

УДК 550.426; 553.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ PGE–Cu–Ni РУД

С.И. Старостина^{1,2}, О.Л. Гаськова², Н.В. Юркевич^{2,3}

¹*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

²*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

³*Институт экологии Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 115093, Москва, Подольское шоссе, 8 к5, Россия*

Представлена термодинамическая модель взаимодействия поверхностных вод с отходами флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд рассматриваемого рудного района (Красноярский край). Актуальность исследования обусловлена необходимостью оценки долговременной устойчивости минеральных ассоциаций. Целью работы является установление закономерностей трансформации минеральных ассоциаций при длительном хранении. Исходной информацией служили данные минерального и химического состава образцов из двух шурфов, а также химический состав водных вытяжек [Старостина и др., 2025]. Расчёты выполняли в системе твёрдое вещество–вода–газ при вариациях Eh, имитирующих различную степень открытости системы к атмосферному кислороду (стандартные T–P, $p_{\text{CO}_2(\text{газ})} = 10^{-3.5}$ атм). По результатам моделирования установлено, что пирротин устойчив в чрезвычайно восстановительных условиях ($p_{\text{O}_2(\text{газ})} = 10^{-7.9}$ атм), при которых возможно протекание процессов диссоциации воды на атомарные кислород и водород. В целом, полученные модели отражают переход от сульфидных к оксидно-силикатным ассоциациям с сокращением числа минеральных фаз по мере усиления окисления. Рассчитанные ассоциации хорошо согласуются с минеральными парагенезисами, установленными в аншлифах. Показано, что вещество, пролежавшее десятилетиями, сохраняет исходную минеральную структуру, что объясняется высокой долей порообразующих минералов в плотной глинистой матрице, препятствующей доступу кислорода и влаги в количестве, достаточном для интенсивного окисления. Совокупность полученных данных рекомендуется использовать при разработке технологических схем доизвлечения потенциально полезных металлов из отходов флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд.

Термодинамическое моделирование, отходы флотационного обогащения, сульфидные руды, альтернативные ресурсы.

A THERMODYNAMIC MODEL OF CHEMICAL WEATHERING OF WASTE FROM FLOTATION ENRICHMENT OF SULFIDE PGE–Cu–Ni ORES

S.I. Starostina^{1,2}, O.L. Gaskova², N.V. Yurkevich^{2,3}

¹*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Novosibirsk, Koptuyuga ave, 3, Russia*

²*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Novosibirsk, Koptuyuga ave., 3, Russia*

³*Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba, 115093, Moscow, Podolskoye shosse, 8 k5, Russia*

A thermodynamic model of the interaction between surface waters and the wastes of flotation enrichment of sulfide PGE–Cu–Ni ores from the ore region under consideration (Krasnoyarsk krai) is presented. The relevance of the study is determined by the need to assess the long-term stability of mineral associations. The aim of the work is to establish the patterns of transformation of mineral associations during long-term storage. The initial information was provided by mineralogical and chemical composition of samples from two pits, as well as the chemical composition of water extracts [Starostina et al., 2025]. Calculations were

carried out in the solid–water–gas system under variations of Eh, simulating different degrees of system openness to atmospheric oxygen (standard T–P, $p\text{CO}_{2(\text{gas})} = 10^{-3.5}$ atm). Based on the modeling results, it was found that pyrrhotite is stable under extremely reducing conditions ($p\text{O}_{2(\text{gas})} = 10^{-7.9}$ atm), where the dissociation of water into atomic oxygen and hydrogen may occur. In general, the obtained models reflect the transition from sulfide to oxide–silicate associations with a decrease in the number of mineral phases as oxidation progresses. The modeled associations correspond well with mineral parageneses observed in polished sections. It was shown that the material retains its primary mineral structure even after decades of storage, which is explained by the high content of rock-forming minerals within a dense clay matrix that prevents oxygen and moisture from penetrating in amounts sufficient for intensive oxidation. The results obtained are recommended for use in the development of technological schemes for the recovery of potentially valuable metals from the flotation wastes of sulfide PGE–Cu–Ni ores.

Thermodynamic modeling, wastes of flotation enrichment, sulphide ores, alternate resources.

ВВЕДЕНИЕ

В металлургическом цикле переработки сульфидных медно-никелевых руд 3–5 % элементов платиновой группы (PGE) безвозвратно теряется с техногенными отходами, включая шлаки, пыли плавильных и обжиговых переделов, а также хвосты гидрометаллургической переработки. К настоящему времени накоплено свыше 100 млрд т техногенных отходов, характеризующихся гетерогенностью состава, вариабельностью содержаний цветных и благородных металлов, масштабами аккумуляции потенциально полезных компонентов и высокой экономической значимостью. Хранение этих материалов сопровождается неупорядоченным складированием, смешением разнотипных продуктов и протеканием интенсивных геомеханических и геохимических процессов, контролирующих миграцию благородных металлов [Бодуэн и др., 2009; Ковалев, 2011; Худякова и др., 2014].

Детальное исследование вещества хранилищ (гидроотвалов) отходов флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд является необходимым этапом для оценки потенциала доизвлечения благородных металлов из техногенных объектов. В предыдущей работе нами установлены минеральные формы нахождения металлов и As в рассматриваемых отходах, а также оценена доля их водорастворимых и обменных форм с помощью методов выщелачивания [Старостина и др., 2025]. Методика опробования и аналитические подходы подробно описаны в приведённом выше исследовании и в данной статье будут упомянуты частично.

Цель представленной работы – на основе уже полученных данных количественная оценка результатов взаимодействия поверхностных вод с веществом хвостохранилища методом компьютерного моделирования в открытой системе, где вариации Eh подразумевают разную степень ее открытости по отношению к атмосферному кислороду при стандартных температуре и давлении; pH раствора устанавливается при расчете равновесия. Исследуемая система является макросистемой, определяющей поведение благородных металлов.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Норильском рудном районе сосредоточены крупные и сверхкрупные месторождения Cu, Ni и PGE. При этом промышленные месторождения связаны с норильским типом интрузий, представляющих собой ультрамафит-мафитовые дифференцированные магматические тела сложной формы, состав пород в которых варьирует от пикритовых габбродолеритов и троктолитов до лейкогаббро и габбро-диоритов. PGE–Cu–Ni руды интрузий норильского типа делятся на: (1) массивные сульфидные залежи в придонных частях интрузий; (2) богатую сульфидную вкрапленность в оливиновых и пикритовых породах нижних частей интрузий; (3) сульфидсодержащие, богатые хромитом ассоциации с аномально высоким отношением PGE/Cu–Ni–

сульфиды (малосульфидные руды) [Чайка и др., 2022]. Ведущей рудной формацией Норильского рудного поля, образовавшейся при накоплении продуктов кристаллизации сульфидных расплавов, имеющих Co–Ni–Cu–Fe состав, реже – Pb–Co–Ni–Cu–Fe, является плутоногенно–магматическая сульфидная, при этом Co–Ni–Cu формация обогащена благородными металлами – Pd, Pt, Ag, Au, и в меньшей степени Rh, Os, Ir, Ru [Спиридонов, 2010; Криволицкая, 2014; Кузьмин, Толстых, 2025].

Рассматриваемые в статье техногенные отходы являются продуктом флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд. Технологии обогащения существенно различаются в зависимости от типа руд. Вкрапленные руды часто обогащают по схеме коллективной флотации сульфидов. Основные трудности возникают при отделении флотоактивных силикатов (талька, хлорита, серицита) и извлечении никеленосного пирротина. Основная флотация проходит в щелочной среде (рН 9–10), которая обычно достигается применением соды. Если подавление флотоактивных силикатов в такой среде не удается, то проводят флотацию в кислой среде (рН 3–5.5), которая создается серной кислотой или сернистым газом [Абрамов, 2016]. Сплошные руды, содержащие, в основном, халькопирит, пентландит и пирротин (Cu:Ni < 1), обогащаются как вкрапленные руды. Однако, когда сплошные руды содержат другие минералы группы халькопирита (талнахит, моихукит), кубанит и имеют отношение Cu:Ni > 1, то их переработка проводится с предварительным обогащением руды крупной фракции в тяжелых суспензиях и присоединении мелкой фракции руды к тяжелой. Благородные металлы Cu–Ni руд, такие как: PGE, золото и серебро, поступают преимущественно в медный, никелевый и пирротинный концентраты.

Исзуемое хвостохранилище расположено на севере Красноярского края и сложено отходами флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд (рис. 1). Хвосты находятся в зоне распространения многолетнемерзлых пород и подвергаются сезонным колебаниям температуры. Площадь хвостохранилища составляет примерно 1.65 км², средняя мощность отходов – около 25 м. Возникновение данного объекта в середине XX в. связано с открытием и разработкой уникальных по запасам месторождений сульфидных PGE–Cu–Ni руд, расположенных в Красноярском крае, и необходимостью складирования образующихся при переработке отходов.

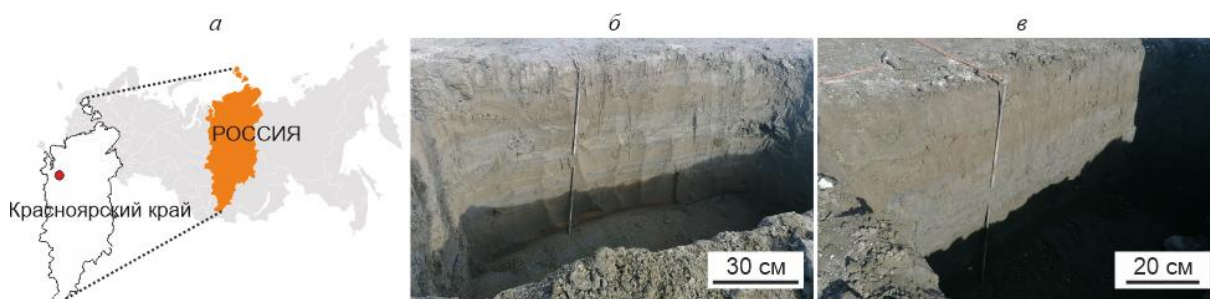


Рис. 1. Характеристика объекта исследования: а – географическое положение объекта исследования (показан красной точкой); б и в – шурфы 1 и 2 соответственно, пройденные в бассейне хранилища отходов флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В июле 2022 г. во время полевых исследований в бассейне хвостохранилища было пройдено два шурфа. Для изучения минерального и химического состава хвостов были опробованы все визуально различающиеся слои (всего взято 14 образцов по 2 кг). Глубина шурфов составила 70 см, что соответствует мощности сезонно-талого слоя. В разрезе хвостохранилища наблюдается чередование глинистых и пылеватых слоев от графитово-серого до коричнево-серого цвета мощностью 5–15 см с рыжими песчаными прослоями 2–4 мм. В нижней части первого шурфа выделяется мелкозернистый песчаный слой рыжего цвета.

Лабораторные исследования. Все пробы твердого вещества были высушены в лаборатории при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и разделены на несколько частей методом квартования. Влажность отходов определяли весовым методом по разнице массы навески до и после высушивания. Затем образцы истирали для анализа содержаний основных породообразующих компонентов рентгенофлуоресцентным (РФА) методом (аналитик Карманова Н.Г.) в ЦКП МИИ СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск); относительная погрешность измерений 2 %. Общее содержание серы определяли весовым методом (НСАМ 3-Х) в Химико-аналитическом центре «Плазма» (г. Томск). Исследование минеральных ассоциаций и химического состава минералов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ) (аналитик Хлестов М.В.).

Для оценки доли химических элементов, находящихся в хвостах в водорастворимых формах, были изготовлены водные вытяжки (ВВ) при взаимодействии с веществом отходов. Для этого к 20 г твердого вещества добавляли 200 мл дистиллированной воды и через 24 часа фильтровали [Tessier et al., 1979]. В полученных растворах значения рН и окислительно-восстановительного потенциала (Еh) измеряли прямым потенциометрическим методом (Эксперт-001, «Эконикс-Эксперт», г. Москва), а удельную электропроводность (УЭП) – прямым кондуктометрическим методом (Cond 315i, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Германия). Для дальнейших анализов выбирали пробы по максимальному различию физико-химических параметров водных вытяжек (рН, Еh). Всего было выбрано четыре пробы: по две пробы из двух шурфов с глубин 0–10 см и 60–70 см. Содержания анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) в растворах определяли в лабораторных условиях методом капиллярного электрофореза на приборе Капель-105М («Люмэкс», Россия). Количественное определение гидрокарбонат-иона (HCO_3^-) проводили методом потенциометрического кислотно-основного титрования. Элементный состав твёрдых проб и растворов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в Химико-аналитическом центре «Плазма» (г. Томск). Точность анализа до 10 % на уровне концентраций г/т и мкг/л, до 7 % на уровне мг/л.

Гранулометрический состав вещества хвостов определяли в лаборатории седиментологии ИНГГ СО РАН (аналитик Голиков Н.А.) с использованием лазерного анализатора размера частиц «Microtrac X100». Диапазон измерений размера частиц 0.12–704 мкм.

Метод моделирования. Термодинамические расчёты выполнены с использованием пакета программ «HCh» (HydroChemistry), предназначенного для моделирования равновесно–динамических процессов в многокомпонентных гетерогенных системах [Шваров, 2008]. Основу алгоритма расчёта составляет принцип минимизации свободной энергии системы. Пакет «HCh» опирается на базу термодинамических данных UNITERM, которая может быть расширена в зависимости от исследовательских задач. Для выполнения расчётов равновесного состояния физико–химической системы необходимо задать набор независимых компонентов (химических элементов) и зависимых компонентов системы (твёрдые фазы, частицы водного раствора, газы), валовый химический состав исходного вещества и раствора, соотношение вода–твёрдое вещество, а также Т–Р параметры. Набор твёрдых фаз, рассматриваемых как потенциально возможные при расчете взаимодействия твёрдое вещество–вода в 19–компонентной гетерогенной системе Н, О, К, Na, Ca, Mg, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Ti, Cl, S, C, P, приведён в табл. 3. Все расчеты выполняли при температуре 25 °С, общем давлении 1 атм и атмосферном давлении $\text{CO}_{2(\text{газ})} = 10^{-3.5}$ атм. Расчёт коэффициентов активности ионов в растворе проводили по уравнению Дебая-Хюккеля в третьем приближении.

Индексы насыщения (ИН) водных растворов по отношению к твёрдым фазам определяли как логарифм отношения произведений активности ионов к произведению растворимости твёрдой фазы. Условием равновесия является равенство $\log \text{ИН} \pm 0.3$ ед.

Поскольку цель создания модели состояла в том, чтобы имитировать результат долговременного взаимодействия поверхностных вод с веществом отходов, то главными переменными,

определяющими ход развития процесса химического выветривания, были выбраны окислительно-восстановительный потенциал, выраженный через Eh, В и отношение твёрдое вещество–вода от 1:0.01 до 1:10000. Последнее означает, что с добавлением новой порции жидкости происходит всё большее выщелачивание вещества и формирование девяти последовательных порций атмосферных осадков, каждая из которых охватывает ситуации от «попадания первых капель воды» (порододоминирующий режим) до флюидодоминирующего режима. Модель раскрывает причинно-следственные связи, определяющие переход системы из одного состояния в другое (шаги от 1 до 9), и может быть названа равновесно-динамической.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для лучшего понимания хода моделирования в таблице 1 приводим опубликованные ранее данные по составу изучаемых отходов флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд. При проведении модельных расчетов использовали средние значения концентраций компонентов (n = 14). Интрузивы рассматриваемого рудного района характеризуются более высокими содержаниями SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ по сравнению с отходами флотации, которые демонстрируют относительное обеднение алюмосиликатной матрицей и обогащение MgO. При этом в хвостах установлено повышенное содержание серы (в среднем 2.2 вес. %), что в совокупности с магниезильно-железистой составляющей отражает попадание в отходы части сульфидных фаз и накопление мафических минералов.

Таблица 1. Состав отходов флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд, SiO₂–LOI в %, Ni–As в г/т

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
SiO ₂	37.60 – 40.20	P ₂ O ₅	0.096 – 0.180
	39.00		0.125
Al ₂ O ₃	8.50 – 12.10	Cr ₂ O ₃	0.19 – 0.30
	10.60		0.25
Fe ₂ O ₃	15.10 – 20.80	LOI	2.90 – 4.20
	17.60		3.60
MnO	0.16 – 0.22	Ni	970 – 2600
	0.18		1700
MgO	9.30 – 16.30	Cu	510 – 1460
	12.20		1060
CaO	7.50 – 11.90	Zn	100 – 140
	9.90		110
S _{total}	1.50 – 3.50	Co	75 – 130
	2.20		110
Na ₂ O	1.16 – 1.73	Pb	4.50 – 9.00
	1.49		6.60
K ₂ O	0.47 – 0.80	As	16.80 – 28.90
	0.62		22.80

Примечание. В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее значение (количество образцов – 14).

В минеральный состав отходов флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд входят кварц, полевые шпаты (плаггиоклаз, калиевый полевой шпат), оливин, пироксены, амфиболы, хромшпинелиды, кальцит, слюды (биотит, мусковит), хлорит, серпентин. Встречаются единичные зерна титанита, апатита, циркона, монацита и рутила. Среди рудных минералов преобладают халькопирит CuFeS₂, пирит FeS₂, пентландит (Fe,Ni,Co)₉S₈, пирротин Fe_{1-x}S, кубанит CuFe₂S₃, сфалерит ZnS, галенит PbS, а также магнетит FeFe₂O₄, ильменит FeTiO₃. Реже встречаются ульвошпинель Fe₂TiO₄ и миллерит NiS. Рудные минералы находятся в сростании друг с другом и с порообразующими минералами в виде мелких вкраплений, прожилков, зернистых агрегатов, а

также призматических и удлиненных зерен ксеноморфной и идиоморфной формы. Большая часть сульфидов установлена в ассоциации с полевыми шпатами.

Низкое содержание серы в отходах позволяет предположить, что поровые и дренажные воды будут характеризоваться нейтральной или слабощелочной реакцией. Это подтверждается по результатам анализа водных вытяжек, полученных при взаимодействии воды с веществом отходов (табл. 2). Значения pH полученных растворов варьируют в диапазоне от 6.1 до 8.2, что соответствует нейтрально–субщелочной реакции среды. Вытяжки относятся к сульфатному классу магний–кальциевой группе вод с содержанием SO_4^{2-} до 1900 мг/л и Ca до 510 мг/л. По содержанию в растворах среди металлов доминирует Fe, концентрация которого варьирует от 2.3 до 2.5 мг/л. Наблюдается значительная контрастность состава вытяжек, полученных из вещества верхних и нижних слоев шурфов. Так, в вытяжках 1ВВ и 3ВВ установлены повышенные концентрации HCO_3^- , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ по сравнению с растворами 2ВВ и 4ВВ. При этом в последних содержание Co и Ni больше в десятки раз. Это связано с активным вовлечением отходов, находящихся в зоне влияния сезонно–талого слоя, в процессы химического выветривания (табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические параметры, основной и микроэлементный состав водных вытяжек, полученных при взаимодействии воды с веществом отходов

Компонент	1ВВ	2ВВ	3ВВ	4ВВ
pH	8.2	6.1	8.2	7.2
Eh, мВ	410	420	390	380
УЭП, мкСм/см	3600	2700	4500	2600
SO_4^{2-} , мг/л	1050	750	1900	1400
Cl^-	5	< 0.5	30	< 0.5
HCO_3^-	60	40	60	40
Ca^{2+}	510	460	490	500
Mg^{2+}	165	90	260	78
Na^+	140	25	250	39
K^+	35	17	46	22
Fe	2.5	2.3	2.4	2.4
Al	0.08	0.02	0.05	0.04
Mn	0.09	1.8	0.10	0.70
Co	0.005	0.50	0.005	0.08
Ni	0.11	21	0.12	3.1
Cu	0.005	0.004	0.008	0.002
Zn	0.014	0.037	0.038	0.012
As, мкг/л	0.40	0.60	1.3	0.70
Tl	0.08	0.11	0.13	0.080
Глубина отбора пробы, см	0–10	60–70	0–10	60–70

Примечание. 1ВВ и 2ВВ – водные вытяжки из проб первого шурфа, 3ВВ и 4ВВ – водные вытяжки из проб второго шурфа.

На основе результатов термодинамического моделирования прослеживается закономерная эволюция минеральных ассоциаций в системе твёрдое вещество–вода в зависимости от значений окислительно–восстановительного потенциала и соотношения фаз. Всего будет рассмотрено 9 шагов, для каждого из которых в таблице 4 показаны составы минералов, полученные при пересчете данных петрохимического анализа (табл. 1). По результатам первого шага моделирования, пирротин, который является одним из основных сульфидных минералов, входящих в состав отходов, устойчив только в чрезвычайно восстановительных условиях ($p\text{O}_{2(\text{газ})} 10^{-79}$ атм), при которых возможно протекание процессов диссоциации воды на атомарные кислород и водород. Поэтому, исходно задавая 1 кг H_2O , на выходе получаем отношение твёрдое вещество–вода лишь 1:0.01 и щелочную реакцию со значением pH 11.01. Только в минеральной ассоциации шага 1 устойчивы и все другие сульфиды, а фазы FeS, NiS и CoS можно расценивать как присутствие компонентов состава

пентландита и связанных с ним твёрдых растворов, для которых пока нет термодинамических данных [Waldner, Sitte, 2008].

Таблица 3. Твёрдые фазы, выбранные как потенциально возможные при расчете взаимодействия твёрдое вещество–вода в 19–компонентной системе

Символ	Название	Формула	Символ	Название	Формула
Fe	Железо	Fe	Qz	Кварц	SiO ₂
Pyh	Пирротин	Fe _{1-x} S	Fo	Форстерит	Mg ₂ SiO ₄
Pn	Пентландит	(Fe,Ni,Co) ₉ S ₈	Fa	Фаялит	Fe ₂ SiO ₄
Csp	Халькопирит	CuFeS ₂	Ep	Эпидот	Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH)
Py	Пирит	FeS ₂	En	Энстатит	Mg ₂ Si ₂ O ₆
Mrc	Марказит	FeS ₂	Di	Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆
Cat	Катьерит	CoS ₂	Wo	Волластонит	CaSiO ₃
Jai	Джайпурит	CoS	Act	Актинолит	Ca ₂ Mg ₄ FeSi ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Mlr	Миллерит	NiS	Tr	Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Hzl	Хизлевудит	Ni ₃ S ₂	fTr	Ферротремолит	Ca ₂ Fe ₃ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Dsp	Диаспор	AlO(OH)	Tlc	Тальк	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Bhm	Бёмит	AlO(OH)	Chl	Fe-хлорит	Fe ₄ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈
Gbs	Гиббсит	Al(OH) ₃	Mcl	Mg-хлорит	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
Brc	Брусит	Mg(OH) ₂	Ctl	Хризотил	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Por	Портландит	Ca(OH) ₂	Kln	Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Spl	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Ms	Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Uspl	Ульвошпинель	Fe ₂ TiO ₄	Pg	Парагонит	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Mchr	Магнезиохромит	MgCr ₂ O ₄	Phl	Флогопит	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Chr	Хромит	FeCr ₂ O ₄	Ann	Аннит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Mag	Магнетит	FeFe ₂ O ₄	Ab	Альбит	NaAlSi ₃ O ₈
Hem	Гематит	Fe ₂ O ₃	An	Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Gth	Гётит	FeO(OH)	Mcc	Микроклин	KAlSi ₃ O ₈
Amk	Амакинит	Fe(OH) ₂	Ttn	Титанит	CaTiSiO ₅
Bse	Бунзенит	NiO	Ap	Апатит-ОН	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
Tph	Теофрастит	Ni(OH) ₂	Anh	Ангидрит	CaSO ₄
—	—	NiO(OH)	Cal	Кальцит	CaCO ₃
—	—	Co(OH) ₂	Dol	Доломит	CaMg(CO ₃) ₂
Rt	Рутил	TiO ₂	Sd	Сидерит	FeCO ₃
Ilm	Ильменит	FeTiO ₃	Mgs	Магнезит	MgCO ₃

Примечание. Символы указаны в соответствии с [Warr, 2021].

При переходе ко второму шагу (табл. 4) фиксируется незначительное повышение Eh с –0.49 до –0.38 В и снижение рН с 11.01 до 9.63, что приводит к исчезновению пирротина и формированию магнетита и пирита, указывая на начальные стадии окисления сульфидных фаз. На этом же этапе происходит исчезновение ферросилита и замещение ильменита рутилом, свидетельствующее о перераспределении железа между силикатной и оксидной фазами. Возникает дафнит (Fe₂Al₄Si₂O₁₀(OH)₈) – железистая разновидность хлорита, что также указывает на прогрессирующее окисление системы. Железо в системе перераспределяется между фазами, но его общее содержание не меняется. В растворах преобладает Fe(II), а сера находится в виде SO₄²⁻, знаменуя начало процесса окисления сульфидов (табл. 4).

При дальнейшей интенсификации выщелачивания (увеличение доли воды, шаги 3–8 в таблице 4) идет постепенный рост Eh с –0.38 до +0.32 В и стабилизация значений рН на уровне 7.91–8.29, в результате чего формируется устойчивая кварц-гётит-кальцитовая ассоциация. Гётит выступает как продукт дальнейшего окисления железа. Поскольку карбонаты присутствуют во всех ассоциациях, за исключением шага 9, значения рН поддерживаются слабощелочными. На шаге 3 все окислительные процессы завершаются, только медь способна менять форму нахождения. Самородная медь кратковременно появляется в умеренно окислительной обстановке (Eh ≈ –0.13 В),

указывая на локальные восстановительные условия, однако с ростом потенциала она исчезает, уступая место оксидам меди – куприту и тенориту. Слюдистые минералы, такие как мусковит, становятся устойчивыми при слабощелочной реакции, характерной для большинства промежуточных условий. Хлорит сохраняется на всём протяжении перехода от восстановительных к окислительным условиям, что указывает на его стабильность в широком диапазоне Eh–pH (табл. 4).

Таблица 4. Минералы, полученные при пересчете данных петрохимического анализа при разных значениях Eh и отношениях твёрдое вещество–вода, моль

Шаг	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	11.01	9.63	7.91	7.91	7.91	7.91	8.19	8.29	7.83
Eh, В	-0.49	-0.38	-0.13	0.02	0.17	0.32	0.30	0.30	0.32
pO ₂ (рас)	-79	-70	-60	-50	-40	-30	-30	-30	-30
Твёрдое-вода	1:0.01	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	1:100	1:1000	1:10000
Copper	–	–	1.26E-02	–	–	–	–	–	–
Quartz	1.75E-01	4.48E-01	4.53E-01	4.53E-01	4.53E-01	4.53E-01	4.62E-01	4.63E-01	3.71E-01
Magnetite	–	6.66E-02	–	–	–	–	–	–	–
Tenorite	–	–	–	–	–	1.26E-02	1.26E-02	1.25E-02	1.21E-02
Cuprite	–	–	–	6.29E-03	6.29E-03	–	–	–	–
Bunsenite	–	–	1.24E-03	1.24E-03	1.24E-03	1.24E-03	4.74E-04	–	–
Pyrite	–	4.22E-03	–	–	–	–	–	–	–
Pyrrhotite	3.25E-02	–	–	–	–	–	–	–	–
Chalcopyrite	1.26E-03	1.26E-02	–	–	–	–	–	–	–
Goethite	–	–	2.20E-01	2.20E-01	2.20E-01	2.20E-01	2.20E-01	2.20E-01	2.20E-01
Calcite	1.17E-01	1.75E-01	1.64E-01	1.64E-01	1.64E-01	1.64E-01	1.62E-01	1.18E-01	–
Dolomite	5.79E-02	–	–	–	–	–	–	–	–
Rhodochrosite	2.54E-03	2.54E-03	2.49E-03	2.49E-03	2.49E-03	2.49E-03	2.49E-03	2.34E-03	–
Apatite-OH	6.11E-04	6.10E-04	6.11E-04	6.11E-04	6.11E-04	6.11E-04	6.11E-04	6.11E-04	6.08E-04
Muscovite	–	–	2.37E-03	2.37E-03	2.37E-03	2.37E-03	3.99E-03	–	–
Kaolinite	–	–	–	–	–	–	–	8.55E-03	8.61E-03
Chlorite	5.07E-02	6.36E-02	6.36E-02	6.36E-02	6.36E-02	6.36E-02	6.36E-02	6.36E-02	6.36E-02
Daphnite	–	9.79E-04	–	–	–	–	–	–	–
Albite	4.23E-02	–	–	–	–	–	–	–	–
Microcline	1.34E-02	1.32E-02	9.99E-03	9.99E-03	9.99E-03	9.99E-03	5.12E-03	–	–
Jai CoS	1.33E-04	–	–	–	–	–	–	–	–
Cat CoS ₂	–	1.33E-04	–	–	–	–	–	–	–
Mlr NiS	2.41E-03	2.41E-03	–	–	–	–	–	–	–
Mg-Chromite	1.64E-02	1.64E-02	1.64E-02	1.64E-02	1.64E-02	1.64E-02	1.64E-02	1.64E-02	1.64E-02
Rutile	–	1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02
Ilmenite	1.03E-02	–	–	–	–	–	–	–	–
Ferrosilite	1.80E-01	–	–	–	–	–	–	–	–

Далее процесс трансформации вещества может развиваться в сторону уменьшения отношения твёрдое вещество–вода, которое характеризует динамику химического выветривания породы «во времени» (шаги 7–9 в таблице 4). С увеличением степени выветривания (рост доли воды до 10000) значения Eh–pH остаются близко постоянными, при этом минеральные ассоциации становятся обеднёнными сульфидными минералами: доминируют кварц, гётит, каолинит, мусковит, апатит, рутил и Mg-хромит как наиболее устойчивые фазы. Одновременно исчезают наиболее легкорастворимые минералы, такие как кальцит и родохрозит, что отражает активные процессы выщелачивания (растворения) карбонатов.

Таким образом, по мере перехода от восстановительных к окислительным условиям и роста степени водонасыщенности системы наблюдается чёткая тенденция изменения сульфидных ассоциаций оксидными и силикатными, что сопровождается сокращением числа минеральных фаз и повышением их устойчивости к химическому выветриванию.

Моделируемые растворы относятся к сульфатному классу кальциевой группе (за исключением шага 1). Например, рассчитав индексы насыщения раствора, получаемого во время шага 6, можно

увидеть, что он находится в равновесии с рядом гидроксидов, арагонитом, гипсом и ангидритом, которые были обнаружены на многих зернах (табл. 5; рис. 2).

Таблица 5. Индексы насыщения раствора, полученного во время шага 6, по отношению к ряду минералов

Минерал	AlOOH	Ni(OH) ₂	Co(OH) ₂	Арагонит	CoCO ₃	Гипс	Ангидрит	Каолинит
log ИИ	-0.8	-0.3	-0.6	-0.18	-0.22	-0.08	-0.03	-0.24

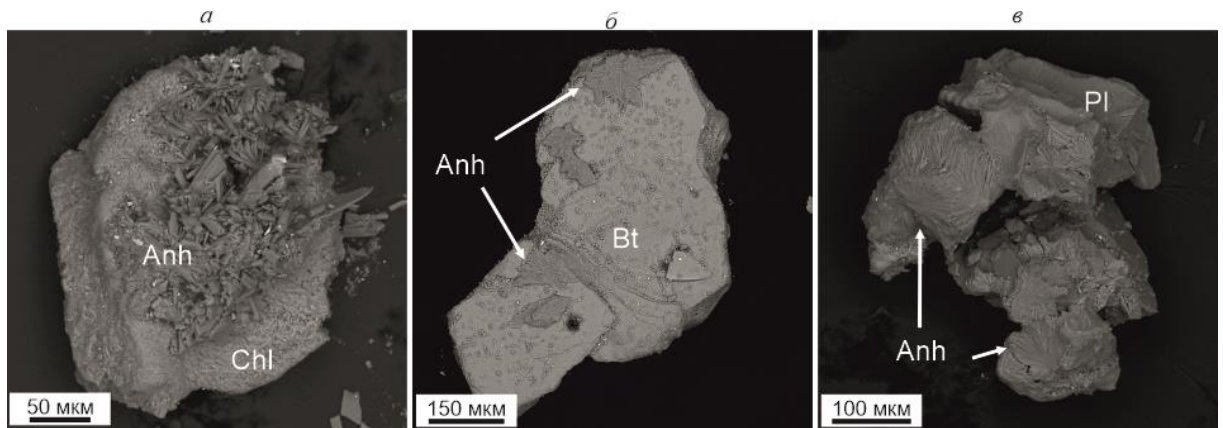


Рис. 2. Морфология зерен и агрегатов ангидрита и их взаимоотношения с другими минералами: а – призматические кристаллы ангидрита на поверхности хлорита; б – радиально-лучистые агрегаты ангидрита на поверхности биотита; в – радиально-лучистые агрегаты ангидрита на поверхности плагиоклаза. Снято на сканирующем микроскопе в режиме BSE-съемки. Условные обозначения: Anh – ангидрит, Bt – биотит, Chl – хлорит, Pl – плагиоклаз.

Проследив постепенные изменения ассоциации вещества хвостов при многократном «промыве» атмосферными осадками, содержащими кислород и углекислый газ, задаешься вопросом о причине элементной зональности хранимых десятилетиями отложений (рис. 3). Одним из главных факторов является неоднородность исходного материала отходов, поступающего в хвостохранилище, а также механическая дифференциация измельченного вещества во время сезонных перебива/промерзания. Это находит отражение и в гранулометрическом составе хвостов. Основными фракциями являются глинистая (<0.005 мм) и пылеватая (0.05 – 0.005 мм), при этом с глубиной происходит их чередование. Песчаная фракция отмечена в тонких прослоях, ее доля составляет менее 10 % и лишь в основании шурфа 1 достигает 16.8 % (табл. 6). Влажность хвостов из первого шурфа варьирует от 10 до 30 %, из второго шурфа – от 18 до 30 %, при этом установлена прямая корреляция с содержанием глинистой фракции – 0.78 и 0.96 для вещества первого и второго шурфа соответственно. Несмотря на тонкую измельченность вещества, которая должна способствовать увеличению скорости протекания реакций за счёт большей площади соприкосновения, и продолжительное время хранения хвостов, система твёрдое вещество–вода находится лишь в частичном равновесии, и некоторые процессы продолжают протекать, не нарушая общую стационарность системы. Поэтому в минеральном составе отходов флотационного обогащения можно увидеть ассоциацию пирротина и гидроксидов железа (рис. 4, а) или даже выделения самородного железа в гидроксидах железа (рис. 4, б), что, с точки зрения полного термодинамического равновесия, невозможно.

На рисунке 3 отчетливо прослеживается, что в шурфах 1 и 2 в верхнем глинистом слое с замедленным водообменом происходит накопление серы, которое также отмечается на глубине порядка 50 см в пятом и четвертом-пятом горизонтах в шурфах 1 и 2 соответственно. Также с глубиной наблюдается общий тренд на увеличение мафической составляющей в составе отходов:

снижение содержаний CaO и Al₂O₃ и увеличение Fe₂O₃ и MgO. При окислении сульфидов происходит переход металлов в подвижные формы и образование сульфат-ионов. Взаимодействие последних с ионами кальция ведет к образованию гипса и ангидрита, тем самым повышая pH среды. Вторичные минералы кальция также представлены карбонатами (кальцит). Железо мигрирует вниз по разрезу в форме Fe²⁺ и FeSO₄ и накапливается в виде гидроксидов. Это фиксируется в разрезах шурфов наличием рыжих прослоек на границах между слоями и рыжего слоя на границе с мерзлотой в первом шурфе и объясняет его умеренное увеличение с глубиной.

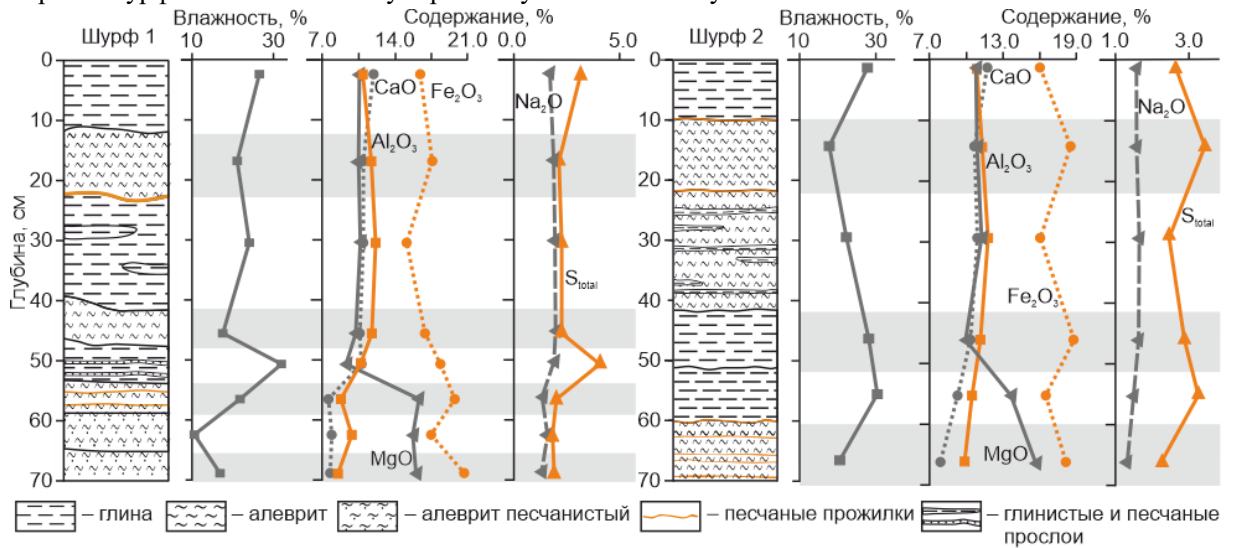


Рис. 3. Распределение влажности и породообразующих компонентов в отходах флотационного обогащения сульфидных PGE-Cu-Ni руд в двух шурфах.

Таблица 6. Содержания глинистой, пылеватой и песчаной фракций в отходах флотационного обогащения сульфидных PGE-Cu-Ni руд

№ слоя		Глинистая фракция (<0.005 мм)	Пылеватая фракция (0.05–0.005 мм)	Песчаная фракция (0.05–0.5 мм)
1	Шурф 1	99.2	0.8	0
2		0	90.1	9.9
3		98.7	1.3	0
4		0	95.6	4.4
5		98.8	1.2	0
6		0	97.3	2.7
7		0	91.6	8.4
8		0	83.2	16.8
1	Шурф 2	99.3	0.7	0
2		0	99.99	0.01
3		43.4	55.9	0.7
4		98.2	1.8	0
5		99.4	0.6	0
6		0	97.6	2.4

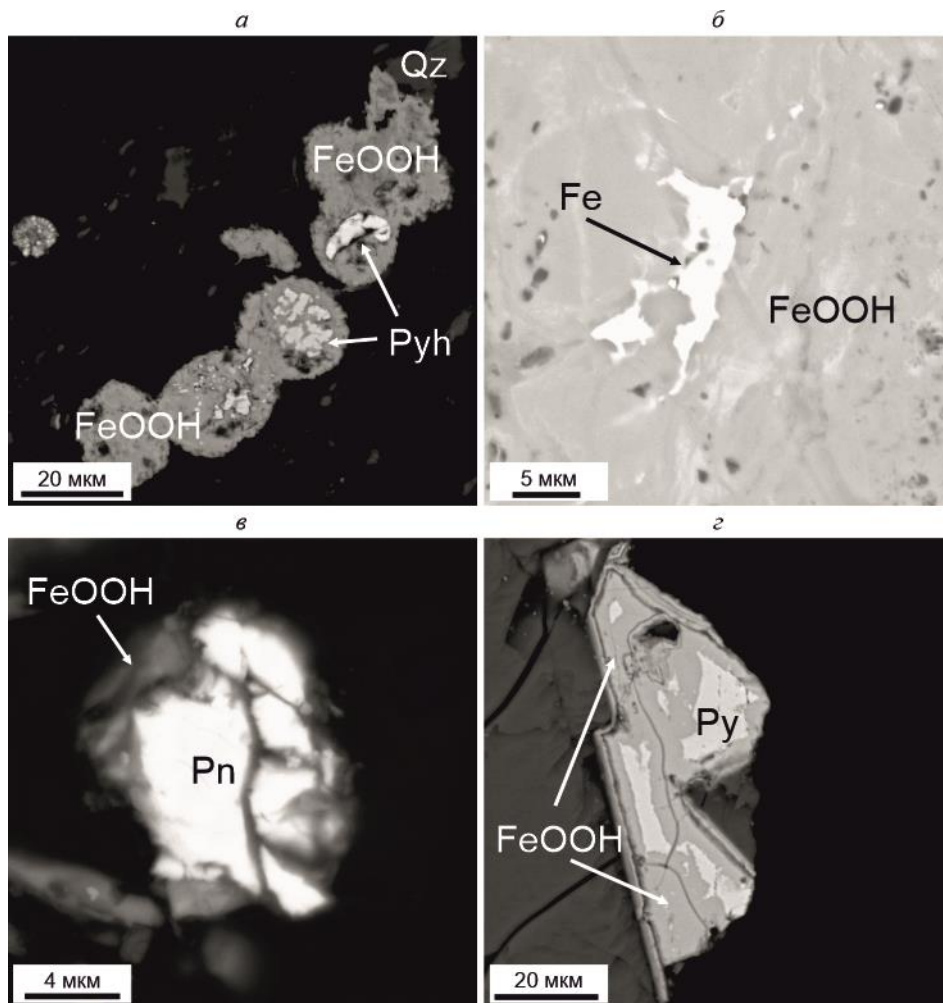
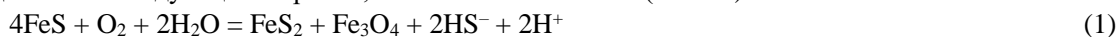


Рис. 4. Формы нахождения минералов в отходах флотационного обогащения сульфидных PGE-Cu-Ni руд: а – фрамбоиды пирротина, частично замещенные гидроксидами железа; б – выделения самородного железа в гидроксидах железа; в – плёнка гидроксидов Fe по пентландиту; г – зерно пирита, покрытое плёнкой гидроксидов Fe. Снято на сканирующем микроскопе в режиме BSE-съемки. Условные обозначения: Fe – самородное железо, FeOOH – гидроксиды Fe, Pn – пентландит, Py – пирит, Pyh – пирротин, Qz – кварц.

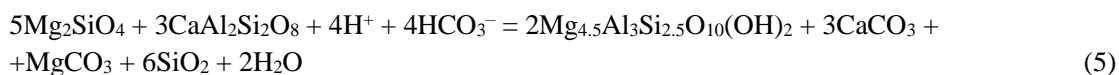
Схема последовательности процессов, протекающих в хвостохранилище, может быть представлена следующим образом, начиная с 1 и 2 шагов (табл. 4):



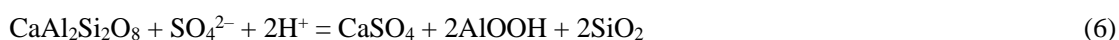
Следует подчеркнуть, что нейтрализация серной кислоты (H_2SO_4), образующейся при окислении сульфидов, происходит не мгновенно, поскольку скорости растворения различных минеральных фаз существенно отличаются. Согласно данным [Nesbitt, Jambor, 1998], относительная скорость химического выветривания пяти групп минералов соотносится следующим образом: сульфиды → хлорит, биотит, мусковит, иллит, вермикулит → пироксены и амфиболы → полевые шпаты → кварц = 10 : 4 : 2 : 1 : 1. Это указывает на то, что сульфиды растворяются примерно в 5 раз быстрее пироксенов и амфиболов, тогда как полевые шпаты и кварц могут сохраняться практически

неизменными в течение долгого времени. Кроме того, по данным [Jambor, Blowes, 1998], оливины характеризуются ещё более высокой скоростью растворения по сравнению с пироксенами и амфиболами. Перечисленные факты подтверждаются петрографическими наблюдениями, а именно: преобладание в составе хвостов кварца и полевых шпатов над основными минералами ультраосновных и основных пород (оливином, пироксенами и амфиболами); образование новых зерен ангидрита на поверхности плагиоклаза, биотита и хлорита (рис. 2).

Под воздействием атмосферных осадков, растворенного $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ и сульфатов, образующихся в результате окисления сульфидов (в основном пирита), происходит гидролиз алюмосиликатов и нейтрализация растворов [Шварцев, 2018]. На примере реакции между форстеритом и анортитом, при этом состав хлорита соответствует стехиометрии в использованной базе данных, процесс можно записать так:



Помимо процессов нейтрализации, протекают реакции карбонизации пород, окварцевания и образования ангидрита. Последний формируется, в частности, за счёт реакции анортита с сульфат-ионом:



Для оценки начальной динамики процессов выщелачивания проб верхнего и нижнего горизонтов обоих шурфов, рассчитали индексы насыщения растворов, полученных в процессе проведения экспериментов (табл. 2), по отношению ко всем минералам из табл. 3. Полученные результаты показали равновесие водных вытяжек по отношению к FeOOH , AlOOH , ангидриту и кальциту, за исключением раствора со значением pH 6.1 (2ВВ, табл. 2), в котором произошло растворение всех карбонатов. Образующиеся вторичные минералы ограничивают интенсивность окислительного выщелачивания сульфидов и гидролиза силикатов за счёт образования кайм и пленок на поверхности зерен (рис. 4, в, г) [Шварцев, 1991; Sun et al., 2018]. Такие изменения негативно сказываются на эффективности флотации, потому к отходам необходимо применять особые способы обогащения.

Мировой опыт переработки окисленных сульфидных хвостов демонстрирует возможность применения различных подходов. Например, [Newell et al., 2006] показали эффективность сульфидизации и ультразвуковой обработки при восстановлении флотационных свойств сильно окисленных руд. При этом используемые способы по-разному влияли на пирротин, пентландит и халькопирит. Ковалев В.Н. в работе [Ковалев, 2011] рассмотрел современные технологии концентрирования платиновых металлов из техногенных отходов сульфидных Cu-Ni руд, подчеркнув перспективность вовлечения в переработку отвальных хвостов обогащения, «лежалых» пирротинных концентратов и заскладированных пылей систем мокрой газоочистки. Автор отметил перспективность применения ангидридной автоклавной технологии для селективного выщелачивания пирротина под давлением SO_2 , позволяющей разлагать сульфиды Fe до элементарной серы и сульфата Fe(II) с последующим отделением железосодержащего раствора от сульфидов цветных металлов и серы. При таких условиях платиновые и цветные металлы практически не переходят в раствор: Rh, Ru, Ir в нем не обнаруживаются, извлечение Pt и Pd не превышает 1%, Au – 5%. Получаемый сульфидный концентрат пригоден для дальнейшей переработки в металлургическом цикле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведённое исследование показало, что отходы флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд сохраняют исходную минеральную структуру, что обусловлено высоким содержанием

породообразующих минералов, плотной глинистой текстурой и повышенной влажностью, которые препятствуют доступу кислорода и замедляют процессы окисления. При этом регистрируемые в разрезах изменения состава отходов, вероятно, отражают не столько химическое выветривание, сколько механическую дифференциацию минеральных фракций в результате физических процессов сезонного перебива и промерзания.

Петрографический анализ позволил выявить наличие сульфидов в сростании друг с другом и с породообразующими минералами в виде мелких вкрапленников, прожилков, зернистых агрегатов, а также призматических и удлиненных зерен, в основном в неизменённом виде.

Результаты термодинамического моделирования подтвердили возможность закономерной эволюции минеральных ассоциаций при окислении сульфидов, сопровождающейся изменением значений pH, соотношения сульфат– и гидрокарбонат–ионов и последовательности протекания частных реакций окисления. Показано, что переход от восстановительных к окислительным условиям сопровождается сменой сульфидных фаз на оксидные и силикатные, сокращением числа минеральных фаз и повышением их устойчивости к химическому выветриванию. Из этого следует, что при разработке технологий переработки отходов флотационного обогащения сульфидных PGE–Cu–Ni руд необходимо учитывать степень их окисленности, минеральный состав и особенности пространственной дифференциации фаз, поскольку эти параметры существенно влияют как на выбор оптимальных методов доизвлечения металлов, так и на прогноз их воздействия на окружающую среду.

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проекта по государственному заданию Минобрнауки РФ Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (проект № FWZZ-2022-0029) и в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (проект № 122041400237-8).

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов А.А. (2016)** Флотационные методы обогащения. М., Горная книга, 595 с.
- Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Диаките М.Л.Л., Богинская А.С., Спыну А.Ю. (2013)** Концентрирование благородных металлов при переработке шлакопылевых отходов сульфидных руд // Записки Горного института, т. 202, № 3, с. 164–167.
- Ковалев В.Н. (2011)** Современные технологии концентрирования платиновых металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд // Записки Горного института, т. 189, с. 284–287.
- Криволицкая Н.А. (2014)** Эволюция траппового магматизма и Pt-Cu-Ni рудообразование в Норильском районе. М., Товарищество научных изданий КМК, 305 с.
- Кузьмин И.А., Толстых Н.Д. (2025)** Минералого-геохимические особенности и механизм формирования горизонта пикритовых габбро-долеритов северо-восточной ветви Талнахской интрузии (Норильский район) // Геология и геофизика, DOI: 10.15372/GiG2025168.
- Спиридонов Э.М. (2010)** Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика, т. 51, № 9, с. 1356–1378.
- Старостина С.И., Юркевич Н.В., Шавекина А.Ш., Гаськова О.Л. (2025)** Формы нахождения металлов и мышьяка в отходах флотационного обогащения сульфидных платиноидно-медно-никелевых руд // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, № 1 (61), с. 64–74, DOI: 10.20403/2078-0575-2025-1-64-74.
- Худякова Л.И., Войлошников О.В., Тимофеева С.С. (2014)** Магнийсиликатные породы горнодобывающей промышленности и технологии их утилизации. Новосибирск, Гео, 175 с.
- Чайка И.Ф., Изох А.Э., Калугин В.М., Житова Л.М., Шведов Г.И., Гора М.П., Шевко А.Я. (2022)** Оливин и хромшпинелиды месторождения Норильск-1: особенности состава и петрологические следствия // Геосферные исследования, № 2, с. 78–100, DOI: 10.17223/25421379/23/5.

- Шваров Ю.В. (2008)** HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия, № 8, с. 898–903.
- Шварцев С.Л. (1991)** Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика, т. 32, № 12, с. 16–50.
- Шварцев С.Л. (2018)** Созидательная функция воды в формировании окружающего мира // Геодинамика и тектонофизика, т. 9, № 4, с. 1275–1291, DOI: 10.5800/GT-2018-9-4-0395.
- Jambor J.L., Blowes D.W. (1998)**. Theory and application of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine tailings // Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy / Eds. L.J. Cabri, D.J. Vaughan. Ottawa, Mineralogical Association of Canada, v. 23, p. 367–401.
- Nesbitt H.W., Jambor J.L. (1998)** Role of mafic minerals in neutralizing ARD, demonstrated using a chemical weathering methodology // Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy / Eds. L.J. Cabri, D.J. Vaughan. Ottawa, Mineralogical Association of Canada, v. 27, p. 403–421.
- Newell A.J.H., Bradshaw D.J., Harris P.J. (2006)** The effect of heavy oxidation upon flotation and potential remedies for Merensky type sulfides // Minerals Engineering, v. 19 (6–8), p. 675–686, DOI: 10.1016/j.mineng.2005.09.043.
- Sun W., Ji B., Khoso S.A., Tang H., Liu R., Wang L., Hu Y. (2018)** An extensive review on restoration technologies for mining tailings // Environmental Science and Pollution Research, v. 25, p. 33911–33925, DOI: 10.1007/s11356-018-3423-y.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979)** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical Chemistry, v. 51, p. 844–851.
- Waldner P., Sitte W. (2008)** Thermodynamic modeling of Fe–Ni pentlandite // Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 69 (4), p. 923–927, DOI: 10.1016/j.jpms.2007.10.011.
- Warr L.N. (2021)** IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineralogical Magazine, v. 85 (3), p. 291–320, DOI:10.1180/mgm.2021.43.