

УДК 536.7:004.42:622'17 (470.21)

DOI: 10.15372/ChUR2021279

Термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд в условиях различных температур и режимов увлажнения

С. И. МАЗУХИНА, В. А. МАСЛОБОВЕВ, Д. В. МАКАРОВ

*Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты (Россия)**E-mail: simazukhina@mail.ru*

(Поступила 23.04.20; после доработки 12.07.20)

Аннотация

Выполнено термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд при варьировании температуры (3 и 20 °С), а также процессов испарения воды в верхних слоях хвостов в летние месяцы при низких коэффициентах фильтрации. Установлено, что основными катионами поровых растворов являются ионы магния, кальция, никеля и меди, преобладающими анионами – сульфат- и гидрокарбонат-ионы. Главные новообразованные фазы в системе – минералы группы смектитов, а также гетит, карбонаты, кремнезем, хлорит, гипс.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, хвосты обогащения медно-никелевых руд, гипергенные процессы, поровые растворы, новообразованные минеральные фазы

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния изменений климата на стабильное функционирование и развитие предприятий горнопромышленного комплекса в арктических условиях – актуальная научная и практическая задача [1].

В настоящее время процессы добычи и переработки минерального сырья негативно воздействуют на окружающую среду. Характерной особенностью современной горной промышленности является истощение минерально-сырьевой базы, снижение качества руд [2]. Это в полной мере относится и ко многим предприятиям Арктической зоны России. Обогащение бедного и труднообогатимого сырья приводит не только к потерям ценных компонентов, но и к значительному увеличению объемов горнопромышленных отходов.

Наблюдаемое и прогнозируемое изменение климата сказывается на механизмах и интенсив-

ности гипергенных процессов при хранении отходов, их воздействии на окружающую среду. Изменение климата влияет и на технологические свойства потенциально извлекаемых полезных минералов из отходов, используемых в качестве техногенных месторождений. Возможно улучшение условий гидрометаллургической переработки некондиционного сырья [3].

Для изучения гипергенных преобразований минералов, а также оценки и прогноза загрязнения окружающей среды при разработке месторождений полезных ископаемых и хранении отходов добычи и обогащения руд применяют методы компьютерного моделирования [4–9]. В нашей стране для этих целей используется программный комплекс (ПК) “Селектор” [10]. В последние годы с его помощью проведен ряд интересных исследований техногенных систем Сибири и Дальнего Востока.

Так, авторами [11] разработана многорезервуарная модель годового стока рудничных

и природных вод Бом-Горхонского вольфрамового месторождения через прилегающее хвостохранилище в экологическую систему р. Зун-Тигня (Забайкальский край).

В [12] показана потенциальная экологическая опасность наиболее распространенных рудных минералов Прасоловского (Au, Ag) месторождения (о-в Кунашир, Сахалинская обл.). Отмечено, что степень токсического воздействия на окружающую среду возрастает на несколько порядков, если окислению и растворению подвергаются не отдельные минералы, а вся их естественная ассоциация. Наибольшую экологическую опасность представляют рудные минералы, извлеченные на поверхность и складированные в виде горнотехнических отвалов или хвостохранилищ.

С использованием компьютерного моделирования процессов физико-химической трансформации отходов обогащения руд скарново-полиметаллических месторождений Дальнегорского района (Приморский край) проведена оценка степени их негативного воздействия на гидросеть [13]. На основе термодинамических расчетов поведения минералов в условиях гипергенеза определен качественный и количественный состав минерализованных поровых растворов, формирующих дренажные воды.

Результаты моделирования физико-химических параметров кристаллизации гипергенных минералов из рудничных, шламовых и дренажных вод в техногенных системах сульфидсодержащих месторождений Дальнегорского района представлены в работе [14]. Установлено, что минералы кристаллизуются в широком интервале значений окислительно-восстановительного потенциала E_h (0,6–1,2 В) и водородного показателя рН (0,3–13,7). Выявлена определяющая роль состава руд и соотношения сульфиды/вмещающая порода в формировании минеральных парагенезисов и потенциальной экологической опасности хвостов обогащения комплексных оловянно-полиметаллических и серебро-свинцово-цинковых руд. Показано, что процессы гипергенеза протекают и при отрицательных температурах (моделирование проводили в ин-

тервале от –25 до 45 °С). В условиях отрицательных температур (по сравнению с положительными) формируются более высококонцентрированные микропоровые растворы.

Ранее нами выполнено термодинамическое моделирование гипергенеза отвалов Аллареченского месторождения медно-никелевых руд, расположенных в Печенгском районе Мурманской обл. [15].

Цель данной работы – исследование методом физико-химического моделирования (ПК “Селектор”) гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд в условиях различных температур и режимов увлажнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследований

Хвостохранилище обогатительной фабрики (ОФ) № 1 комбината “Печенганикель” АО «Кольская ГМК» в г. Заполярный (Печенгский район, Мурманская обл.), которое эксплуатируется с 1965 г. по настоящее время, занимает площадь более 1000 га и является одним из крупнейших техногенных объектов цветной металлургии России.

Рудные минералы хвостов представлены сульфидами: пирротин, пентландитом и халькопиритом, а также магнетитом (табл. 1).

Сопоставление хвостов текущего производства и лежалых хвостов показало, что при длительном хранении происходят изменения технологических свойств минералов [16, 17]. Наблюдается переход цветных металлов в подвижные формы, меняются соотношения сульфидной и силикатной форм никеля. Эти процессы снижают ценность техногенного сырья. Экологическая опасность хвостов сохраняется на протяжении нескольких десятилетий.

Климатические характеристики региона

Климат Мурманской области относится к субарктическому морскому, имеющему многие черты континентального [18]. Температурный

ТАБЛИЦА 1

Общая характеристика хвостов обогащения медно-никелевых руд

Запасы	Состав	Преобладающие размеры сульфидных сростков
Общие ~320 млн. т	Рудные: пентландит, халькопирит, пирротин, магнетит	3,0–20 мкм
Ni ~550 тыс. т	Нерудные: серпентины (~60 % от общего состава), амфиболы, тальк,	
Cu ~270 тыс. т	хлорит, карбонаты (кальцит и доломит), оливин, пироксены	

режим в течение года неустойчив, что вызывает частые оттепели в зимнее время, а летом – резкие похолодания. Среднегодовая температура воздуха уменьшается от 0 °С на побережье Баренцева и Белого морей до –2 °С в центральной части полуострова и до –3 ... –4 °С в горных районах [18]. Потепление проявляется в той или иной степени на всей территории России и в особенности в ее Арктической зоне. Оно выражается как в изменениях среднегодовой, так и среднесезонных температур.

Термодинамическое моделирование

Физико-химическое моделирование гипергенных процессов минералов хвостов выполнено с использованием ПК “Селектор” [19], который снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности. Используемый алгоритм, основанный на минимизации потенциала Гиббса моделируемой системы методом выпуклого программирования [10], позволяет производить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мульти-системах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз. С помощью ПК можно исследовать как многокомпонентные гетерогенные системы, так и мегасистемы, состоящие из взаимодействующих систем (резервуаров), связанных между собой и окружающей средой потоками вещества и энергии. В настоящей работе применена базовая модель “вода – порода – газ”, включающая 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⁻), где e⁻ – электрон. В модели учтено 996 зависимых компонентов, в том числе: в водном растворе – 369, в газовой фазе – 76, жидких углеводородов – 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ – 440. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в ПК баз данных [10, 19].

В табл. 2 представлен минеральный состав хвостов, использованный в модели для расчета равновесия в системе “вода – порода – газ”, где порода – 100 г хвостов, вода – атмосферные осадки, газ – атмосфера. Состав 1 кг атмосферы, моль: Ar 0.3209, C 0.01036, N 53.9478, Ne 0.000616,

O 14.48472 [10]. Граничными условиями модели являются состав породы, количество воды, 1 кг атмосферы.

Расчеты выполнены при температурах 3 и 20 °С, общем давлении 10⁵ Па. Объем воды в системе – 0.5 л. Рассчитанные модельные значения pH дождевых вод при указанных температурах составили 5.60 и 5.65 соответственно. Процесс испарения исследован при объеме воды 0.05 и 0.001 л.

Отметим, что уже на стадии гидротранспорта и складирования происходит дифференциация вещества хвостов по крупности и плотности, которая затем продолжается при их хранении в результате суффозии и гипергенных процессов. Это приводит к существенной неоднородности вещественного состава хвостов обогащения.

Вследствие неоднородности состава хвостов в модели использован гипотетический усредненный минеральный состав. Процессы, протекающие в хвостах обогащения, существенно сложнее.

Таким образом, модель показывает общие тенденции протекания гипергенных процессов, изменения минерального состава и поровых растворов хвостов в зависимости от внешних условий.

Количество твердой фазы, участвующей во взаимодействии, или степень взаимодействия (v , моль) – количество вступивших в реакцию хвостов, имитирует скорость протекания химических процессов. Степень взаимодействия v варьировали от 10⁻⁶ до 1 моль. В таблицах и на рисунках зависимости представлены в логарифмической шкале: $v = 10^\xi$ или $\xi = \lg v$.

ТАБЛИЦА 2

Минеральный состав хвостов обогащения медно-никелевых руд

Минерал	Формула	Содержание, %
Оливин	(Fe,Mg) ₂ [SiO ₄]	5.0
Авгит	Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al) ₂ O ₆]	5.0
Актинолит	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	8.0
Серпентин	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	60.0
Тальк	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	3.0
Хлорит	Mg _{4.5} Al ₃ Si _{2.5} O ₁₀ (OH) ₈	2.0
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	0.6
Кальцит	CaCO ₃	0.4
Магнетит	Fe ₃ O ₄	130.0
Пирротин	FeS	1.8
Пентландит	(Ni,Fe) ₉ S ₈	0.8
Халькопирит	CuFeS ₂	0.4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены значения E_h и pH системы, а также концентраций (C , мг/кг H_2O) преобладающих в системе ионов в зависимости от ξ и температуры (3 и 20 °C).

Как видно, величина E_h имеет максимальное значение при $\xi = -6$, далее она монотонно снижается до $\xi = -5$. Затем наблюдается резкое уменьшение E_h до минимума при $\xi = -1.5$, после чего следует незначительное повышение потенциала. Отметим, что вид кривых $E_h(\xi)$ идентичен для температур 3 и 20 °C, при этом окислительно-восстановительный потенциал системы при 3 °C на 0.02–0.03 В больше, чем при 20 °C.

Величины pH системы при 20 °C больше (на 0.05–0.11) по сравнению со значениями при 3 °C. Минимальное значение pH наблюдается при $\xi = -6$, затем следует вначале незначительное, потом более существенное смещение кислотно-щелочного равновесия в щелочную область. Максимум pH соответствует $\xi = -1.5$.

Отметим, что согласно проведенным ранее натурным и лабораторным исследованиям, pH поровых растворов хвостов обогащения медно-никелевых руд составлял 7.9–8.7 [20]. Этим величинам соответствует степень взаимодействия v в диапазоне от $10^{-2.5}$ до 10^0 моль твердой фазы.

Концентрации ионов магния и кальция (основных катионов) закономерно растут с увеличением степени взаимодействия и практически совпадают при 3 и 20 °C.

Более интересны зависимости концентрации от температуры для ионов никеля. Если при 3 °C концентрация Ni растет с увеличением ξ , то при 20 °C, начиная с $\xi = -2$, рост концентрации ионов металла существенно замедляется. Таким образом, при степени взаимодействия $v \geq 10^{-2}$ моль выщелачивание ионов никеля более интенсивно при температуре 3 °C.

Концентрация ионов меди растет с увеличением степени взаимодействия. При этом рост существенно замедляется, начиная с $\xi = -3$ (при 3 °C) и с $\xi = -2.5$ (при 20 °C).

Основным анионом в системе является сульфат-ион. Его концентрация с увеличением степени взаимодействия растет и практически не различается при 3 и 20 °C.

Гидрокарбонат-ион характеризуется существенно более низкими концентрациями по сравнению с сульфат-ионом. Зависимости концентрации от ξ при температурах 3 и 20 °C имеют максимумы при $\xi = -1.5$, при этом, начиная с $\xi = -3$, концентрации HCO_3^- в растворе при 3 °C выше.

Представляло интерес сопоставить результаты моделирования с данными анализа поровых растворов разновозрастных хвостов обогащения. На рис. 1 в качестве примера приведены концентрации ионов никеля, меди и магния в поровых растворах хвостов действующего (а, в, д) и выведенного из эксплуатации хвостохранилищ (б, г, е). Данные взяты из работы [21].

Видно (см. рис. 1), что для хвостов текущего производства характерны более низкие значения содержания металлов. Для никеля и меди это связано с начальной стадией выщелачивания сульфидов, а также с торможением процесса их окисления за счет наличия флотореагентов. Существенно более низкие концентрации магния обусловлены превышением скорости окисления сульфидов над скоростью взаимодействия растворов с нерудными минералами.

Сопоставление данных табл. 3 и рис. 1 позволяет заключить, что модель адекватно описывает состав растворов хвостов после их длительного хранения. Вероятно, в этих условиях система “раствор – твердая фаза – атмосфера” ближе к достижению равновесия. Степень взаимодействия v находится в диапазоне от $10^{-2.5}$ до 10^0 моль твердой фазы.

На рис. 2 показаны зависимости содержания (%) основных новообразованных минеральных фаз от ξ при разных температурах процесса (3 и 20 °C).

Гидроксид алюминия (гиббсит, см. рис. 2, а) образуется в диапазоне $-5 < \xi < -3$ в незначительных количествах, затем при $\xi > -1$ (3 °C) и при $\xi > -0.5$ (20 °C).

Существенно более значимый минерал – гетит. Это преобладающий минерал в области $-5.5 < \xi < -3.5$, что объясняется наиболее быстропротекающими в системе реакциями окисления сульфидов, продуктом которых он является. С увеличением степени взаимодействия содержание гетита существенно снижается, тем не менее, он остается одной из главных фаз (см. рис. 2, б). Зависимости его содержания от ξ практически идентичны для температур 3 и 20 °C.

При температуре 20 °C кремнезем не образуется (см. рис. 2, в). При 3 °C он появляется в заметных количествах в диапазоне $-3.5 < \xi < -1.5$. Максимальное его содержание (около 38 %) отмечено при $\xi = -2.5$. Это связано с тем, что при 3 °C не образуются гидросиликаты (сметит, хлорит и каолинит).

В изученном нами диапазоне степеней взаимодействия образуются карбонаты – кальцит (см. рис. 2, г) и доломит (см. рис. 2, д). Содержания

ТАБЛИЦА 3

Зависимости Eh, pH и концентраций преобладающих ионов от ξ при температурах 3 и 20 °С в модельной системе “вода – порода – газ”

ξ	Eh, В		pH		Концентрация преобладающих ионов, мг/кг H ₂ O											
					Ca ²⁺		Mg ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺		SO ₄ ²⁻		HCO ₃ ⁻	
	3 °С	20 °С	3 °С	20 °С	3 °С	20 °С	3 °С	20 °С	3 °С	20 °С	3 °С	20 °С	3 °С	20 °С	3 °С	20 °С
-6.0	0.91	0.89	5.62	5.67	4.29 · 10 ⁻⁴	4.27 · 10 ⁻⁴	2.11 · 10 ⁻³	2.10 · 10 ⁻³	1.98 · 10 ⁻⁴	1.98 · 10 ⁻⁴	2.73 · 10 ⁻⁵	2.26 · 10 ⁻⁵	4.39 · 10 ⁻³	4.38 · 10 ⁻³	1.56 · 10 ⁻¹	1.40 · 10 ⁻¹
-5.5	0.91	0.89	5.65	5.70	1.61 · 10 ⁻³	1.62 · 10 ⁻³	8.38 · 10 ⁻³	8.54 · 10 ⁻³	6.32 · 10 ⁻⁴	6.36 · 10 ⁻⁴	9.52 · 10 ⁻⁵	8.43 · 10 ⁻⁵	1.44 · 10 ⁻²	1.45 · 10 ⁻²	1.68 · 10 ⁻¹	1.52 · 10 ⁻¹
-5.0	0.90	0.88	5.76	5.82	5.86 · 10 ⁻³	5.88 · 10 ⁻³	2.83 · 10 ⁻²	2.85 · 10 ⁻²	2.47 · 10 ⁻³	2.49 · 10 ⁻³	6.38 · 10 ⁻⁵	5.61 · 10 ⁻⁵	4.70 · 10 ⁻²	4.70 · 10 ⁻²	2.14 · 10 ⁻¹	1.99 · 10 ⁻¹
-4.5	0.89	0.86	6.04	6.11	1.96 · 10 ⁻²	1.96 · 10 ⁻²	9.18 · 10 ⁻²	9.18 · 10 ⁻²	9.52 · 10 ⁻³	9.49 · 10 ⁻³	1.30 · 10 ⁻⁴	1.48 · 10 ⁻⁴	1.54 · 10 ⁻¹	1.54 · 10 ⁻¹	4.10 · 10 ⁻¹	3.92 · 10 ⁻¹
-4.0	0.87	0.84	6.48	6.57	6.32 · 10 ⁻²	6.33 · 10 ⁻²	2.93 · 10 ⁻¹	2.93 · 10 ⁻¹	3.20 · 10 ⁻²	3.20 · 10 ⁻²	3.72 · 10 ⁻⁴	4.55 · 10 ⁻⁴	4.92 · 10 ⁻¹	4.92 · 10 ⁻¹	1.12 · 10 ⁰	1.12 · 10 ⁰
-3.5	0.84	0.81	6.97	7.04	2.01 · 10 ⁻¹	2.01 · 10 ⁻¹	9.26 · 10 ⁻¹	9.26 · 10 ⁻¹	1.03 · 10 ⁻¹	1.03 · 10 ⁻¹	1.28 · 10 ⁻³	1.26 · 10 ⁻³	1.56 · 10 ⁰	1.55 · 10 ⁰	3.50 · 10 ⁰	3.29 · 10 ⁰
-3.0	0.81	0.78	7.47	7.53	6.33 · 10 ⁻¹	6.38 · 10 ⁻¹	2.91 · 10 ⁰	2.91 · 10 ⁰	3.28 · 10 ⁻¹	3.28 · 10 ⁻¹	4.35 · 10 ⁻³	2.30 · 10 ⁻³	4.86 · 10 ⁰	4.86 · 10 ⁰	1.10 · 10 ¹	1.03 · 10 ¹
-2.5	0.79	0.76	7.97	7.93	1.97 · 10 ⁰	2.02 · 10 ⁰	9.04 · 10 ⁰	7.73 · 10 ⁰	1.04 · 10 ⁰	1.04 · 10 ⁰	7.43 · 10 ⁻³	2.14 · 10 ⁻³	1.48 · 10 ¹	1.49 · 10 ¹	3.46 · 10 ¹	2.56 · 10 ¹
-2.0	0.77	0.74	8.21	8.14	5.99 · 10 ⁰	6.38 · 10 ⁰	1.80 · 10 ¹	1.59 · 10 ¹	3.28 · 10 ⁰	3.28 · 10 ⁰	3.16 · 10 ⁻³	2.95 · 10 ⁻³	4.43 · 10 ¹	4.45 · 10 ¹	5.93 · 10 ¹	4.11 · 10 ¹
-1.5	0.76	0.74	8.35	8.21	1.02 · 10 ¹	1.16 · 10 ¹	3.73 · 10 ¹	3.53 · 10 ¹	1.04 · 10 ¹	4.23 · 10 ⁰	1.71 · 10 ⁻³	6.97 · 10 ⁻³	1.27 · 10 ²	1.26 · 10 ²	7.95 · 10 ¹	4.76 · 10 ¹
-1.0	0.77	0.75	8.24	8.07	1.49 · 10 ¹	2.66 · 10 ¹	7.93 · 10 ¹	7.96 · 10 ¹	2.64 · 10 ¹	9.17 · 10 ⁰	3.04 · 10 ⁻³	4.30 · 10 ⁻²	3.46 · 10 ²	3.36 · 10 ²	6.05 · 10 ¹	3.33 · 10 ¹
-0.5	0.78	0.76	8.09	7.92	3.19 · 10 ¹	7.57 · 10 ¹	1.63 · 10 ²	1.65 · 10 ²	5.13 · 10 ¹	1.80 · 10 ¹	6.05 · 10 ⁻³	2.24 · 10 ⁻¹	7.77 · 10 ²	7.36 · 10 ²	3.78 · 10 ¹	2.06 · 10 ¹
0	0.78	0.76	8.04	7.93	6.86 · 10 ¹	2.23 · 10 ²	3.44 · 10 ²	3.41 · 10 ²	8.08 · 10 ¹	2.79 · 10 ¹	1.01 · 10 ⁻²	7.04 · 10 ⁻¹	1.64 · 10 ³	1.54 · 10 ³	2.09 · 10 ¹	1.02 · 10 ¹

Примечание. Здесь и в табл. 4: Eh – окислительно-восстановительный потенциал; pH – водородный показатель; $\xi = \lg v$, где v – степень взаимодействия, моль.

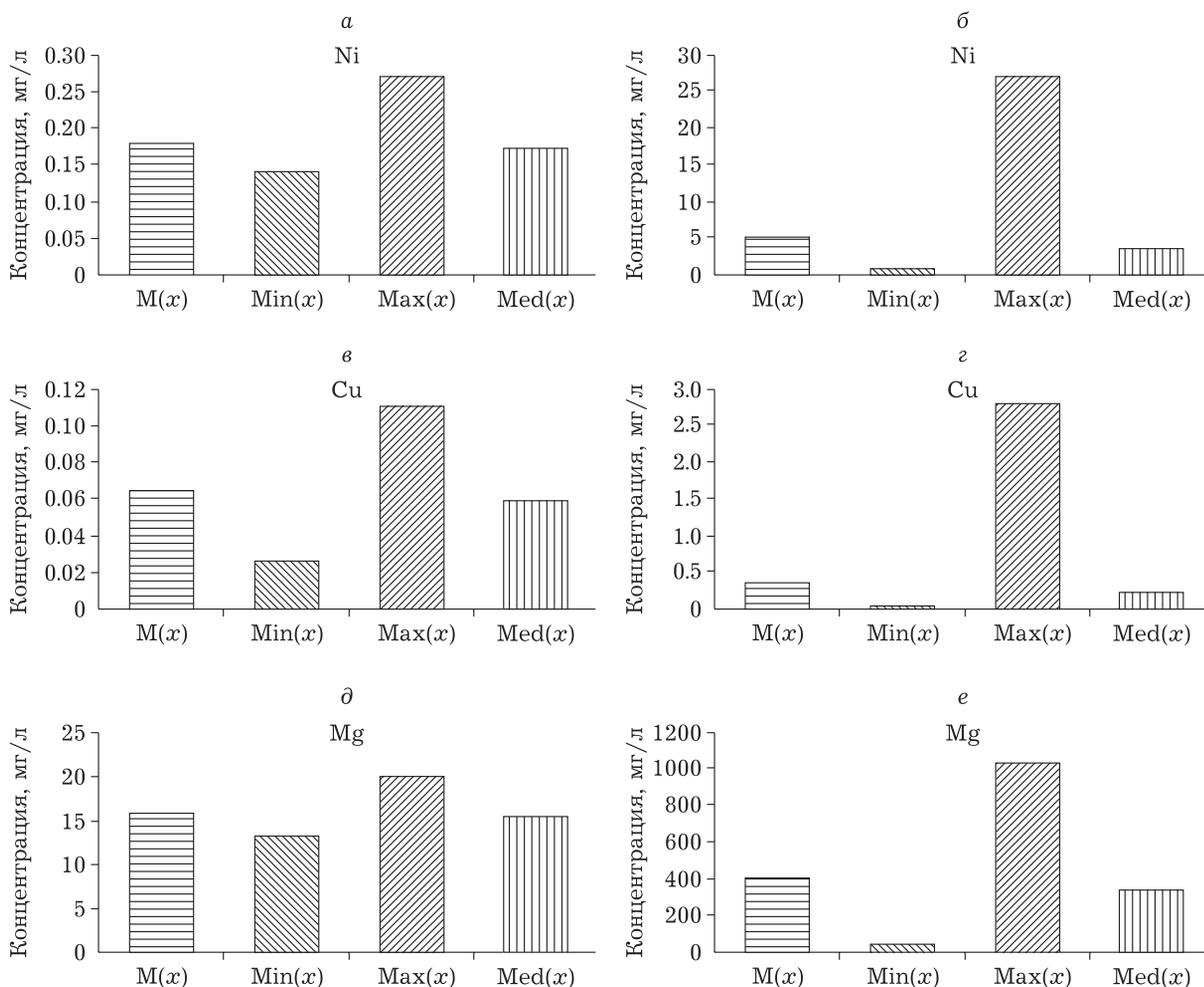


Рис. 1. Концентрации ионов никеля, меди и магния в хвостах действующего (а, в, д, число проб 27) и выведенного из эксплуатации хвостохранилищ (б, з, е, число проб 104). $M(x)$ – среднее значение; $Min(x)$ – минимальное значение; $Max(x)$ – максимальное значение; $Med(x)$ – медиана.

минералов слабо зависят от температуры и максимальны при $\xi = 0$ (7 и 10 % соответственно).

Рассмотрим далее поведение слоистых гидросиликатов.

Содержание каолинита в системе существенно зависит от температуры (см. рис. 2, е). Минерал устойчив при $\xi > -4$ и температуре 3 °С, максимальное его содержание составляет около 3 %. При 20 °С каолинит образуется в диапазоне $-3.5 < \xi < -2$, а затем появляется при $\xi > -0.5$. В данных условиях его максимальное содержание также около 3 %.

В представленном нами диапазоне степеней взаимодействий новообразованный хлорит наблюдается только при температуре 20 °С, при этом его содержание составляет около 3 % (см. рис. 2, ж).

Основные слоистые гидросиликаты в системе – минералы из группы смектитов (см. рис. 2, з). Фазы появляются при $\xi > -3$ (20 °С) и

$\xi > -2.5$ (3 °С). Их максимальное содержание превышает 50 %. Несколько большим содержанием смектитов характеризуется система при температуре 20 °С. Следует указать, что подобные фазы повсеместно зафиксированы нами при изучении тонкодисперсных фракций лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд [22].

Наконец, отметим также появление либенбергита (см. рис. 2, и). Минерал образуется при $\xi > -2.5$ (20 °С) и $\xi > -2$ (3 °С). Большие содержания характерны для 20 °С.

Рассмотрим результаты моделирования процесса испарения. Значения Eh и pH системы при различных ξ и объема воды в системе представлены в табл. 4.

Зависимости окислительно-восстановительного потенциала раствора имеют ярко выраженный минимум. При объеме воды 0.05 л максимальное значение Eh составляет 0.88 В и соответствует $\xi = -6$. Уменьшение Eh продол-

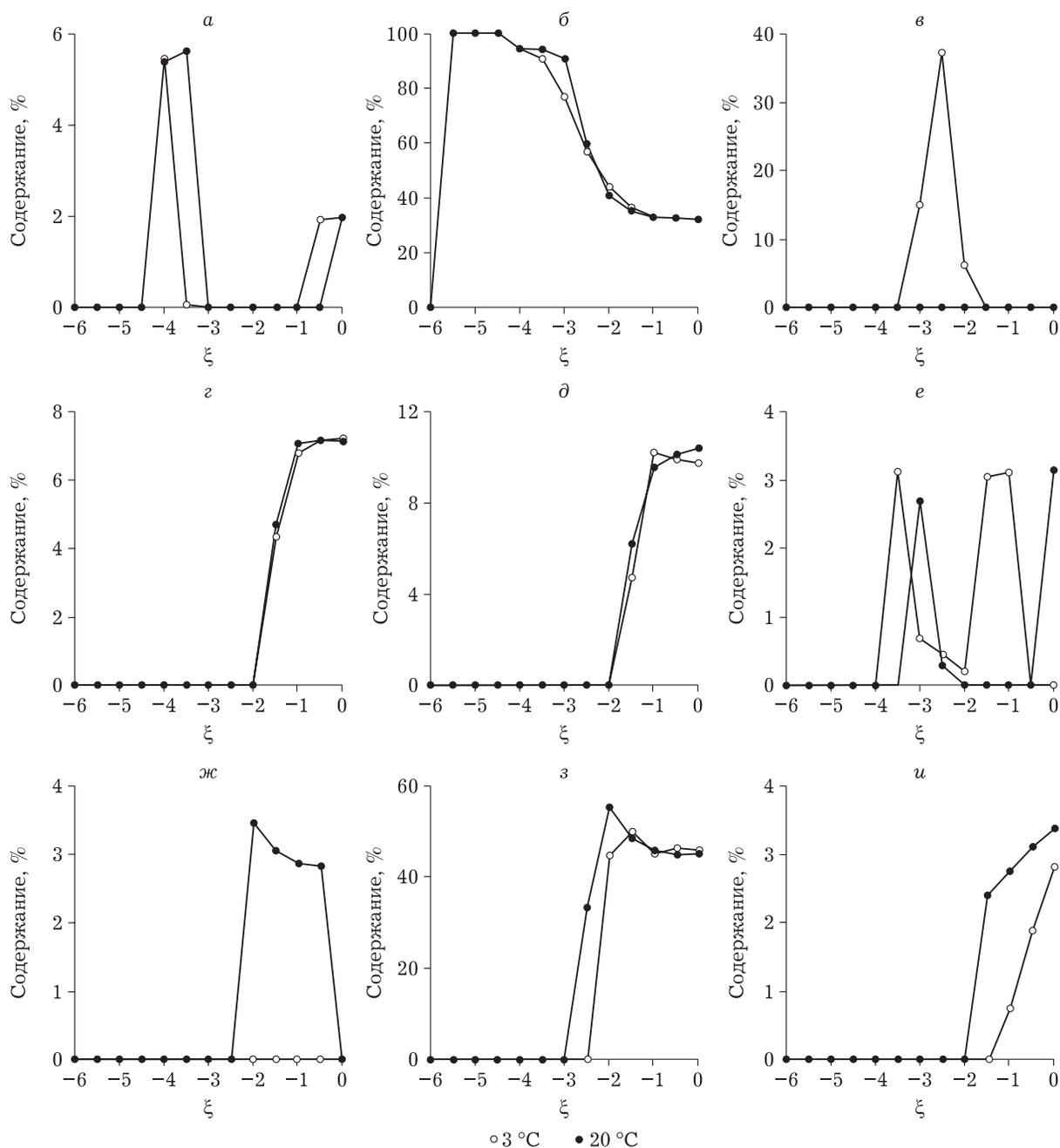


Рис. 2. Содержания фаз в зависимости от ξ ($\xi = \lg v$, где v – степень взаимодействия, моль) при температурах 3 и 20 °С. Минеральные фазы: гиббсит (а); гетит (б); кремнезем (в); кальцит (г); доломит (д); каолинит (е); хлорит (ж); смектит (з); либенбергит (и).

жается до 0.74 В ($\xi = -2.5$), затем величина этого показателя растет и выходит на плато (0.77 В) при $\xi = -1$. С уменьшением объема воды в системе до 0.001 л максимальное значение Eh (при $\xi = -6$) снижается (0.81 В). Минимальное значение Eh (0.73 В) наблюдается при более высокой степени взаимодействия ($\xi = -4.5$), далее следует рост Eh до 0.80 В.

При уменьшении объема воды в системе наблюдается смещение максимальных значений

рН. Так, при объеме воды 0.05 л степень взаимодействия v минеральных фаз, отвечающая за фиксированным в натуральных экспериментах значениям водородного показателя поровых растворов, находится в диапазоне от $10^{-3.5}$ до 10^{-2} моль, а при 0.001 л – от 10^{-5} до $10^{-3.5}$ моль твердой фазы.

Зависимости концентраций преобладающих в системе ионов от ξ и объема воды также приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Зависимости Eh, pH и концентраций преобладающих ионов от ξ при объеме воды 0.05 и 0.001 л в системе "вода - порода - газ"

ξ	Eh, В	pH	Концентрация преобладающих ионов, мг/кг H ₂ O																	
			Ca ²⁺			Mg ²⁺			Ni ²⁺			Cu ²⁺			SO ₄ ²⁻			HCO ₃ ⁻		
			0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л	0.05 л	0.001 л
-6.0	0.88	0.81	4.23 · 10 ⁻³	2.12 · 10 ⁻¹	2.10 · 10 ⁻²	1.05 · 10 ⁰	1.61 · 10 ⁻³	9.56 · 10 ⁻²	1.74 · 10 ⁻⁴	8.30 · 10 ⁻³	4.32 · 10 ⁻²	2.16 · 10 ⁰	1.89 · 10 ⁻¹	3.63 · 10 ⁰						
-5.5	0.86	0.77	1.59 · 10 ⁻²	7.83 · 10 ⁻¹	8.50 · 10 ⁻²	4.18 · 10 ⁰	2.77 · 10 ⁻³	3.06 · 10 ⁻¹	5.90 · 10 ⁻⁴	1.07 · 10 ⁻²	1.42 · 10 ⁻¹	6.96 · 10 ⁰	3.55 · 10 ⁻¹	1.50 · 10 ¹						
-5.0	0.83	0.75	5.84 · 10 ⁻²	2.86 · 10 ⁰	2.84 · 10 ⁻¹	9.68 · 10 ⁰	2.17 · 10 ⁻²	1.23 · 10 ⁰	4.36 · 10 ⁻⁴	2.52 · 10 ⁻³	4.68 · 10 ⁻¹	2.24 · 10 ¹	1.06 · 10 ⁰	3.10 · 10 ¹						
-4.5	0.80	0.73	1.96 · 10 ⁻¹	9.21 · 10 ⁰	9.17 · 10 ⁻¹	2.28 · 10 ¹	4.42 · 10 ⁻³	3.53 · 10 ⁰	1.34 · 10 ⁻³	2.91 · 10 ⁻³	1.54 · 10 ⁰	6.99 · 10 ¹	3.25 · 10 ⁰	6.04 · 10 ¹						
-4.0	0.78	0.74	6.28 · 10 ⁻¹	1.62 · 10 ¹	2.90 · 10 ⁰	5.00 · 10 ¹	1.05 · 10 ⁻⁴	6.52 · 10 ⁰	2.16 · 10 ⁻³	1.33 · 10 ⁻²	4.84 · 10 ⁰	2.08 · 10 ²	1.03 · 10 ¹	5.02 · 10 ¹						
-3.5	0.76	0.75	1.97 · 10 ⁰	3.73 · 10 ¹	7.82 · 10 ⁰	1.24 · 10 ²	5.96 · 10 ⁻⁶	1.58 · 10 ¹	1.97 · 10 ⁻³	8.27 · 10 ⁻²	1.49 · 10 ¹	5.77 · 10 ²	2.60 · 10 ¹	3.56 · 10 ¹						
-3.0	0.75	0.76	6.02 · 10 ⁰	9.37 · 10 ¹	1.61 · 10 ¹	3.08 · 10 ²	1.20 · 10 ⁻⁵	3.95 · 10 ¹	3.19 · 10 ⁻³	1.27 · 10 ⁻²	4.50 · 10 ¹	1.49 · 10 ³	4.15 · 10 ¹	2.52 · 10 ¹						
-2.5	0.74	0.77	1.15 · 10 ¹	1.25 · 10 ²	3.53 · 10 ¹	6.38 · 10 ²	2.63 · 10 ⁻⁵	7.49 · 10 ¹	7.51 · 10 ⁻³	2.29 · 10 ⁻²	1.28 · 10 ²	2.93 · 10 ³	4.92 · 10 ¹	1.82 · 10 ¹						
-2.0	0.75	0.78	2.21 · 10 ¹	6.97 · 10 ¹	7.81 · 10 ¹	1.24 · 10 ³	5.78 · 10 ⁻⁵	1.27 · 10 ²	4.66 · 10 ⁻²	3.59 · 10 ⁻²	3.36 · 10 ²	5.26 · 10 ³	3.40 · 10 ¹	1.45 · 10 ¹						
-1.5	0.76	0.78	4.76 · 10 ¹	3.82 · 10 ¹	1.70 · 10 ²	2.34 · 10 ³	1.27 · 10 ⁻⁴	2.29 · 10 ²	2.82 · 10 ⁻¹	6.33 · 10 ⁻²	7.71 · 10 ²	9.72 · 10 ³	2.31 · 10 ¹	1.08 · 10 ¹						
-1.0	0.77	0.79	8.76 · 10 ¹	2.32 · 10 ¹	3.60 · 10 ²	4.68 · 10 ³	2.19 · 10 ⁻⁴	4.40 · 10 ²	1.45 · 10 ⁰	1.23 · 10 ⁻¹	1.63 · 10 ³	1.93 · 10 ⁴	1.61 · 10 ¹	7.75 · 10 ⁰						
-0.5	0.77	0.80	5.10 · 10 ¹	1.20 · 10 ¹	6.56 · 10 ²	7.51 · 10 ³	4.88 · 10 ⁻⁴	6.54 · 10 ²	5.27 · 10 ⁰	1.95 · 10 ⁻¹	2.72 · 10 ³	3.08 · 10 ⁴	1.23 · 10 ¹	4.70 · 10 ⁰						
0	0.77	0.79	3.09 · 10 ¹	1.47 · 10 ¹	1.28 · 10 ³	1.87 · 10 ⁴	9.52 · 10 ⁻⁴	1.00 · 10 ³	1.52 · 10 ¹	3.80 · 10 ⁻¹	5.15 · 10 ³	7.57 · 10 ⁴	6.71 · 10 ⁰	2.11 · 10 ⁰						

Примечание. Обозн. см. табл. 3.

Как видно, с уменьшением объема воды в системе и с увеличением степени взаимодействия растворы становятся более концентрированными по основным катионам. Концентрации ионов магния и никеля растут монотонно. В целом концентрации ионов никеля существенно превосходят концентрации ионов меди, что совпадает с натурными исследованиями поровых растворов хвостов обогащения медно-никелевых руд.

Концентрация в растворе сульфат-иона с увеличением степени взаимодействия минеральных фаз растет. При уменьшении объема воды в системе с 0.05 до 0.001 л концентрация SO_4^{2-} увеличивается более чем на порядок.

Зависимости концентраций гидрокарбонат-ионов от ξ характеризуются наличием максимумов, которые смещаются при объеме воды 0.05 л к $\xi = -2.5$, а при 0.001 л – к $\xi = -4.5$.

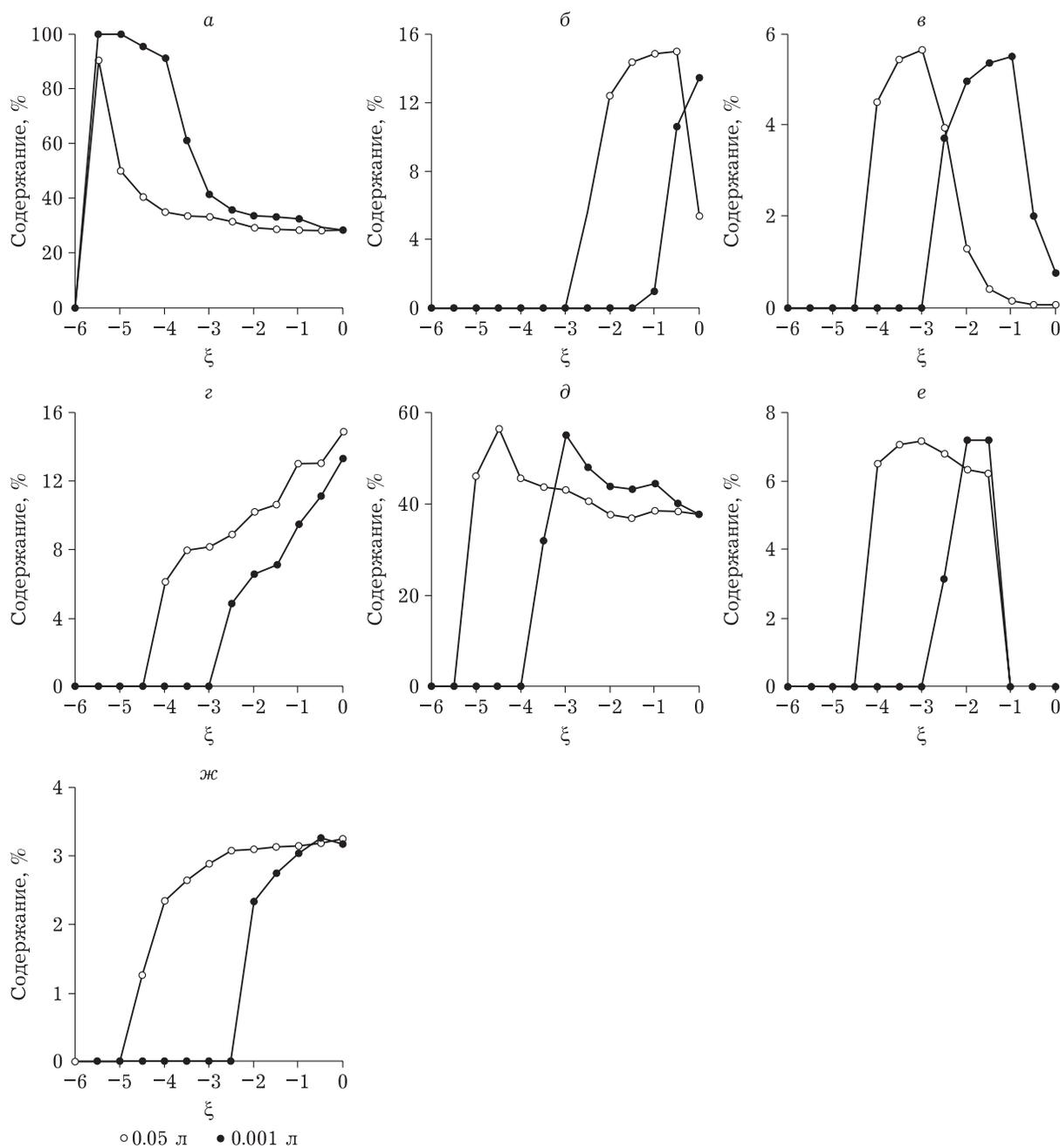


Рис. 3. Содержания фаз в зависимости от ξ ($\xi = \lg v$, где v – степень взаимодействия, моль) и объема воды в системе 0.05 и 0.001 л. Минеральные фазы: гетит (а); гипс (б); кальцит (в); доломит (г); смектит (д); хлорит (е); либенберит (ж).

На рис. 3 представлены содержания основных новообразованных минеральных фаз в зависимости от объема воды. Преобладают те же новообразованные минеральные фазы (см. рис. 2). Особенности системы – отсутствие кремнезема, крайне низкое содержание каолинита (на рисунке не показан), а также появление гипса (см. рис. 3, б). Характерно, что его заметные содержания находятся вне области $-3.5 < \xi < -2$ при 0.05 л воды в системе, а при 0.001 л – вне области $-5 < \xi < -3.5$. Вместе с тем, наличие гипса фиксировалось нами ранее при изучении мелкодисперсных глиноподобных фракций хвостов с низким коэффициентом фильтрации [20, 22]. В более крупных фракциях гипс не был определен. Очевидно, вследствие более высоких значений коэффициента фильтрации он растворялся и вымывался. Отметим, что для многих старогодних хвостохранилищ характерно образование цементирующих слоев с практически нулевым коэффициентом фильтрации [23–25]. Схожее явление отмечено на выведенном из эксплуатации хвостохранилище медно-никелевых руд в пос. Африканда (Мурманская обл.) [22]. В нашей модели снижение коэффициента фильтрации может быть учтено путем увеличения степени взаимодействия.

В целом преобладающими фазами вне зависимости от объема воды в системе являются минералы группы смектитов, гетит, карбонаты и хлорит (см. рис. 3).

ВЫВОДЫ

Проведенное термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд позволяет сделать следующие выводы:

1) Основными катионами поровых растворов являются ионы магния, кальция, никеля и меди, преобладающими анионами – сульфат- и гидрокарбонат-ионы. Концентрации ионов при температурах 3 и 20 °С практически одинаковы, за исключением ионов никеля, который с возрастанием степени взаимодействия в системе интенсивнее выщелачивается при более низкой температуре. С уменьшением объема воды в системе и с увеличением степени взаимодействия растворы становятся более концентрированными по основным катионам и анионам.

2) Главные новообразованные фазы в системе: минералы группы смектитов и гетит, карбонаты, кремнезем, хлорит, гипс. При малых сте-

пенях взаимодействия в системе, что соответствует фильтрации воды через крупные фракции хвостов и относительно малому времени взаимодействия, преобладающей фазой является гетит. С увеличением степени взаимодействия – фильтрация через мелкодисперсные фракции хвостов – преобладают слоистые гидросиликаты магния из группы смектитов.

3) Результаты моделирования показывают, что повышение среднесезонных температур, длительности безморозного периода приведет к интенсификации гипергенных процессов при хранении хвостов и увеличению негативного воздействия на компоненты окружающей среды прилегающих территорий. Весной и осенью при температурах незначительно выше 0 °С наблюдается переход цветных металлов в растворимые формы практически так же, как в летний период. Летом при испарении и низкой скорости фильтрации воды в верхних слоях хвостов происходит изменение состава и соотношения новообразованных минеральных фаз.

Работа выполнена в рамках темы НИР (№ 0226-2019-0047) и частично поддержана из средств гранта РФФИ (№ 18-05-60142 Арктика).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

- 1 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” / A. Stepien, T. Koivurova, P. Kankaanpää (Eds.). Vol. 89. Leiden – Boston: Brill/Nijhoff, 2016. P. 163–185.
- 2 O'Connor C. T. Global challenges facing the mineral processing industry // *Материалы Международного совещания “Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке” (Плаксинские чтения – 2019)*. Иркутск: Изд-во ООО “Репроцентр А1”, 2019. С. 3–7.
- 3 Masloboev V. A., Seleznev S. G., Svetlov A. V., Makarov D. V. Hydrometallurgical processing of low-grade sulfide ore and mine waste in the Arctic regions: Perspectives and challenges // *Minerals*. 2018. Vol. 8. Article 436.
- 4 Heikkinen P. M., Räsänen M. L., Johnson R. H. Geochemical characterisation 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 Flores A. N., Rubio L. M. D. Arsenic and metal mobility from Au mine tailings in Rodalquilar (Almería, SE Spain) // *Environmental Earth Sciences*. 2010. Vol. 60. P. 121–138.
- 6 Plante B., Benzaazoua M., Bussière B. Predicting geochemical behaviour of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests // *Mine Water and the Environment*. 2011. Vol. 30. P. 2–21.
- 7 Meima J. A., Graupner T., Rammlair D. Modeling the effect of stratification on cemented layer formation in sulfide-bearing mine tailings // *Applied Geochemistry*. 2012. Vol. 27. P. 124–137.

- 8 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 // *Applied Geochemistry*. 2014. Vol. 41. P. 176–188.
- 9 Maest A. S., Nordstrom D. K. A geochemical examination of humidity cell tests // *Applied Geochemistry*. 2017. Vol. 81. P. 109–131.
- 10 Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение приложения. Новосибирск: Академ. изд-во “Гео”, 2010. 287 с.
- 11 Васильева Е. В., Васильев В. И., Смирнова О. К. Физико-химическая модель стока техногенных вод Бом-Горхонского вольфрамового месторождения в экологическую систему реки Зун-Тигня (Забайкальский край) // *Минералогия техногенеза*. 2015. № 16. С. 155–159.
- 12 Кемкина Р. А., Кемкин И. В. Вещественный состав руд и минералого-геохимическая методика оценки потенциального загрязнения окружающей среды токсичными элементами (на примере Прасоловского Au-Ag месторождения). Владивосток: Дальнаука, 2007. 212 с.
- 13 Кемкин И. В., Кемкина Р. А. Оценка степени негативного воздействия отходов обогащения руд на гидросеть на основе компьютерного моделирования // *Горный информ.-аналит. бюлл.* 2019. № 11. С. 94–105.
- 14 Зверева В. П., Костина А. М., Лысенко А. И. Происхождение гипергенных и техногенных минералов в горнопромышленных техногенных системах (на примере Дальнегорского района, Приморье) // *Записки РМО*. 2019. Ч. CXLVIII, № 2. С. 50–60.
- 15 Мазухина С. И., Сандимиров С. С., Макаров Д. В. Термодинамическое моделирование гипергенеза отвалов Аллареченского месторождения в условиях различных температур и режимов увлажнения // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 5. С. 489–498.
- 16 Калинин В. Т., Макаров В. Н., Мазухина С. И., Макаров Д. В., Маслобоев В. А. Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 4. С. 515–519.
- 17 Чантурия В. А., Макаров Д. В., Трофименко Т. А., Макаров В. Н., Васильева Т. Н. Изменение технологических свойств техногенного сульфидсодержащего сырья в процессе хранения // *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. 2000. № 3. С. 108–114.
- 18 Яковлев Б. А. Климат Мурманской области. Мурманск: Мурманское кн. изд-во, 1961. 86 с.
- 19 Мазухина С. И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. Апатиты: КНЦ РАН, 2012. 173 с.
- 20 Макаров Д. В., Макаров В. Н., Дрогобужская С. В., Алкацева А. А., Фарвазова Е. Р., Тунина М. В. Содержания Ni, Cu, Co, Fe, MgO в поровых растворах хвостов обогащения медно-никелевых руд после их длительного хранения // *Геоэкология*. 2006. № 2. С. 136–142.
- 21 Макаров В. Н., Нестерова А. А., Макаров Д. В., Васильева Т. Н. Концентрации металлов в поровых растворах хвостов обогащения медно-никелевых руд в зависимости от длительности хранения отходов // *Экологическая химия*. 2006. Т. 15, № 4. С. 235–242.
- 22 Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н. Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд // *Доклады РАН*. 2004. Т. 399, № 1. С. 104–106.
- 23 Белогуб Е. В., Щербакова Е. П., Никандрова Н. К. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М.: Наука, 2007. 160 с.
- 24 DeSisto S. L., Jamieson H. E., Parsons M. B. Influence of hardpan layers on arsenic mobility in historical gold mine tailings // *Applied Geochemistry*. 2011. Vol. 26. P. 2004–2018.
- 25 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 // *Applied Geochemistry*. 2015. Vol. 57. P. 157–177.