинамические состояния, которые могут изменяться от промывного взаимодействия системы “вода – порода” (дожди, таяние снегов) до процесса испарения воды с концентрированием химических элементов, осаждением вторичных минералов. Для расчета химических равновесий авторы использовали программный комплекс (ПК) “Селектор”, последней модификации [20]. К исследуемым гидрохимическим системам применяли базовую модель “вода – порода – газ”, включающую широкий спектр независимых компонентов (Al–B–Br–Ar–He–Ne–C–Ca–Cl–F–Fe–K–Mg–Mn–N–Na–P–S–Si–Sr–Cu–Zn–Ni–Pb–V–Ba–Co–Cr–Hg–As–Cd–H–O–e<sup>-</sup>, где e<sup>-</sup> – электрон), 996 зависимых компонентов (в том числе в водном растворе – 369, в газовой фазе – 76, жидких углеводородов – 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ – 440). Набор твердых фаз мультисистемы сформирован с учетом минерального состава кристаллических пород Фенноскандинавского (Балтийского) щита. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в ПК баз данных [20, 21]. ПК основан на минимизации термодинамических потенциалов. Используемый алгоритм [20] позволяет производить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма. ПК хорошо зарекомендовал себя при решении многих экологических, геохимических и технологических задач Арктического региона.

В табл. 3 представлен усредненный минеральный состав породы отвала по данным рабо-

ТАБЛИЦА 3

Минеральный состав рудосодержащей породы отвала

Минерал	Формула	Содержание, %
Плагиоклаз	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	47.4
Микроклин	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	7.7
Кварц	SiO <sub>2</sub>	11.5
Биотит	KMgFe <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	5.0
Мусковит	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	3.5
Амфиболы	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	11.6
Серпентин	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	3.6
Хлорит	Mg <sub>4.5</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>2.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	2.3
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.5
Пирротин	FeS	2.0
Пентландит	(Ni,Fe) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	1.8
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	1.1

ты [18]. Эти сведения использованы для расчета равновесия в системе “вода – порода”, где порода – 100 г породы отвала, вода – атмосферные осадки. Система открыта, состав 1 кг атмосферы, моль: Ar 0.3209, C 0.01036, N 53.9478, Ne 0.000616, O 14.48472 [22]. Граничные условия модели: состав породы, количество воды, 1 кг атмосферы.

Расчеты проводили при температурах 3, 10 и 20 °С, общем давлении 1 · 10<sup>5</sup> Па (1 бар). Количество воды в системе варьировали от 0.2 л/дм<sup>2</sup> (количество осадков в летние месяцы) до 0.5 л/дм<sup>2</sup> (годовое количество осадков). Кислотность модельных дождевых вод при указанных температурах составляет pH 5.60, 5.62, 5.65 соответственно. Процесс испарения исследован при количестве воды 0.05 и 0.001 л. Представленный в табл. 3 верхний слой отвала (см. табл. 3) первым соприкасается с атмосферными осадками, при этом происходит выветривание пород в зависимости от степени взаимодействия (ξ), которая имитирует разную крупность пород и связанную с этим скорость протекания химического взаимодействия [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования взаимодействия “вода – порода” при температуре 20 °С, давлении 1 · 10<sup>5</sup> Па и годовой норме осадков 0.5 л/дм<sup>2</sup> представлены в табл. 4.

Анализ полученных данных показывает, что по мере увеличения степени взаимодействия “вода – порода” развивается окисление сульфидов, и кислотность раствора изменяется от pH 5.65 до pH 3.46 (см. табл. 4). При этом про-

ТАБЛИЦА 4

Изменение компонентного и фазового состава, кислотности (рН) и окислительно-восстановительного потенциала ( $E_h$ ) при взаимодействии "вода – порода" (температура 20 °С, давление  $1 \cdot 10^5$  Па)

$\xi$	Концентрации водного раствора, мг/л						
	$K^+$	$Ca^{2+}$	$CaSO_4$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$
6.0	$8.40 \cdot 10^{-5}$	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$2.95 \cdot 10^{-9}$	$3.28 \cdot 10^{-5}$	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-4}$
5.5	$3.14 \cdot 10^{-4}$	$4.86 \cdot 10^{-4}$	$2.81 \cdot 10^{-8}$	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$8.13 \cdot 10^{-4}$	$7.37 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$
5.0	$9.38 \cdot 10^{-4}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$3.79 \cdot 10^{-7}$	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$5.04 \cdot 10^{-3}$
4.5	$3.67 \cdot 10^{-3}$	$6.89 \cdot 10^{-3}$	$4.85 \cdot 10^{-6}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$3.89 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-2}$
4.0	$1.29 \cdot 10^{-2}$	$2.36 \cdot 10^{-2}$	$5.28 \cdot 10^{-5}$	$7.19 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$5.94 \cdot 10^{-2}$
3.5	$4.17 \cdot 10^{-2}$	$7.62 \cdot 10^{-2}$	$5.31 \cdot 10^{-4}$	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-1}$	$4.57 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$
3.0	$1.33 \cdot 10^{-1}$	$2.42 \cdot 10^{-1}$	$5.16 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^{-2}$	$4.21 \cdot 10^{-1}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$	$6.01 \cdot 10^{-1}$
2.5	$4.21 \cdot 10^{-1}$	$7.56 \cdot 10^{-1}$	$4.79 \cdot 10^{-2}$	$2.61 \cdot 10^{-1}$	1.31	$4.80 \cdot 10^{-2}$	1.90
2.0	1.33	2.31	$4.27 \cdot 10^{-1}$	$8.28 \cdot 10^{-1}$	3.97	$1.52 \cdot 10^{-1}$	6.02
1.5	$5.63 \cdot 10^{-1}$	6.82	3.02	2.61	$1.15 \cdot 10^1$	$4.82 \cdot 10^{-1}$	$1.90 \cdot 10^1$
1.0	$3.33 \cdot 10^{-2}$	$1.88 \cdot 10^1$	$1.91 \cdot 10^1$	8.17	$3.06 \cdot 10^1$	1.52	$6.02 \cdot 10^1$
0.5	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$4.82 \cdot 10^1$	$9.82 \cdot 10^1$	$2.53 \cdot 10^1$	$7.54 \cdot 10^1$	4.82	$1.90 \cdot 10^2$
0.0	$2.98 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^2$	$4.10 \cdot 10^2$	$7.71 \cdot 10^1$	$1.85 \cdot 10^2$	$1.52 \cdot 10^1$	$6.03 \cdot 10^2$
$\xi$	Концентрации водного раствора, мг/л						
	$AlSO_4^+$	$Al(SO_4)_2^-$	$Al^{3+}$	$FeSO_4^+$	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^-$
6.0	$1.90 \cdot 10^{-10}$	0.00 <sup>a</sup>	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-11}$	$8.62 \cdot 10^{-7}$	$4.65 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-1}$
5.5	$2.49 \cdot 10^{-9}$	$2.84 \cdot 10^{-14}$	$7.62 \cdot 10^{-5}$	0.00 <sup>a</sup>	$2.86 \cdot 10^{-6}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-1}$
5.0	$4.23 \cdot 10^{-9}$	$1.80 \cdot 10^{-13}$	$3.62 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-14}$	$1.02 \cdot 10^{-5}$	$4.96 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-1}$
4.5	$2.16 \cdot 10^{-8}$	$3.27 \cdot 10^{-12}$	$6.09 \cdot 10^{-5}$	$7.66 \cdot 10^{-14}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^{-1}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$
4.0	$2.58 \cdot 10^{-7}$	$1.25 \cdot 10^{-10}$	$2.42 \cdot 10^{-4}$	$9.68 \cdot 10^{-13}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$5.25 \cdot 10^{-1}$	$6.53 \cdot 10^{-2}$
3.5	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-8}$	$3.31 \cdot 10^{-3}$	$4.10 \cdot 10^{-11}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	1.67	$2.75 \cdot 10^{-2}$
3.0	$5.74 \cdot 10^{-4}$	$2.73 \cdot 10^{-6}$	$5.46 \cdot 10^{-2}$	$2.02 \cdot 10^{-9}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	5.26	$1.10 \cdot 10^{-2}$
2.5	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$1.53 \cdot 10^{-4}$	$3.48 \cdot 10^{-1}$	$8.77 \cdot 10^{-8}$	$8.79 \cdot 10^{-2}$	$1.65 \cdot 10^1$	$4.59 \cdot 10^{-3}$
2.0	$1.57 \cdot 10^{-1}$	$6.83 \cdot 10^{-3}$	1.82	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$5.06 \cdot 10^{-1}$	$5.09 \cdot 10^1$	$2.43 \cdot 10^{-3}$
1.5	1.03	$1.13 \cdot 10^{-1}$	5.27	$1.20 \cdot 10^{-5}$	1.78	$1.37 \cdot 10^2$	$1.80 \cdot 10^{-3}$
1.0	7.00	1.98	$1.73 \cdot 10^1$	$8.13 \cdot 10^{-5}$	6.42	$3.89 \cdot 10^2$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
0.5	$3.74 \cdot 10^1$	$2.51 \cdot 10^1$	$5.51 \cdot 10^1$	$9.42 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^1$	$1.10 \cdot 10^3$	$1.81 \cdot 10^{-3}$
0.0	$1.35 \cdot 10^2$	$1.95 \cdot 10^2$	$1.59 \cdot 10^2$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$5.23 \cdot 10^1$	$3.05 \cdot 10^3$	$1.05 \cdot 10^{-3}$
$\xi$	рН	$E_h$ , В	Состав новообразованных фаз, %				
			Гиббсит	Гетит	Алунит	Al-Si	SiO <sub>2</sub>
6.0	5.65	0.889	–	–	–	–	–
5.5	5.64	0.890	–	100	–	–	–
5.0	5.61	0.892	13.33	86.67	–	–	–
4.5	5.53	0.896	17.11	82.89	–	–	–
4.0	5.33	0.908	18.60	81.4	–	–	–
3.5	4.96	0.929	18.58	81.42	–	–	–
3.0	4.56	0.953	14.67	81.86	–	3.48	–
2.5	4.17	0.975	–	76.86	–	23.14	–
2.0	3.89	0.991	–	68.15	–	16.68	15.17
1.5	3.76	0.999	–	59.43	12.30	3.51	24.76
1.0	3.62	1.007	–	57.97	13.83	0.97	27.25
0.5	3.73	1.001	–	57.88	13.84	–	28.28
0.0	3.46	1.016	–	57.77	13.81	–	28.41

Примечание. 1. Al-Si – алюмосиликаты, SiO<sub>2</sub> – аморфный кремнезем. 2. Прочерк – фаза отсутствует.

<sup>a</sup> Концентрация ниже заданной точности расчета ( $1 \cdot 10^{-14}$ ).

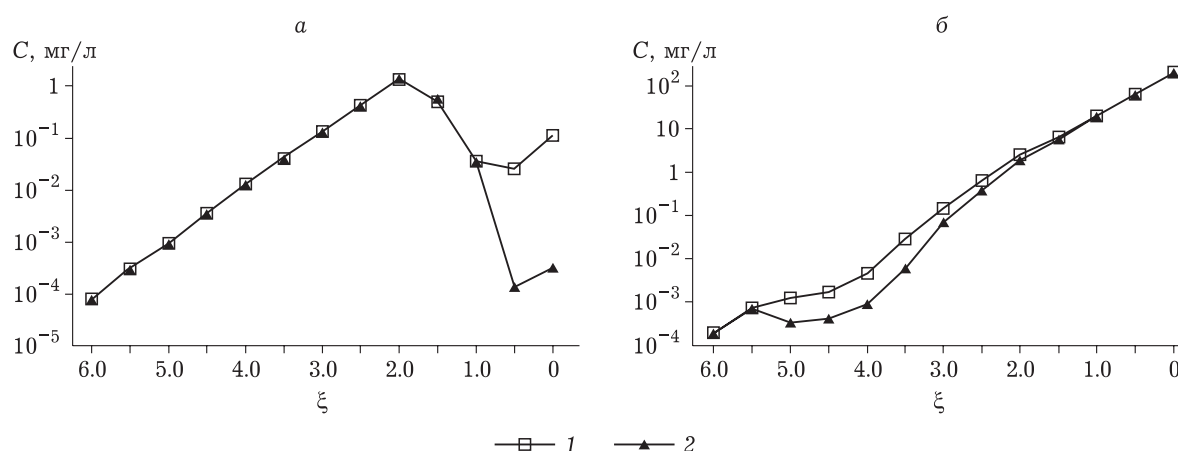


Рис. 2. Изменение концентрации  $C$  ионов К (а) и Al (б) в растворе в зависимости от степени взаимодействия  $\xi$  при температурах 3 (1) и 20 °С (2). Содержание воды 0.5 л, давление  $1 \cdot 10^5$  Па.

исходит вынос из породы алюминия, железа, меди и никеля, наблюдается формирование новообразованных минеральных фаз: гидроксидов железа и алюминия, алуниита, алюмосиликатов. В табл. 4 полужирным шрифтом выделены концентрации тех элементов, которые были определены при анализе отобранных проб поверхностных вод в окрестностях отвала (см. табл. 2). Так, вода болота, расположенного рядом с отвалом и пополняющегося за счет стоков, поступающих с отвалов, имеет кислую среду (рН 3.65) (см. табл. 2, точка отбора проб 3), для остальных водоемов реакция варьируется от слабокислой до слабощелочной. При изучении микроэлементного состава обследованных водоемов выявлено, что концентрация Си и Ni в водах болота равна 1.28 и 94.75 мг/л соответственно. Концентрация сульфатов в поверхностных водах изменялась от 3.29 до 911.88 мг/л, была максимальной в воде болота и превысила ПДК в 1.8 раза. Это указывает, что в поступающих в данное болото стоках в значительных количествах присутствуют сульфаты, поскольку атмосферные осадки профильтровываются через обломки породы с высокими содержаниями сульфидов. В остальных исследованных водоемах концентрации сульфатов существенно ниже, за исключением озера, расположенного в непосредственной близости от отвала, где концентрация сульфатов равна 84.77 мг/л (см. табл. 2, точка отбора проб 2), а Ni и Си – 1.57 и 0.004 мг/л соответственно [18]. В поверхностных водах объектов изученного района, удаленных от промышленной площадки, средние концентрации Са не превышали 2.16, Na – 1.62, Mg – 0.74, К – 0.79,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 3.4,  $\text{HCO}_3^-$  – 7.1 мг/л.

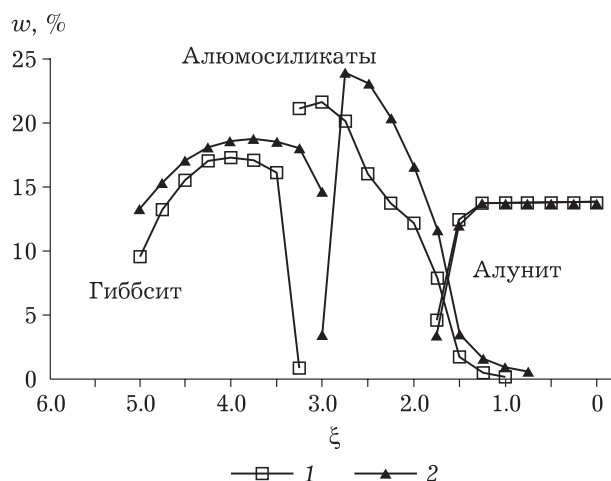


Рис. 3. Изменение содержания фаз  $w$  в зависимости от степени взаимодействия  $\xi$  при температурах 3 (1) и 20 °С (2). Новообразованные фазы: алуниит –  $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ , гиббсит –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , алюмосиликаты:  $\text{Al}_2\text{S}_{12}\text{O}_5(\text{OH})_4$ ,  $\text{A}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ,  $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

Сопоставление результатов моделирования и полевых исследований указывает на высокую степень взаимодействия пород и атмосферных осадков в отвалах. Влияние на гидросферу процессов, происходящих в отвалах, проявляется в увеличении в несколько раз концентрации всех главных ионов по сравнению с чистыми природными водами.

Влияние температуры на миграцию калия и алюминия представлено на рис. 2. Изменение содержания фаз в зависимости от температуры показано на рис. 3.

Термодинамические расчеты показали, что повышение температуры (см. рис. 3) будет способствовать образованию гиббсита и алюмосиликатов и не окажет заметного влияния на вы-

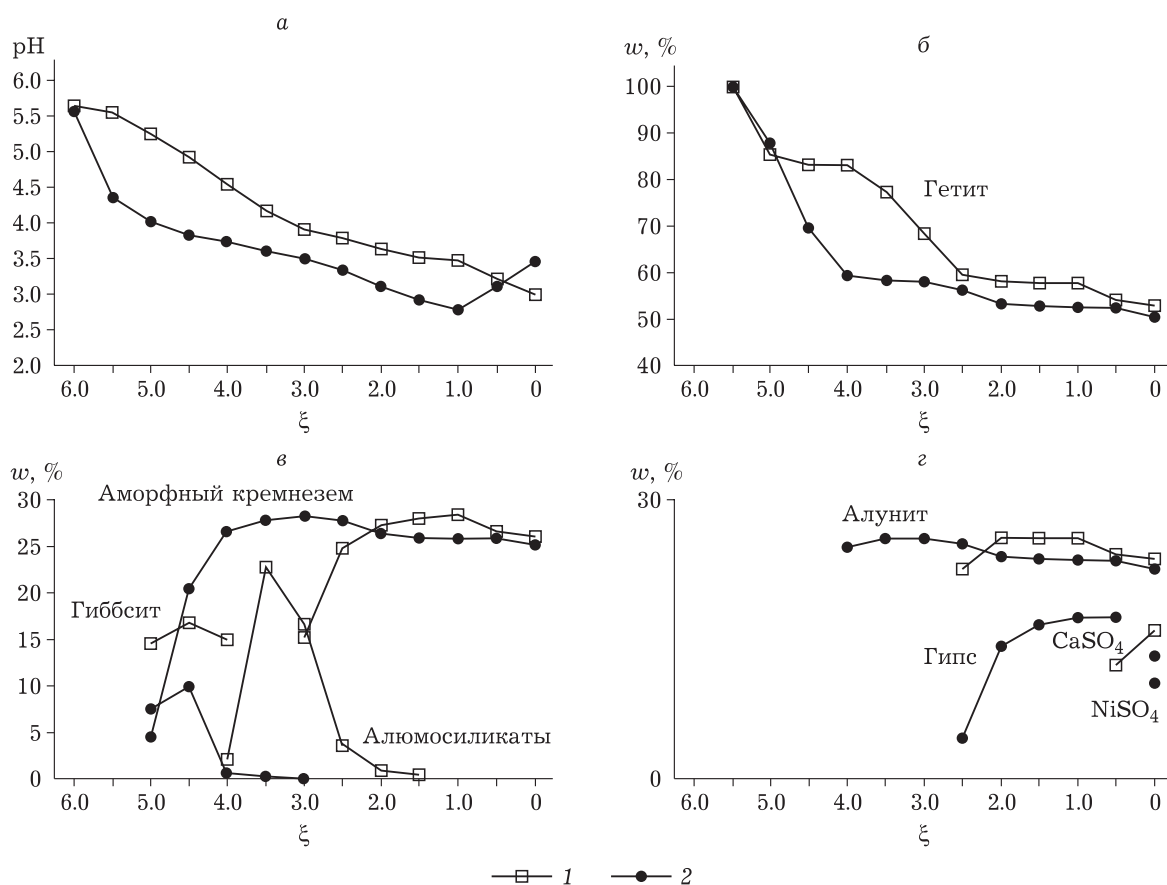


Рис. 4. Зависимость кислотности раствора (а) и содержания фаз  $w$  (б–г) от степени взаимодействия  $\xi$  и количества воды в системе 0.05 (1) и 0.001 л (2). Температура 20 °С, давление  $1 \cdot 10^5$  Па. Алунит –  $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ , гипс –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

нос меди, никеля и сульфат-ионов. Возникновение теоретически предсказанных фаз возможно лишь в случае непрерывной фильтрации воды через породы со скоростью, достаточной для установления частичных равновесий между просачивающимся раствором и новообразованными минералами. Чрезвычайно сильный дренаж и высокая скорость фильтрации приводят к формированию верхней зоны (гетит – гипс), поскольку из-за кратковременности контакта циркулирующего раствора с исходными породами концентрация растворенных компонентов поддерживается на уровне, близком к начальным условиям протекания процесса. При застойном гидродинамическом режиме в зоне выветривания, наоборот, развиваются минеральные ассоциации, соответствующие высоким степеням процесса взаимодействия дождевой воды с породами отвала (гетит-алюмосиликатная-кремнистая). Так, С. И. Бенеславским отмечено образование гипса на поверхностных выходах Хибинских месторождений после летних дождей [24]. Это указывает на скорость процесса гипсцитизации.

Концентрация калия в поверхностных водах, расположенных рядом с отвалом, изменялась от 4.6 мг/л в озере до максимального значения (10.87 мг/л) в болоте; в затопленном карьере составляла 3.15 мг/л. В поверхностных водах, более удаленных от отвала, она варьировалась от 0.52 до 0.9 мг/л. Концентрация алюминия в воде болота составляла 0.22, в затопленном карьере – 0.05, во всех остальных случаях не превышала 0.04 мг/л (см. табл. 2, точки отбора проб 2, 3 и 7).

Таким образом, результаты опробования указывают на вынос калия и алюминия из отвалов. Сопоставление с результатами моделирования (см. рис. 2 и 3) позволяет сделать вывод, что при низких температурах (межсезонье, оттепели зимой) калий и алюминий более подвижны, а дожди в теплое время года способствуют образованию гипсита и алюмосиликатов.

Процесс испарения организован изменением количества воды: 0.05–0.001 л при температуре 20 °С. Результаты расчетов представлены на рис. 4. Видно, что с уменьшением содержания воды в системе раствор становится более кис-



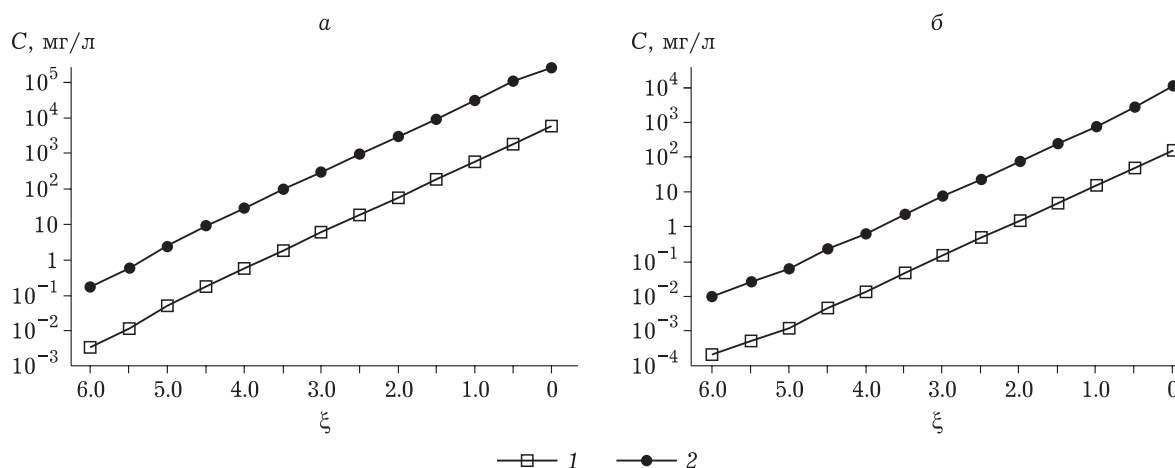


Рис. 5. Влияние количества воды в системе “вода – порода” 0.05 (1) и 0.001 л (2) на концентрации ионов Ni (а) и Cu (б). Температура 20 °С, давление  $1 \cdot 10^5$  Па.

лым (см. рис. 4, а). При этом исчезает гиббсит ( $5.5 \leq \xi \leq 4$ ); вместо него образуется незначительное количество алюмосиликатов ( $5.5 \leq \xi \leq 3$ ) и аморфный кремнезем ( $5.5 \leq \xi \leq 0$ ) (см. рис. 4, в).

С уменьшением значений рН снижается и содержание гетита в системе, увеличивается переход железа в раствор (см. рис. 4, б). Концентрация железа в некоторых поверхностных водоемах колеблется от 0.05 до 0.12 мг/л (см. табл. 2). Кроме того, происходит активное образование сульфатов никеля, меди, кальция и калия (см. рис. 4, г). При этом в растворе увеличиваются концентрации никеля и меди (рис. 5), сульфат-иона и железа.

Таким образом, модельный аналог процесса испарения представлен двумя состояниями системы:

1) в системе 0.05 л воды, практически месячная норма осадка в летнее время;

2) в системе 0.001 л воды, т. е. собственно процесс испарения. При этом происходит образование метастабильного соединения  $\text{NiSO}_4$  и гипса, что соответствует натурным наблюдениям.

Поскольку концентрирование растворов за счет промерзания и уменьшения количества водной фазы аналогично модели испарения [25], можно предположить, что разрушение минеральной матрицы отходов в результате формирования высокоминерализованных растворов внутри тела отвала и на его поверхности происходит практически круглый год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован минеральный и химический состав отвала Алларченского месторождения

медно-никелевых руд и поверхностных вод – фоновых (условно чистых) и находящихся в окрестностях отвала.

Термодинамическое моделирование позволило сделать следующие выводы:

1) Во время хранения отвала в результате взаимодействия минералов с атмосферными осадками и формирования высокоминерализованных растворов происходит разрушение минеральной матрицы пород внутри тела отвала и на его поверхности.

2) Резкие перепады температур будут способствовать выветриванию пород. В холодное время в растворы будут переходить медь, никель, калий и алюминий, в теплое время – формироваться гиббсит и алюмосиликаты.

3) Испарение способствует образованию более кислых растворов, выносу в раствор никеля, меди, железа и сульфатов.

4) Процессы, происходящие в отвалах, оказывают влияние на гидросферу, увеличивая концентрации всех главных ионов в несколько раз по сравнению с чистыми природными водами.

Работа выполнена в рамках темы НИР (№ 0226-2018-0001) и частично поддержана из средств гранта РФФИ (№ 18-05-60142 Арктика).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Комплексное устойчивое управление отходами. Горнодобывающая промышленность: учебное пособие / под ред. В. И. Петухова. М.: Издат. дом Академии Естествознания, 2016. 638 с.
- 2 Van Dam K., Scheepstra A., Gille J., Stepien A., Koivurova T. Mining in the European Arctic. The Changing Arctic and the European Union: A book based on the Report “Strategic Assessment of Development of the Arctic: Assessment Conducted for the European Union” / Stepien A.,

- Koivurova T., Kankaanpää P. (Eds.). Vol. 89. Leiden – Boston: Brill / Nijhoff, 2016. P. 163–185.
- 3 Askaer L., Schmidt L. B., Elberling B., Asmund G., Jónsdóttir I. S. Environmental impact on an Arctic soil-plant system resulting from metals released from coal mine waste in Svalbard (78° N) // *Water, Air & Soil Pollution*. 2008. Vol. 195. P. 99–114.
  - 4 Heikkinen P. M., Räisänen M. L., Johnson R. H. Geochemical characterization of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage // *Mine Water and the Environment*. 2009. Vol. 28. P. 30–49.
  - 5 Plante B., Benzaazoua M., Bussière B. Predicting geochemical behavior of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests // *Mine Water and the Environment*. 2011. Vol. 30. P. 2–21.
  - 6 Moncur M. C., Ptacek C. J., Hayashi M., Blowes D. W., Birks S. J. Seasonal cycling and mass-loading of dissolved metals and sulfate discharging from an abandoned mine site in northern Canada // *Appl. Geochem.* 2014. Vol. 41. P. 176–188.
  - 7 Lindsay M. B. J., Moncur M. C., Bain J. G., Jambor J. L., Ptacek C. J., Blowes D. W. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings // *Appl. Geochem.* 2015. Vol. 57. P. 157–177.
  - 8 Moncur M. C., Ptacek C. J., Lindsay M. B. J., Blowes D. W., Jambor J. L. Long-term mineralogical and geochemical evolution of sulfide mine tailings under a shallow water cover // *Appl. Geochem.* 2015. Vol. 57. P. 178–193.
  - 9 Pedersen K. B., Jensen P. E., Sternal B., Ottosen L. M., Henning M. V., Kudahl M. M., Junntila J., Skirbekk K., Frantzen M. Long-term dispersion and availability of metals from submarine mine tailing disposal in a fjord in Arctic Norway // *Environ. Sci. Pollut. Research*. 2018. Vol. 25, Issue 33. P. 32901–32912. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9276-y>
  - 10 Amos R. T., Blowes D. W., Bailey B. L., Segó D. C., Smith L., Ritchie A. I. M. Waste-rock hydrogeology and geochemistry // *Appl. Geochem.* 2015. Vol. 57. P. 140–156.
  - 11 Langman J. B., Blowes D. W., Sinclair S. A., Krentz A., Amos R. T., Smith L. J. D., Pham H. N., Segó D. C., Smith L. Early evolution of weathering and sulfide depletion of a low-sulfur, granitic, waste rock in an Arctic climate: A laboratory and field site comparison // *J. Geochem. Explor.* 2015. Vol. 156. P. 61–71.
  - 12 Langman J. B., Blowes D. W., Amos R. T., Atherton C., Wilson D., Smith L., Segó D. C., Sinclair S. A. Influence of a tundra freeze-thaw cycle on sulfide oxidation and metal leaching in a low sulfur, granitic waste rock // *Appl. Geochem.* 2017. Vol. 76. P. 9–21.
  - 13 Маслобоев В. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Светлов А. В. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. 2014. № 3. С. 138–153.
  - 14 Özdeniz A. H., Kelebek Ş. Effect of ambient conditions on self-heating characteristics of a Ni-Cu sulphide ore stockpile and consequent process behavior of principal sulphide minerals // *Inzynieria Mineralna*. 2015. No. 2. P. 249–255.
  - 15 Нафталя М. Н., Шестакова Р. Д. Платиносодержащие пирротиновые концентраты Норильска – новый взгляд на проблему комплексной переработки // *Цвет. металлы*. 2001. № 6. С. 43–48.
  - 16 Ердьева Л. Н., Дьяченко В. Т., Сухарев С. В., Цемехман Л. Ш., Волков В. И. Восстановительная термообработка пирротинового концентрата // *Цвет. металлы*. 1998. № 1. С. 20–22.
  - 17 Демин В. И. Основные климатические тенденции на Кольском полуострове за период инструментальных метеорологических измерений // *Труды КНЦ РАН. Прикладная экология Севера*. 2012. № 3 (10). С. 98–108.
  - 18 Селезнев С. Г. Отвалы Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд – специфика и проблемы освоения: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Екатеринбург, 2013. 147 с.
  - 19 СанПиН 2.1.4.1074–01 “Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения” (с изменениями на 2 апреля 2018 года).
  - 20 Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение приложения. Новосибирск: Академ. изд-во “Гео”, 2010. 287 с.
  - 21 Мазухина С. И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. Апатиты: КНЦ РАН, 2012. 173 с.
  - 22 Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 399 с.
  - 23 Рыженко Б. Н., Рябенко А. Е. Моделирование состава шахтных (отвальных) вод на месторождениях Балхачского золоторудного района // *Геохимия*. 2013. Т. 51, № 11. С. 1021–1032.
  - 24 Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М.: Недра, 1974. 168 с.
  - 25 Гаськова О. Л., Страховенко В. Д., Овдина Е. А. Состав рассолов и минеральная зональность донных отложений содовых озер Кулундинской степи (Западная Сибирь) // *Геология и геофизика*. 2017. № 10. С. 1514–1527.