ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья *Геотехнология и инженерная геология*

Минеральная карбонизация CO_2 в хвостах флотации медно-никелевых руд Талнахской обогатительной фабрики: экспериментальная и термодинамическая оценка

О.Л.Гаськова[1], **О.С.Шварцева**[1,2]✉, **С.Э.Вагнер**[3], **Р.Ш.Батралиев**[4,5]

[1] *Институт геологии и минералогии имени В.С.Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2] *Центрально-Азиатский университет изучения окружающей среды и изменения климата, Ташкент, Республика Узбекистан*
[3] *ПАО «ГМК «Норильский никель», Москва, Россия*
[4] *Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия*
[5] *Заполярный государственный университет им. Н.М.Федоровского, Норильск, Россия*

Как цитировать эту статью: Гаськова О.Л., Шварцева О.С., Вагнер С.Э., Батралиев Р.Ш. Минеральная карбонизация CO_2 в хвостах флотации медно-никелевых руд Талнахской обогатительной фабрики: экспериментальная и термодинамическая оценка // Записки Горного института. 2026. Т. 281. Вып. 2. С. 160-174. EDN RAWIWB

Аннотация
Хвосты обогащения медно-никелевых руд, содержащие Ca-, Mg- и Fe-силикаты, представляют интерес как потенциальный материал для минеральной карбонизации CO_2. Цель работы – оценить потенциал использования пустой породы хвостохранилища Талнахской обогатительной фабрики ПАО «ГМК «Норильский никель» для связывания углекислого газа в форме карбонатных фаз и определить факторы, контролирующие эффективность этого процесса. Исследование выполнено с применением комплекса минералого-геохимических методов (сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, ICP-MS, определение неорганического углерода), лабораторного эксперимента по насыщению породы CO_2 при 25 °C и давлении 1 бар в течение 7 сут и термодинамического моделирования равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса (пакет программ HCh). Установлено, что хвосты, наряду с высоким содержанием сульфидов, прежде всего пирротина Fe_nS_{n+1}, содержат пироксены, включая диопсид $CaMgSi_2O_6$, плагиоклазы ряда $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$, серпентин $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и амфиболы, представленные Ca-, Mg- и Fe-силикатами, способными участвовать в реакциях карбонизации. В эксперименте зафиксирован прирост суммарной карбонатной фазы на 1,92 мас.% преимущественно за счет доломита, без дополнительной активации материала. В модельных расчетах наиболее существенное влияние на выход карбонатов оказало парциальное давление CO_2; повышение температуры в интервале 25-100 °C, напротив, снизило содержание карбонатных фаз вследствие перераспределения Ca и Mg в силикатные минералы. Показано, что вторичное силикатообразование конкурирует с карбонатообразованием за двухвалентные катионы, ограничивая реальный потенциал процесса. Хвосты могут рассматриваться как вторичный минеральный ресурс для связывания CO_2, однако практическая реализация требует дальнейшей оценки кинетических ограничений и долговременной устойчивости новообразованных минеральных фаз.

Ключевые слова
минеральная карбонизация CO_2; хвосты флотации медно-никелевых руд; система вода – порода; термодинамическое моделирование; вторичное минералообразование

Финансирование
Работа выполнена по Государственному заданию ИГМ СО РАН (FWZN-2026-0007).

Поступила: 06.04.2026 ***Принята: 29.09.2026*** ***Онлайн: 30.10.2026*** ***Опубликована: 30.10.2026***

Введение

Минеральные отходы горнодобывающих и перерабатывающих предприятий все чаще рассматриваются не только как объект хранения, но и как потенциальное вторичное сырье для решения задач, связанных со снижением выбросов CO_2. Одним из таких направлений является минеральная карбонизация – связывание углекислого газа в форме устойчивых карбонатных фаз, протекающее в присутствии воды при взаимодействии CO_2 с Ca-, Mg- и Fe-содержащими минералами [1]. В последние десятилетия значительное число исследований было сосредоточено на потенциале основных

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

и ультраосновных пород к минеральной карбонизации благодаря повышенному содержанию в них двухвалентных катионов [2-4]. Наиболее активно изучаются процессы растворения оливина, пироксенов и плагиоклазов, поскольку эти минералы демонстрируют сравнительно высокие скорости взаимодействия с водной фазой и CO_2 [5-8]. Отдельное направление составляют исследования растворения вулканических стекол, в том числе в зависимости от pH раствора и температуры [8].

Особый интерес представляют хвосты обогащения, в которых минеральное вещество уже прошло стадии дробления, измельчения и флотационной обработки, что увеличивает удельную поверхность частиц и может интенсифицировать взаимодействие с водной фазой и CO_2 по сравнению с природными массивами пород [9-11]. Вместе с тем практическая реализация карбонизации на таком материале осложняется многофакторной зависимостью процесса от минерального состава отходов, отношения вода/порода, парциального давления CO_2, кислотно-щелочных условий и температуры, а также конкуренцией между образованием карбонатов и вторичных силикатов [12-14]. В связи с этим вопрос о том, в какой степени конкретные хвосты способны к связыванию углекислого газа и какие геохимические факторы ограничивают этот процесс, требует предметного исследования для каждого объекта [15].

Хвостохранилище Талнахской обогатительной фабрики, формируемое при переработке медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений, представляет в этом отношении характерный и геохимически сложный объект. Складируемое вещество сочетает реакционноспособные силикаты, высокое содержание сульфидов, прежде всего пирротина, и длительный контакт с водной и газовой фазами в условиях хранения. Именно это сочетание определяет как потенциальную способность хвостов к карбонизации, так и возможные геохимические ограничения процесса, связанные с конкурирующими формированием вторичных силикатов и окислением сульфидов [16].

Целью настоящей работы являлась оценка потенциала пустой породы хвостохранилища Талнахской обогатительной фабрики (ТОФ) как материала для минеральной карбонизации CO_2. Для этого были поставлены задачи: определить фазовый и химический составы отходов флотации с особым вниманием к содержанию карбонатных фаз; провести лабораторный эксперимент по насыщению породы углекислым газом и оценить изменение количества карбонатов; с использованием термодинамического моделирования оценить влияние отношения вода/порода, парциального давления $CO_{2(газ)}$ и температуры на карбонизацию вещества хвостохранилища.

Объект и методы исследования

Объектом исследования являлось хвостохранилище ТОФ, предназначенной для переработки медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений. В процессе флотационного обогащения формируются никель-пирротиновый и медный концентраты, тогда как остаточный материал в виде водной суспензии твердой фазы складируется в хвостохранилище. Система хвостохранилища включает дамбы, пруд-накопитель и контур оборотного водоснабжения, обеспечивающий возврат воды в технологический цикл [17]. Выбор объекта обусловлен составом отходов флотации, включающим минеральные фазы, потенциально способные участвовать в реакциях минеральной карбонизации CO_2.

Пробоотбор выполнен в ноябре – декабре 2022 г. из трех шурфов (К1-К3), пройденных на глубину до 2 м. Каждую пробу отбирали в трехкратной повторности; масса единичной пробы составляла 5-7 кг. Всего получено 9 проб пустой породы. Дополнительно для проведения аналитических и экспериментальных работ отобраны образцы твердой фазы свежей пульпы массой 8 кг и жидкой фазы объемом 40 л. На месте отбора проб жидкой фазы измеряли быстро изменяющиеся параметры среды – pH и окислительно-восстановительный потенциал с использованием портативного мультиметра HI 83141-1 (HANNA Instruments, США).

Для характеристики вещественного состава хвостов, жидкой фазы пульпы и продуктов эксперимента применен комплекс минералого-геохимических методов.

Морфологическую характеристику минеральных зерен и новообразований, а также локальный элементный анализ выполняли методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектрометрией (СЭМ/ЭДС) на микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan) с системой микроанализа INCA Energy 450 X-Max 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis). Для анализа навески

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

исследуемых проб заливали эпоксидной смолой в шашки диаметром 25 мм, после отверждения поверхность образцов шлифовали, полировали и напыляли проводящим слоем серебра. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 1,6 нА и времени набора спектра 10 с; при определении элементов время набора увеличивали до 150 с. Для каждой пробы выполняли по 25 локальных измерений в двух участках. Участки повышенного содержания Ca выявляли по данным экспрессного ЭДС-картирования, время набора карты составляло 20 мин. Данные СЭМ/ЭДС использовали для характеристики морфологии, распределения и локального элементного состава Ca-содержащих выделений. Отнесение этих выделений к карбонатным фазам выполняли по совокупности данных СЭМ/ЭДС, рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и определения неорганического углерода.

ИК-спектроскопическое исследование проводили после ручного растирания проб в агатовой ступке в этиловом спирте в течение 10-15 мин. Навески массой 1,8 мг смешивали с 800 мг KBr, таблетки готовили прессованием в вакуумной пресс-форме и хранили в эксикаторе над P_2O_5. Спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$ с таблеткой KBr в канале сравнения, для получения цифровых спектров использовали спектрометр VERTEX 70.

Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-8 (излучение CuKα, детектор Mythen2 R 1D). Образцы предварительно истирали в агатовой ступке со спиртом и наносили на стекло. Дифрактограммы регистрировали в интервале 2θ от 3 до 65° с шагом 0,1°, временем сканирования 5 с в точке, щелью на первичном пучке 0,5 мм и вращением образца со скоростью 1 об/с.

Элементный состав твердых образцов определяли методом ICP-MS на приборе NexION 300D (PerkinElmer, США). Анализировали 58 элементов. Разложение навесок массой 20 мг проводили в смеси кислот с использованием СВЧ-печи ПЛП-01, системы микроволнового разложения Speedwave MWS-3 (Berghoff, Германия) и автоклавного модуля МКП-05 (АНКОН-АТ, Россия).

В связи со сложным полиминеральным составом хвостового материала и низким содержанием карбонатных фаз результаты РФА рассматривались как полуколичественные. Идентификация минеральных фаз выполнялась по совокупности данных РФА и ИК-спектроскопии, поскольку часть диагностических рефлексов карбонатных минералов перекрывается с рефлексами силикатных и сульфатных фаз. Количественную оценку прироста суммарной карбонатной фазы после эксперимента выполняли по изменению содержания неорганического углерода в твердой фазе, данные РФА и ИК-спектроскопии использовали для фазовой верификации карбонатных минералов.

Содержание неорганического углерода $C_{неорг}$ определяли на анализаторе vario TOC cube (Elementar Analysensysteme, Германия). Предварительно пробы подсушивали, измеряли влажность воздушно-сухого состояния. Из каждой анализируемой пробы подготавливали не менее трех образцов массой до 10 мг. Перед каждым измерением работу прибора проверяли на стандартном образце сульфаниламида (C = 41,84 %). Относительная погрешность определений не превышала 2 %.

Макрокомпонентный состав жидкой фазы пульпы определяли методом капиллярного электрофореза на системе Капель-104Т (Люмэкс, Россия). Использовали кварцевый капилляр длиной 70 см с внутренним диаметром 75 мкм, термостатирование осуществлялось при 25 °C. Перед анализом образцы центрифугировали при 12000 об/мин в течение 5 мин и разбавляли ультрачистой водой до концентраций определяемых ионов менее 100 мг/л. Для удаления твердых примесей проводили предварительное фильтрование через мембранные фильтры с диаметром пор менее 0,45 мкм. Относительная погрешность измерений составляла менее 7 %.

Лабораторный эксперимент по карбонизации свежей пульпы проводили при 25 °C в течение 7 сут при общем давлении 1 бар. Выбор давления 1 бар обусловлен поисковым характером эксперимента – задача состояла в проверке принципиальной возможности образования карбонатных фаз при прямом контакте хвостового материала, водной фазы и CO_2 в лабораторных условиях без дополнительной барической активации. В опыте сохраняли химический и гранулометрический составы твердой фазы, состав жидкой фазы и влажность образцов. Отношение вода/порода составляло 2,5 (50 мл/20 г). Реактор герметично закрывали, CO_2 подавали в режиме барботажа через силиконовую газоплотную трубку со скоростью 150 мл/мин, отходящий газ удаляли в вытяжной шкаф. После

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

завершения эксперимента пробу фильтровали через фильтр с диаметром пор менее 0,45 мкм, твердую фазу высушивали в течение 3 сут и далее подвергали инструментальному анализу (РФА, ИК-спектроскопия, определение неорганического углерода, СЭМ). Химический состав фильтрата не определялся, интерпретация результатов эксперимента основана на изменениях фазового состава и содержания углерода в твердой фазе. Эксперимент выполнен в трех повторностях.

Для физико-химического моделирования использовался пакет программ МГУ HCh, версия 4.6 [18]. Физико-химическая система, созданная для проведения термодинамического моделирования равновесий на выбранном объекте, включала 18 химических элементов (независимых компонентов): H-O-Al-Si-C-K-Na-Ca-Mg-Fe-Cl-S-P-Cu-Zn-Ni-Mn-Ti. Далее составлялся список фаз, в состав которых входят эти элементы и которые соответствуют представлениям о возможности их образования в требуемых условиях. Выбраны 56 минералов руд и пород (алюмосиликаты, сульфиды, оксиды, карбонаты, глинистые разности); 135 частиц в растворе, включая ионы и комплексы; 4 газа (O_2, H_2, CO_2, CH_4).

Термодинамическое моделирование наиболее эффективных условий минерализации $CO_{2(газ)}$ породами хвостохранилища ТОФ выполнено после определения детального минерального состава вещества и завершения эксперимента. Для получения теоретического решения сформулированы граничные условия:

- в исходной модельной ассоциации нет не только карбонатов, но и гипса, глинистых минералов, оксидов (гидроксидов) железа и алюминия, амфиболов, серпентинов, присутствующих в пульпе только как следы;
- в расчетах поддерживались восстановительные условия для сохранения пирротина (он действительно сохраняется в полевых пробах и присутствует после опытов), несмотря на проведение экспериментов в атмосферных условиях;
- в экспериментах отношение вода/порода составляло 2,5, но равновесия были рассчитаны при вариации этого параметра от 10000:1 до 10:1, чтобы оценить изменения pH и ассоциации при возрастании степени протекания реакции ξ, характеризующей глубину превращения веществ;
- оценено влияние увеличения парциального давления $CO_{2(газ)}$ в интервале $10^{-3,5}$-10^{-1} атм при 25 °C и отношении вода/порода, равном 100;
- показано влияние роста температуры на минерализацию $CO_{2(газ)}$ при 25-100 °C.

Необходимо отметить, что результаты расчетов существенно зависят от состава включенных в рассмотрение пироксенов, амфиболов, слюд и других силикатов (алюмосиликатов) переменного состава. Эти минералы представляют собой в природе твердые растворы, для которых нет надежных термодинамических данных (свободных энергий образования Гиббса). Поэтому в модели использовались крайние члены ряда, например Fe-хлорит $Fe_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$ и Mg-хлорит $Mg_{4,5}Al_3Si_{2,5}O_{10}(OH)_8$. Тем не менее, влияние перечисленных параметров рассматривалось на одной и той же исходной ассоциации, что обеспечило корректность сравнительного анализа.

Результаты

Состав жидкой фазы пульпы. Жидкая фаза пульпы по величине общей минерализации относится к умеренно солоноватым водам – сумма основных ионов составляет 5,3 г/л. По кислотно-щелочным условиям она является слабокислой (pH 5,5), по окислительно-восстановительным характеристикам – слабоокислительной (Eh 50 мВ). Физико-химическая характеристика жидкой фазы пульпы хвостохранилища – ионный и элементный состав, мг/л: HCO_3^- 976,0; Cl^- 210,0; NO_3^- ниже предела обнаружения; SO_4^{2-} 2910,0; Ca^{2+} 505,5; Mg^{2+} 20,0; Na^+ 569,4; K^+ 72,2; Al 0,20; Cu ниже предела обнаружения; Ni 0,016; Co 0,003; Cr 0,013; Ti 0,005; Pb 0,041; Mn 0,5; Zn 0,022; P 0,81. Среди анионов доминирует сульфат-ион, среди катионов – кальций и натрий. Согласно классификации Щукарева – Славянова, раствор относится к сульфатному кальциево-натриевому типу. Формула Курлова для раствора пульпы ТОФ:

$$M_{5,3}\frac{SO_4\,73,5HCO_3\,19,4Cl\,7,2}{Ca\,47,1Na\,46,0Mg\,0,03K\,0,04}\,pH\,5,5,$$

где M – минерализация раствора, г/л.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Расчет индексов насыщения показал, что жидкая фаза пульпы близка к равновесию с гипсом, гетитом и кварцем, при испарении или вымерзании влаги в процессе хранения эта фаза может накапливаться в твердом веществе хвостохранилища.

Состав твердой фазы. Твердая фаза пульпы и пустая порода хвостохранилища характеризуются сходным набором породообразующих элементов, среди которых преобладают Fe > S > Si > > Ca > Al > Mg. В пустой породе содержание железа достигает 27 мас.%, серы – 13 мас.%; в твердой фазе пульпы содержание железа составляет около 20 мас.%, серы – около 9 мас.%, при несколько более высоких концентрациях магния – до 3,6 мас.%. Закономерных изменений содержаний элементов ни по глубине, ни по площади хвостохранилища в пределах вариабельности проб не выявлено.

Минеральный состав твердой фазы свежей пульпы, %: пирротин 65; хлорит 1; магнетит 7-10; пироксен 5-7; полевые шпаты (суммарно) 5; слюдистые 4; кварц 3; титанит 5; следы серпентина и амфибола, доломита (анкерита). Минеральный состав пустой породы в шурфе К-2 (глубина 0-0,5 м), %: пирротин 27-32; хлорит, магнетит, пироксен, смектит, гипс по 5-7; слюда (биотит), полевые шпаты по 3-5; кварц, серпентин, титанит (сфен), доломит, пентландит по 2-3; кальцит 1-2; амфибол 1; рентгеноаморфная фаза (пылеватая фракция) ~10. Минеральный состав твердой фазы пульпы после эксперимента, %: пирротин 27-32; хлорит, магнетит, пироксен, гипс, плагиоклазы по 5-7; слюда (биотит) 3-5; кварц 3; смектит, серпентин, титанит (сфен) по 2-3; доломит (анкерит); следы амфибола, калиевого полевого шпата; рентгеноаморфная фаза (пылеватая фракция) 10-15. Минеральный состав модельной исходной ассоциации, %: пирротин 50, магнетит 8, пироксен 18, плагиоклазы 10, K-полевой шпат 2, биотит 6, кварц 5. В веществе хвостов преобладают сульфиды, главным образом пирротин, в лежалой пустой породе его доля составляет 27-32 %, в твердой фазе свежей пульпы – до 65 %. С точки зрения минеральной карбонизации наибольшее значение имеют Ca-, Mg- и Fe-содержащие силикаты: пироксены, представленные преимущественно диопсидовым компонентом $CaMgSi_2O_6$; плагиоклазы ряда $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$; серпентин $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; амфиболы, в модельных расчетах представленные тремолитом $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Карбонатные фазы представлены кальцитом $CaCO_3$ и доломитом $CaMg(CO_3)_2$, для Fe-содержащих карбонатов в расчетах учитывался также сидерит $FeCO_3$.

Сопоставление составов свежей пульпы и лежалого вещества показывает, что в процессе хранения происходят заметные минеральные преобразования – содержание хлорита возрастает до 5-7 %, появляется гипс, и карбонатные фазы фиксируются уже не на уровне следов, а в количестве первых процентов. При этом даже в верхней части шурфа К-2 (0-0,5 м) сохраняется значительная доля пирротина Fe_nS_{n+1} (27-32 %). Сосуществование неокисленного пирротина и гипса свидетельствует о резкой неравновесности системы. Изменения состава по глубине выражены слабо, отмечаются некоторое увеличение содержания хлорита до 10-15 % в интервале 1,5-2,0 м и одновременное уменьшение доли плагиоклаза до 2-3 %.

Результаты экспериментальной карбонизации. По данным элементного анализа, содержание $C_{неорг}$ в твердой фазе после эксперимента по насыщению CO_2 увеличилось с 0,05 до 0,30 мас.% (табл.1). Прирост $C_{неорг}$ составил 0,25 мас.%. Так как по совокупности данных РФА и ИК-спектроскопии увеличение карбонатной составляющей интерпретируется преимущественно как доломитовая фаза (рис.1, 2), расчет выполнен в пересчете на эквивалент доломита $CaMg(CO_3)_2$. Массовая доля углерода в доломите

$$w(C) = 2M(C)/M(CaMg(CO_3)_2) = \\ = 24{,}0/184{,}4 = 0{,}130,$$

где M(C) – молярная масса углерода, г/моль; $M(CaMg(CO_3)_2)$ – молярная масса доломита, г/моль.

Таблица 1

Изменение содержания $C_{неорг}$ в твердой фазе свежей пульпы после эксперимента, мас.%

Образец	$C_{неорг}$	$\Delta C_{неорг}$	Прирост карбонатной фазы
Твердая фаза свежей пульпы	0,05	0,25	1,92
Твердая фаза пульпы после эксперимента	0,30		

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

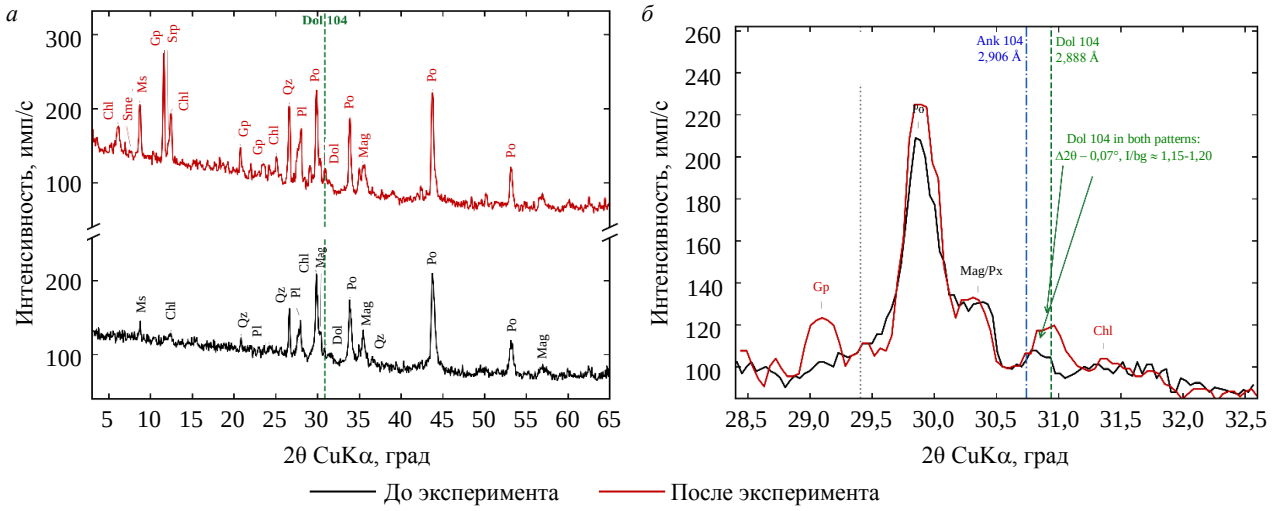


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы образцов твердой фазы пульпы до и после эксперимента по насыщению CO_2 (*а*) и увеличенный фрагмент дифрактограмм в области углов, характерных для карбонатных фаз, демонстрирующий рост интенсивности отражений доломита после эксперимента (*б*)

Chl – хлорит; Dol – доломит; Gp – гипс; Mag – магнетит; Ms – слюда; Pl – плагиоклаз; Po – пирротин; Qz – кварц; Sme – смектит; Srp – серпентин

Соответственно, прирост карбонатной фазы в пересчете на эквивалент доломита

$$\Delta Dol = \Delta C_{неорг} / w(C) = 0{,}25/0{,}130 = 1{,}92 \text{ мас.\%},$$

где $\Delta C_{неорг}$ – прирост содержания неорганического углерода в твердой фазе.

По данным СЭМ и ЭДС-картирования по Ca, после эксперимента в твердой фазе пульпы фиксируются локальные Ca-содержащие выделения (рис.3). Для оценки их элементного состава проведен ЭДС-анализ (табл.2), которым установлено, что Ca-содержащие выделения характеризуются преобладанием O и Ca (содержание O – 52,27-55,23, Ca – 44,12-47,15 мас.%), Mg, Mn и Fe присутствуют в незначительных количествах. Атомное отношение O/Me (Ca, Mg, Mn, Fe) изменяется от 2,75 до 3,10, что близко к стехиометрическому соотношению для карбонатов двухвалентных металлов типа $MeCO_3$.

Таким образом, данные СЭМ/ЭДС показывают наличие после эксперимента Ca-доминантных выделений с соотношением кислорода и двухвалентных катионов, близким к карбонатному. В совокупности с увеличением содержания неорганического углерода, а также с данными РФА и ИК-спектроскопии эти выделения интерпретируются как Ca-содержащие карбонатные фазы.

Следует отметить, что локальные СЭМ/ЭДС-измерения не отражают полного фазового баланса карбонатной составляющей в образце. Доломитовая фаза, установленная по данным РФА, ИК-спектроскопии и расчета по неорганическому углероду, может присутствовать в виде тонкодисперсных выделений, смешанных агрегатов или участков, пространственно связанных с силикатной матрицей, что затрудняет ее однозначную диагностику по локальным ЭДС-спектрам, в связи с чем различение кальцита и доломита по данным СЭМ/ЭДС в работе не проводилось.

Потенциальная оценка связывания CO_2 хвостовым материалом. Для предварительной оценки CO_2-связывающего потенциала исследованного хвостового материала рассчитаны две величины – экспериментально реализованное связывание CO_2 в условиях проведенного опыта и верхняя стехиометрическая оценка, рассчитанная по валовым содержаниям Ca и Mg в твердой фазе пульпы.

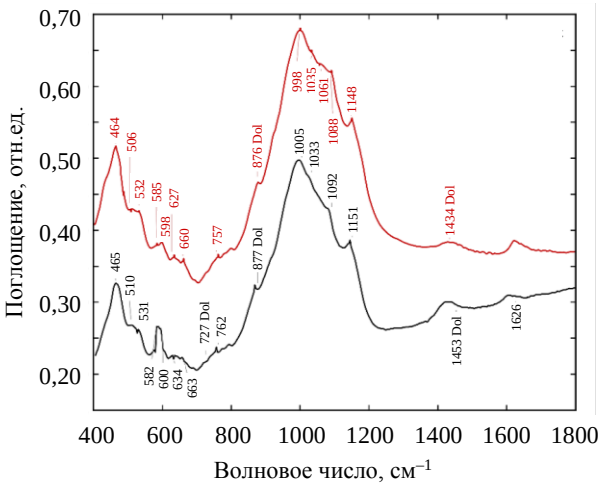


Рис.2. ИК-спектры твердой фазы свежей пульпы до и после эксперимента по насыщению CO_2, использованные для верификации карбонатных фаз

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

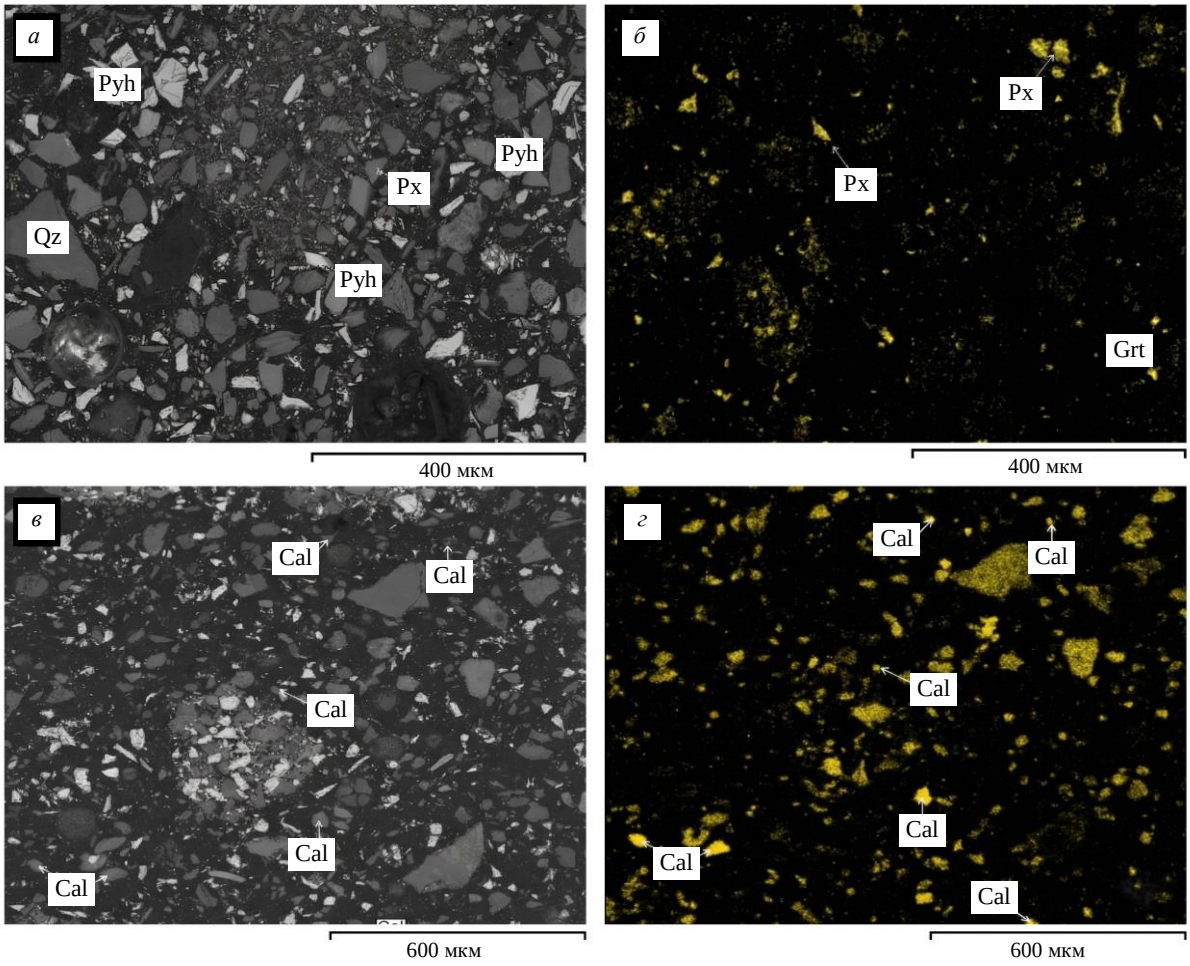


Рис.3. СЭМ-изображения и ЭДС-картирование по Ca твердой фазы свежей пульпы до (*а*, *б*) и после (*в*, *г*) эксперимента по насыщению CO_2. Цифрами обозначены точки локального СЭМ/ЭДС-анализа Ca-содержащих выделений, состав которых приведен в табл.2

Px – пироксен; Pyh – пирротин; Cal – Ca-содержащие карбонатные выделения; Grt – гранат

Таблица 2

Результаты локального СЭМ/ЭДС-анализа Ca-содержащих выделений после эксперимента

Точка ЭДС-анализа	O, мас.%	Mg, мас.%	Ca, мас.%	Mn, мас.%	Fe, мас.%	O/Me*
1	54,50	н.о.	44,12	0,60	0,78	3,03
2	52,27	н.о.	47,15	н.о.	0,57	2,75
3	53,78	н.о.	45,75	н.о.	0,47	2,92
4	55,23	н.о.	44,17	н.о.	0,60	3,10
5	53,11	н.о.	46,26	н.о.	0,62	2,85
6	54,57	0,12	44,78	н.о.	0,52	3,01

Примечание. Содержания элементов приведены в нормированных массовых процентах по данным локального СЭМ/ЭДС-анализа; сумма определенных элементов принята за 100 %. Звездочкой отмечено атомное отношение кислорода к сумме двухвалентных катионов Me = Ca + Mg + Mn + Fe; н.о. – не обнаружено.

Экспериментально реализованное связывание CO_2 оценивали по приросту содержания неорганического углерода в твердой фазе после насыщения. Прирост $C_{неорг}$ составил 0,25 мас.%. Содержание связанного CO_2, соответствующее этому приросту, рассчитывали по соотношению:

$$\Delta w(CO_2) = \Delta C_{неорг} M(CO_2) / M(C),$$

где $\Delta w(CO_2)$ – прирост содержания CO_2 в твердой фазе, мас.%; $M(CO_2)$ – молярная масса CO_2, г/моль.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

При $\Delta C_{неорг}$ = 0,25 мас.%

$$\Delta w(CO_2) = 0{,}25 \times 44{,}0 / 12{,}0 = 0{,}92 \text{ мас.\% } CO_2.$$

Поскольку 1 мас.% соответствует 10 кг вещества на 1 т твердого материала, экспериментально реализованное связывание составило 9,2 кг CO_2/т. В пересчете на объем газа при нормальных условиях это соответствует

$$V(CO_2) = q(CO_2) / \rho(CO_2) = 9{,}2 / 1{,}96 = 4{,}7 \text{ м}^3/\text{т},$$

где $q(CO_2)$ – масса связанного CO_2, кг/т; $\rho(CO_2)$ – плотность CO_2 при нормальных условиях, кг/м^3.

Верхнюю стехиометрическую оценку CO_2-связывающего потенциала рассчитывали по валовым содержаниям Ca и Mg, принимая, что эти элементы могут быть полностью связаны в форме карбонатных фаз. В 1 т твердого материала при Ca 5,91 мас.% и Mg 3,57 мас.% содержится 59,1 кг Ca и 35,7 кг Mg соответственно. Потенциальную массу CO_2, связываемую элементом (кг CO_2/т), рассчитывали по формуле:

$$q_i(CO_2) = m_i M(CO_2) / M_i,$$

где m_i – масса элемента i в 1 т материала, кг/т; M_i – молярная масса элемента i, г/моль; i – Ca или Mg.

Для Ca

$$q\text{Ca}(CO_2) = 59{,}1 \times 44{,}0 / 40{,}1 = 64{,}9 \text{ кг } CO_2/\text{т}.$$

Для Mg

$$q\text{Mg}(CO_2) = 35{,}7 \times 44{,}0 / 24{,}3 = 64{,}6 \text{ кг } CO_2/\text{т}.$$

Суммарная верхняя стехиометрическая оценка по Ca + Mg составляет 129,5 кг CO_2/т, или около 66 м^3 CO_2/т при нормальных условиях. Экспериментально реализованное за 7 сут связывание CO_2 составляет около 7 % от этой оценки.

Следует подчеркнуть, что стехиометрическая оценка по Ca и Mg характеризует только верхний расчетный предел и не является прогнозом технологически достижимой емкости карбонизации. Она не учитывает минеральную форму нахождения Ca и Mg, скорость растворения силикатных фаз, степень доступности катионов для карбонатообразования, конкурирующее образование вторичных силикатов, а также влияние сульфидных минералов на условия pH-Eh в системе. Поэтому экспериментально реализованное значение характеризует связывание CO_2 в заданных лабораторных условиях, а расчет по Ca и Mg задает ориентировочный верхний предел потенциальной карбонизации хвостового материала.

Результаты термодинамического моделирования. Для оценки влияния основных параметров среды на карбонизацию выполнено термодинамическое моделирование равновесного состава системы при варьировании отношения вода/порода, парциального давления $CO_{2(газ)}$ и температуры. В модельных расчетах диапазон парциального давления $pCO_2 \cdot 10^{-3,5}$-10^{-1} атм выбран для сопоставления условий, близких к атмосферному содержанию CO_2, с условиями повышенной активности углекислого газа, возможными при контакте хвостового материала с CO_2-обогащенным раствором.

Результаты расчетов состава минеральной ассоциации в зависимости от отношения вода/порода при 25 °C и атмосферном парциальном давлении $CO_{2(газ)}$ приведены в табл.3. При высоких значениях отношения вода/порода, соответствующих начальному этапу взаимодействия, раствор остается близким к нейтральному (pH 7,25); изменения выражены лишь в появлении Mg-Fe-хлоритов; карбонаты отсутствуют. При pH 8,36 появляются кальцит и доломит, количество которых растет с увеличением степени протекания реакции. Содержание доломита увеличивается по сравнению с кальцитом вплоть до 5,45 % при pH 9,44. Рост щелочности обеспечивается гидролизом породообразующих силикатов с высвобождением катионов и кремния. На примере диопсида $CaMgSi_2O_6$ процесс можно представить как две последовательные стадии:

• растворение силикатной фазы с высвобождением Ca^{2+} и Mg^{2+} в раствор

$$CaMgSi_2O_6 + 4H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2SiO_{2(тв)} + 2H_2O; \quad (1)$$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 3

Состав минеральной ассоциации в зависимости от отношения вода/порода при 25 °С и атмосферном парциальном давлении $CO_{2(газ)}$ $10^{-3,5}$ атм

Вода/порода	Содержание минерала, мас.%								pH
	Кварц	Магнетит	Пирротин	Кальцит	Доломит	Fe-биотит	Mg-хлорит	Fe-хлорит	
10000	16,29	3,61	60,68				18,71	0,71	7,25
1000	19,20	9,57	51,06	3,62	0,22		16,35		8,36
100	18,89	9,22	48,79	7,03	0,46		15,62		8,87
10	16,26	4,88	47,94	4,24	5,45	9,24	11,99		9,44

• последующее осаждение карбонатных фаз при наличии растворенных форм угольной кислоты

$$Ca^{2+} + HCO_3^- = CaCO_{3(тв)} + H^+;$$

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- = CaMg(CO_3)_2 + 2H^+.$$

Количество кварца в расчетах возросло до 19,2 % при pH 8,36 (в исходной ассоциации 5 %), что согласуется со стехиометрией реакции (1). Одновременно часть магния расходуется на хлоритизацию темноцветных минералов:

$$4{,}5CaMgSi_2O_6 + 4H_2O + 3Al^{3+} = Mg_{4,5}Al_3Si_{2,5}O_{10}(OH)_8 + 4{,}5Ca^{2+} + 6{,}5SiO_2.$$

Поставщиком алюминия являются плагиоклазы, которые отсутствуют после расчета равновесий (табл.3).

Влияние парциального давления $CO_{2(газ)}$ на состав равновесной ассоциации при 25 °С и отношении вода/порода 100 представлено в табл.4. Концентрации карбонатных форм в растворе контролируются pH через константы диссоциации угольной кислоты:

$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+, \quad \log K_{1,25\,°C} = -6{,}37;$$

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+, \quad \log K_{2,25\,°C} = -10{,}33.$$

Осаждение карбонатов определяется доступностью аниона CO_3^{2-}:

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}];$$

$$ИН = \log[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \,/\, ПР_{CaCO_3},$$

где ПР – произведение растворимости; ИН – индекс насыщения раствора по отношению к выбранной фазе.

При насыщении раствора углекислым газом pH снижается от 8,87 до 7,95 и далее до 6,98 при парциальном давлении $pCO_{2(газ)} = 10^{-1}$ атм. В первых двух случаях присутствуют кальцит и доломит. При $pCO_2 = 10^{-1}$ атм и pH 6,98 кальцит исчезает, устойчивыми становятся доломит и сидерит. Магнетит при этом также отсутствует, железо перераспределяется в Fe-хлорит (дафнит) и сидерит. Суммарное содержание карбонатов при $pCO_2 = 10^{-1}$ атм составляет 18,37 %.

Таблица 4

Влияние парциального давления $CO_{2(газ)}$ на состав равновесной ассоциации при 25 °С и отношении вода/порода 100

Минерал	$CO_{2(газ)}$									Ион
	мас.%			log(моль/л)			мг/л			
	$10^{-3,5}$	$10^{-2,5}$	10^{-1}	$10^{-3,5}$	$10^{-2,5}$	10^{-1}	$10^{-3,5}$	$10^{-2,5}$	10^{-1}	
Кварц	18,89	18,85	19,37	–3,78	–4,60	–5,23				CO_3^{2-}
Магнетит	9,22	9,02		–2,41	–2,32	–1,91				HCO_3^-
Пирротин	48,79	48,92	47,66	–4,97	–3,97	–2,47				H_2CO_3
Кальцит	7,03	6,71		–2,69	–2,69	–2,69	47,39	47,39	47,39	Na^+
Доломит	0,46	0,70	12,75	–2,68	–2,69	–2,68	82,58	79,86	82,58	K^+
Сидерит			5,62	–5,84	–5,00	–3,40	0,04	0,26	10,72	Mg^{2+}
Fe-биотит		0,35		–4,40	–3,56	–3,60	1,92	11,85	11,52	Ca^{2+}
Mg-хлорит	15,62	15,53	6,80	–6,09	–4,25	–2,61	0,18	5,47	250,33	Fe^{++}
Fe-хлорит			7,79	–13,76	–12,26	–11,24				$Al(OH)_3$
pH	8,87	7,95	6,98	8,87	7,95	6,98	8,87	7,95	6,98	

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

В табл.4 приведены концентрации главных ионов в растворах, равновесных с каждой ассоциацией, при фиксированном парциальном давлении pCO_2 атм. Концентрации ионов отражают распределение растворенных форм угольной кислоты в зависимости от pH, а также рост концентраций щелочноземельных металлов и железа при подкислении раствора. Для наглядности приведены валовые содержания в миллиграммах на литр с учетом всех, в том числе малозначимых, комплексов.

Результаты моделирования влияния температуры на карбонизацию $CO_{2(газ)}$ при отношении вода/порода 100 и $pCO_2 = 10^{-3,5}$ атм приведены в табл.5. При повышении температуры от 25 до 100 °С из карбонатов сохраняется только кальцит, количество которого уменьшается с 7,03 до 2,5 %; доломит исчезает уже при 50 °С. Одновременно появляется тремолит $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, отсутствующий в исходной модельной ассоциации, его содержание возрастает до 20,1 % при 100 °С. Реакция образования тремолита с участием диопсида и гидрокарбонат-иона:

$$5CaMgSi_2O_6 + 3H^+ + 3HCO_3^- =$$
$$= Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_{3(тв)} + 2SiO_2 + 2H_2O.$$

Результаты моделирования показывают, что реализация стехиометрического потенциала, рассчитанного по валовым содержаниям Ca и Mg, ограничивается не только количеством этих элементов в материале, но и условиями их высвобождения из силикатных фаз, pH системы, парциальным давлением CO_2 и конкурирующим образованием вторичных силикатов.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют рассматривать хвосты ТОФ как техногенный минеральный материал, потенциально пригодный для связывания CO_2 в форме устойчивых карбонатных фаз. Такая оценка требует учета не только наличия в хвостах Ca-, Mg- и Fe-содержащих минералов, но и реального фазового состава системы вода – порода, а также конкуренции между карбонатообразованием и формированием вторичных силикатов. Ниже рассмотрены геохимические аспекты процесса, выявленные экспериментально и на основе термодинамического моделирования.

Минеральный состав хвостов ТОФ (пироксены, плагиоклазы, серпентин, амфибол) определяет их принципиальную способность участвовать в реакциях связывания CO_2. Одновременно хвосты характеризуются высоким содержанием сульфидов, прежде всего пирротина (27-32 %), что указывает на геохимическую сложность системы и требует рассматривать карбонизацию как часть общей эволюции вещества хвостохранилища. Заметная минералогическая перестройка вещества происходит уже в естественных условиях хранения. При этом даже в верхней части шурфа К-2 (0-0,5 м) сохраняется значительная доля неокисленного пирротина Fe_nS_{n+1}, а его парагенезис с гипсом $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ свидетельствует о резкой неравновесности системы, в которой процесс химического выветривания находится лишь на начальной стадии. Тем не менее, присутствие карбонатов, прежде всего доломита, в лежалом веществе согласуется с возможностью естественного карбонатообразования при длительном взаимодействии хвостов с водной и газовой фазами [19, 20].

Экспериментальные данные в целом согласуются с этой интерпретацией. Несмотря на относительно короткую продолжительность опыта – 7 сут при 25 °С, совокупность аналитических методов (РФА, ИК-спектроскопия, определение неорганического углерода) позволила установить прирост суммарной карбонатной фазы на 1,92 мас.% преимущественно за счет доломита. Сам по себе этот результат не свидетельствует о высокой степени карбонизации CO_2, однако имеет принципиальное значение: он показывает, что вещество хвостов ТОФ способно к образованию новых карбонатных фаз без дополнительной термической или химической активации [21, 22]. По данным СЭМ/ЭДС, в

Таблица 5

Влияние температуры на карбонизацию $CO_{2(газ)}$ при отношении вода/порода 100 и парциальном давлении $CO_{2(газ)}$ $10^{-3,5}$ атм, мас.%

Минерал	Температура *t*, °С			
	25	50	80	100
Кварц	18,9	12,9	5,7	5,9
Магнетит	9,2	4,5		
Пирротин	48,8	48,9	49,7	49,7
Кальцит	7,0	5,9	2,5	2,5
Доломит	0,5			
Тремолит		5,4	19,9	20,1
Fe-биотит		10,5	10,8	10,7
Mg-хлорит	15,6	11,8	1,1	1,0
Fe-хлорит			10,1	10,2
pH	8,9	8,9	9,2	10,2

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

продуктах эксперимента фиксируются обособленные Ca-доминантные карбонатные выделения размером 10-80 мкм, тогда как валовый прирост карбонатной фазы приходится на доломит. Такое расхождение может быть связано с тем, что доломит представлен тонкодисперсными выделениями, пространственно связанными с силикатной матрицей, тогда как более крупные Ca-доминантные обособления легче выявляются методом СЭМ/ЭДС. В сложных техногенных системах, содержащих магний и железо, формирование смешанных карбонатных фаз может быть более вероятно, чем преимущественное накопление кальцита [23].

Результаты термодинамического моделирования позволяют перейти от констатации экспериментально установленного прироста карбонатной фазы к интерпретации геохимических механизмов процесса. Для сравнительного анализа влияния параметров на эффективность карбонизации принято отношение вода/порода 100, что соответствует взаимодействию 10 г твердого вещества с 1 кг раствора. Расчеты показывают, что определяющим условием карбонизации является не только наличие CO_2 в системе, но и постепенное повышение щелочности раствора вследствие гидролиза силикатных минералов. Согласно современным представлениям, растворение силикатов, содержащих двухвалентные катионы, прежде всего оливина, пироксенов и плагиоклазов, играет ключевую роль в процессах минеральной карбонизации, поскольку обеспечивает поступление в раствор Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{2+}, необходимых для образования карбонатов [2, 5, 6]. Для хвостов ультраосновного состава при этом существенное значение имеют скорость и емкость высвобождения катионов из реакционноспособных фаз [15]. По мере уменьшения отношения вода/порода и увеличения степени протекания реакции расчетный pH возрастает с 7,25 до 9,44, и именно на этом фоне в равновесной ассоциации появляются сначала кальцит (при pH 8,36), а затем доломит, количество которого возрастает вплоть до 5,45 % при pH 9,44. Одновременно растет содержание кварца (с 5,0 до 19,2 %), что отражает гидролиз силикатов и высвобождение кремнезема в соответствии со стехиометрией реакции растворения диопсида. Рост доли именно доломита с увеличением степени протекания реакции (условного времени) согласуется с результатами лабораторного эксперимента, в котором прирост карбонатной фазы также обеспечен преимущественно доломитом.

Данные моделирования показывают, что хвосты нельзя оценивать только по валовому химическому составу или суммарному содержанию Mg и Ca. Существенное значение имеют минералогическая форма нахождения этих элементов и направление вторичных процессов. В рассматриваемой системе высвобождающиеся при гидролизе катионы частично расходуются на образование карбонатов, но также частично вовлекаются в формирование вторичных силикатов, прежде всего хлоритов. При хлоритизации темноцветные минералы (амфиболы, пироксены, биотит) замещаются хлоритом, на что расходуется часть магния, потенциально доступного для карбонизации. Поставщиком алюминия при этом служат плагиоклазы, которые полностью исчезают после расчета равновесий. Появление Mg- и Fe-хлоритов в расчетных ассоциациях указывает на реальную конкуренцию между карбонатообразованием и вторичным силикатообразованием. Этот вывод согласуется с данными литературы: в работе [24], посвященной роли вторичных силикатов как барьера для улавливания и хранения углерода, показано, что в долговременной перспективе кальцит замещается хлоритом и смектитом, развивающимися по минералам базальта, вследствие чего скорость карбонизации CO_2, первоначально высокая, впоследствии резко снижается. Следовательно, оценки потенциала карбонизации, основанные исключительно на валовом содержании магния и кальция, могут существенно завышать реальную эффективность процесса.

Отдельного рассмотрения заслуживает влияние парциального давления CO_2, которое в расчетах оказалось наиболее чувствительным параметром с точки зрения общего выхода карбонатной фазы. При увеличении pCO_2 происходит снижение pH раствора (от 8,87 до 6,98), однако суммарное количество карбонатов резко возрастает до 18,37 %, а их состав изменяется – вместо сочетания кальцита и доломита при более высоких давлениях устойчивыми становятся доломит и сидерит. Такой результат имеет двойное значение. С одной стороны, он показывает, что рост активности CO_2 действительно способен интенсифицировать карбонизацию даже при некотором подкислении раствора. С другой стороны, геохимический результат определяется не только количеством образующегося карбоната, но и его минеральным типом. Для сульфидсодержащих хвостов, богатых железом, возможность образования сидерита представляется закономерной и указывает на важную роль Fe-содержащих фаз в распределении углерода между различными минеральными формами. Этот

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

вывод соотносится с результатами исследований железистых шахтных отходов [25, 26], для которых также показана значимость Fe-, Mg- и Ca-содержащих минералов в процессах карбонизации. При этом магнетит в расчетной модели полностью прореагировал при высоких парциальных давлениях $CO_{2(газ)}$ – железо перераспределяется в железистый хлорит (дафнит) и сидерит, а магний переходит в карбонатную фазу в форме доломита.

Вместе с тем полученные данные не позволяют рассматривать повышение pCO_2 как универсальный способ интенсификации процесса. Необходимо учитывать, что при увеличении содержания растворенного CO_2 изменяется соотношение между $CO_{2(р\text{-}р)}$, HCO_3^- и CO_3^{2-}, тогда как осаждение карбонатов определяется прежде всего доступностью карбонат-иона и уровнем щелочности среды. Поэтому в системе одновременно проявляются две разнонаправленные тенденции – рост активности CO_2 повышает общий потенциал карбонизации, но снижение pH ограничивает устойчивость отдельных карбонатных фаз, прежде всего кальцита (pH ≥ 8,3 для устойчивости кальцита в атмосферных условиях). Подобная зависимость хорошо согласуется с моделированием природных и техногенных систем. По данным работы [27], наиболее эффективное образование карбонатов происходит при pH, достаточном для осаждения карбонатных фаз, но не настолько высоком, чтобы начали образовываться цеолиты и смектиты, конкурирующие с карбонатами за катионы. Минеральной карбонизации может способствовать предварительное растворение $CO_{2(газ)}$ в воде до или во время закачки, как показано полевыми экспериментами на площадке CarbFix в юго-западной Исландии, где более 95 % закачиваемого CO_2 было минерализовано в базальтовых породах менее чем за два года [28].

Температурный фактор в исследованной системе, напротив, оказался неблагоприятным для прямой карбонизации. Повышение температуры в интервале 25-100 °C приводит к уменьшению доли карбонатных фаз (с 7,49 до 2,5 %) и перераспределению кальция и магния в пользу силикатных минералов, прежде всего тремолита $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, отсутствующего в исходной модельной ассоциации. Формирование этой фазы, вероятно, частично обусловлено особенностями используемой термодинамической базы данных, однако общий тренд остается однозначным: рост температуры не усиливает карбонизацию CO_2 в рассматриваемой системе. Дополнительным фактором является снижение растворимости $CO_{2(газ)}$ в воде при повышении температуры; в рассмотренном диапазоне она может снижаться более чем в три раза [29]. Следовательно, в рамках выполненных расчетов более благоприятными для карбонизации оказываются низко- и умереннотемпературные режимы взаимодействия, тогда как простое повышение температуры не может рассматриваться как эффективный путь интенсификации. Вместе с тем данные литературы показывают, что положительный эффект температуры может реализовываться в более сложных схемах, где растворение силикатов и осаждение карбонатов пространственно или стадийно разделены: на первой стадии применяются более кислые растворы при повышенной температуре для растворения минералов пустой породы, а затем температура снижается для осаждения карбонатов [7, 30].

Необходимо подчеркнуть, что термодинамическое моделирование определяет направленность реакций и позволяет провести параметризацию процесса, но не описывает его кинетику. Известно, что все алюмосиликаты растворяются медленно; в ряду кинетической устойчивости при обычных температурах быстрее всего растворяются оливины (форстерит), затем пироксены (диопсид, энстатит), медленнее – полевые шпаты и слюды, кварц практически инертен [31, 32]. Сульфиды окисляются быстрее силикатов, однако присутствие неокисленного пирротина в веществе хвостохранилища ТОФ свидетельствует лишь о начале процесса химического выветривания. Кинетическими ограничениями объясняется и то, что в равновесных расчетах плагиоклазы, К-полевой шпат и биотит исчезают полностью, а в реальном веществе сохраняются. Представленные результаты следует рассматривать прежде всего как параметрическую оценку поведения системы, позволяющую определить алгоритм оценки потенциала минерального улавливания CO_2 в целевых коллекторах – хвостохранилищах пород после флотационного обогащения сульфидных руд [33].

Полученные результаты следует интерпретировать с учетом ряда ограничений исследования. Лабораторный эксперимент проводился в одном временном и температурном режиме и отражает лишь начальную стадию взаимодействия хвостов с CO_2; состав раствора после опыта не определялся, что не позволяет дополнительно верифицировать баланс катионов в системе [34]. При

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

построении модельной ассоциации были приняты допущения, необходимые для упрощения системы: исключение части минералов, присутствующих в подчиненных количествах; использование крайних членов твердых растворов для алюмосиликатов переменного состава, для которых не имеется надежных термодинамических данных (свободных энергий образования Гиббса); поддержание восстановительных условий для устойчивости пирротина; исключение карбонатов из исходной ассоциации для более четкого отслеживания их образования после карбонизации. По данным моделирования других авторов [27], растворение ранее существовавшего кальцита способствует более быстрому повышению pH во время инъекции и влияет на состав осаждающихся минералов – при относительно низком pH преимущественно высвобождающиеся из базальтов Mg и Fe содействуют образованию Fe–Mg карбонатов (pH ~ 5). Для Ca–Mg–Fe карбонатов характерны более высокие значения pH, а кальцит формируется при pH около 8 в зависимости от $pCO_{2(газ)}$. Тем не менее, влияние всех рассмотренных параметров оценивалось на одной и той же исходной ассоциации, что обеспечивало адекватность сравнительного анализа.

Еще одно существенное ограничение связано с природой самого объекта. Высокое содержание пирротина и других сульфидов указывает на то, что при длительном хранении и взаимодействии с водной фазой геохимическая эволюция хвостов может включать не только карбонизацию, но и процессы окисления сульфидов, перераспределения железа и образования вторичных сульфатных и силикатных фаз. Для окончательной оценки устойчивости такой системы необходимы дальнейшие исследования, учитывающие кинетику выветривания, состав жидкой фазы и долговременную устойчивость новообразованных минеральных фаз.

В целом результаты соответствуют современным представлениям о многофакторном характере минеральной карбонизации техногенных и природных силикатных систем [7, 12, 13]. Промышленное внедрение карбонизации CO_2 ограничивается не только необходимостью ускорения реакций, но и сложностью выбора подходящего минерального субстрата, режимов взаимодействия и способов повышения реакционной способности материала. В этом отношении хвосты ТОФ представляют собой характерный пример объекта, для которого сама технологическая история материала – измельчение, флотационная обработка, длительный контакт с водой – создает предпосылки реакционной трансформации вещества [10, 35]. Отдельное направление, представляющее интерес применительно к хвостам ТОФ, – методы ускорения минерального улавливания CO_2 путем внесения ферментов (биогенерируемой карбоангидразы) и/или микроорганизмов – галофильных карбонатообразующих, продуцирующих карбоангидразу, и уреолитических бактерий [36]. Кроме того, с учетом высокой степени измельчения хвостов и их поступления в хвостохранилище в виде водной суспензии, дальнейшая технологическая проработка процесса может быть ориентирована на интенсификацию газожидкостного взаимодействия CO_2 с пульпой. В качестве возможных схем могут рассматриваться насыщение оборотной воды CO_2, барботаж CO_2-содержащего газа через пульпу, контакт хвостового материала с CO_2-насыщенным раствором в пределах хвостохранилища или отдельного реакционного контура. Дальнейшая оценка технологической применимости таких подходов требует дополнительных исследований кинетики карбонатообразования, баланса Ca, Mg и Fe между твердой и жидкой фазами, устойчивости новообразованных карбонатов, а также влияния окисления сульфидов на pH, сульфатонакопление и миграцию металлов.

Заключение

На примере хвостохранилища Талнахской обогатительной фабрики впервые проведена комплексная оценка перспективности отходов флотации медно-никелевых руд для минеральной карбонизации CO_2. Вещество хвостов содержит пироксены, плагиоклазы, серпентин и амфибол – минералы, способные при гидролизе поставлять Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{2+} для образования карбонатов. Присутствие доломита в лежалом веществе хвостохранилища свидетельствует о естественной карбонизации CO_2 уже в условиях хранения. В лабораторном эксперименте по насыщению породы углекислым газом установлен прирост карбонатной фазы на 1,92 мас.% преимущественно за счет доломита; при этом методом СЭМ/ЭДС в продуктах эксперимента зафиксированы обособленные Ca-доминантные карбонатные выделения, что указывает на одновременное формирование карбонатов различного состава.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Термодинамическое моделирование равновесий в системе вода – порода – $CO_{2(газ)}$ позволило количественно оценить роль основных параметров карбонизации. При атмосферном pCO_2 ($10^{-3,5}$ атм) и отношении вода/порода 100 образуется 7,49 % карбонатов (кальцит и доломит) при pH 8,87; повышение парциального давления на порядок до $10^{-2,5}$ атм дает сопоставимый выход – 7,41 % при pH 7,95, что свидетельствует о способности системы компенсировать подкисление за счет возросшей активности CO_2. Влияние температуры оказалось неблагоприятным – при 80-100 °C выход карбонатов снижается до 2,5 % вследствие перераспределения Ca и Mg в силикатные фазы. Установлено, что формирование вторичных силикатов, прежде всего хлоритизация, выступает геохимическим барьером карбонизации, ограничивающим ее реальный потенциал.

Предварительная оценка CO_2-связывающего потенциала показала, что в условиях проведенного лабораторного эксперимента реализованное связывание CO_2 составило 9,2 кг CO_2/т твердого материала. Верхняя стехиометрическая оценка, рассчитанная по валовым содержаниям Ca и Mg, составляет 129,5 кг CO_2/т, или около 66 м^3 CO_2/т при нормальных условиях. Экспериментально реализованная за 7 сут доля составляет около 7 % от этой оценки, что указывает на наличие значительного нереализованного потенциала, контролируемого минеральной формой нахождения Ca и Mg, кинетикой растворения силикатов и условиями карбонатообразования.

Предложенный подход, объединяющий минералого-геохимическую характеристику вещества, эксперимент по насыщению CO_2 и параметрическое моделирование равновесий, может быть распространен на хвостохранилища других предприятий, перерабатывающих сульфидные руды основного и ультраосновного составов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oelkers E.H., Gislason S.R., Matter J.* Mineral Carbonation of CO_2 // Elements. 2008. Vol. 4. № 5. P. 333-337. DOI: 10.2113/gselements.4.5.333

2. *Power I.M., Dipple G.M., Bradshaw P.M.D., Harrison A.L.* Prospects for CO_2 mineralization and enhanced weathering of ultramafic mine tailings from the Baptiste nickel deposit in British Columbia, Canada // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2020. Vol. 94. № 102895. DOI: 10.1016/j.ijggc.2019.102895

3. *Li J., Hitch M., Power I.M., Yueyi Pan.* Integrated Mineral Carbonation of Ultramafic Mine Deposits–A Review // Minerals. 2018. Vol. 8. Iss. 4. № 147. DOI: 10.3390/min8040147

4. *Xiagyang Lu, Liang Xu, Xiaochun Li et al.* In-situ mineral carbonation of ultramafic tailings for carbon dioxide removal: A critical review // Process Safety and Environmental Protection. 2025. Vol. 204. № 108046. DOI: 10.1016/j.psep.2025.108046

5. *Snæbjörnsdóttir S.Ó., Sigfússon B., Marieni C. et al.* Carbon dioxide storage through mineral carbonation // Nature Reviews Earth & Environment. 2020. Vol. 1. Iss. 2. P. 90-102. DOI: 10.1038/s43017-019-0011-8

6. *Fei Wang, Dreisinger D., Jarvis M., Hitchins T.* Kinetics and mechanism of mineral carbonation of olivine for CO_2 sequestration // Minerals Engineering. 2019. Vol. 131. P. 185-197. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.11.024

7. *Sanna A., Uibu M., Caramanna G. et al.* A review of mineral carbonation technologies to sequester CO_2 // Chemical Society Reviews. 2014. Vol. 43. Iss. 23. P. 8049-8080. DOI: 10.1039/c4cs00035h

8. *Cuéllar-Franca R.M., Azapagic A.* Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts // Journal of CO_2 Utilization. 2015. Vol. 9. P. 82-102. DOI: 10.1016/j.jcou.2014.12.001

9. *Xiao Lin, Yingshuang Zhang, Hongwen Liu et al.* Carbon dioxide sequestration by industrial wastes through mineral carbonation: Current status and perspectives // Journal of Cleaner Production. 2024. Vol. 434. № 140258. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.140258

10. *Wilson S., Harrison A.L., Dipple G.M. et al.* Offsetting of CO_2 emissions by air capture in mine tailings at the Mount Keith Nickel Mine, Western Australia: Rates, controls and prospects for carbon neutral mining // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2014. Vol. 25. P. 121-140. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.04.002

11. *Zarandi A.E., Larachi F., Beaudoin G. et al.* Ambient mineral carbonation of different lithologies of mafic to ultramafic mining wastes/tailings – A comparative study // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2017. Vol. 63. P. 392-400. DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.06.016

12. *Xiaolin Zhang, Long-Fei Gou, Liang Tang et al.* Transition of CO_2 from Emissions to Sequestration During Chemical Weathering of Ultramafic and Mafic Mine Tailings // Minerals. 2025. Vol. 15. Iss. 1. № 68. DOI: 10.3390/min15010068

13. *Ahmed A., Abu Hassan Z.F.* Critical review of methods, mechanisms, and feedstocks in mineral carbonation for enhanced carbon neutrality: From waste to climate solution // Science of the Total Environment. 2025. Vol. 980. № 179544. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2025.179544

14. *Stokreef S., Sadri F., Stokreef A., Ghahreman A.* Mineral carbonation of ultramafic tailings: A review of reaction mechanisms and kinetics, industry case studies, and modelling // Cleaner Engineering and Technology. 2022. Vol. 8. № 100491. DOI: 10.1016/j.clet.2022.100491

15. *Xueya Lu, Carroll K.J., Turvey C.C., Dipple G.M.* Rate and capacity of cation release from ultramafic mine tailings for carbon capture and storage // Applied Geochemistry. 2022. Vol. 140. № 105285. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105285

16. *Lindsay M.B.J., Moncur M.C., Bain J.G. et al.* Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings // Applied Geochemistry. 2015. Vol. 57. P. 157-177. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.01.009

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

17. *Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Мардарь И.И., Иванов Б.С.* Извлечение благородных и цветных металлов из техногенного сырья Норильского промышленного региона: практика и исследования // Успехи современного естествознания. 2013. № 3. С. 143-145.

18. *Шваров Ю.В.* HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898-903.

19. *Oskierski H.C., Dlugogorski B.Z., Jacobsen G.* Sequestration of atmospheric CO_2 in chrysotile mine tailings of the Woodsreef Asbestos Mine, Australia: Quantitative mineralogy, isotopic fingerprinting and carbonation rates // Chemical Geology. 2013. Vol. 358. P. 156-169. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.09.001

20. *Gras A., Beaudoin G., Molson J. et al.* Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec) // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2017. Vol. 60. P. 10-23. DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.03.002

21. *Campione M., Corti M., D'Alessio D. et al.* Microwave-driven carbonation of brucite // Journal of CO_2 Utilization. 2024. Vol. 80. № 102700. DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102700

22. *Zarandi A.E., Larachi F., Beaudoin G. et al.* Multivariate study of the dynamics of CO_2 reaction with brucite-rich ultramafic mine tailings // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2016. Vol. 52. P. 110-119. DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.06.022

23. *Kularatne K., Sissmann O., Guyot F., Martinez I.* Mineral carbonation of New Caledonian ultramafic mine slag: Effect of glass and secondary silicates on the carbonation yield // Chemical Geology. 2023. Vol. 618. № 121282. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2022.121282

24. *Kumar A., Shrivastava J.P.* Secondary Silicates as a Barrier to Carbon Capture and Storage in Deccan Basalt // Acta Geologica Sinica (English Edition). 2020. Vol. 94. Iss. 3. P. 861-876. DOI: 10.1111/1755-6724.14291

25. *Molahid V.L.M., Kusin F.M., Syed Hasan S.N.M. et al.* CO_2 Sequestration through Mineral Carbonation: Effect of Different Parameters on Carbonation of Fe-Rich Mine Waste Materials // Processes. 2022. Vol. 10. Iss. 2. № 432. DOI: 10.3390/pr10020432

26. *Hamilton J.L., Wilson S., Morgan B. et al.* Fate of transition metals during passive carbonation of ultramafic mine tailings via air capture with potential for metal resource recovery // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2018. Vol. 71. P. 155-167. DOI: 10.1016/j.ijggc.2018.02.008

27. *Snæbjörnsdóttir S.Ó., Gislason S.R., Galeczka I.M., Oelkers E.H.* Reaction path modelling of *in-situ* mineralisation of CO_2 at the CarbFix site at Hellisheidi, SW-Iceland // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2018. Vol. 220. P. 348-366. DOI: 10.1016/j.gca.2017.09.053

28. *Matter J.M., Stute M., Snæbjörnsdóttir S.Ó. et al.* Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions // Science. 2016. Vol. 352. № 6291. P. 1312-1314. DOI: 10.1126/science.aad8132

29. *Bychkov A.Yu., Bénézeth P., Pokrovsky O.S. et al.* Experimental determination of calcite solubility and the stability of aqueous Ca- and Na-carbonate and –bicarbonate complexes at 100-160 °C and 1-50 bar pCO_2 using *in situ* pH measurements // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2020. Vol. 290. P. 352-365. DOI: 10.1016/j.gca.2020.09.004

30. *Kumar A., Shrivastava J.P., Pathak V.* Mineral carbonation reactions under water-saturated, hydrothermal-like conditions and numerical simulations of CO_2 sequestration in tholeiitic basalt of the Eastern Deccan Volcanic Province, India // Applied Geochemistry. 2017. Vol. 84. P. 87-104. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.05.021

31. *Lasaga A.C., Soler J.M., Ganor J. et al.* Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. Vol. 58. Iss. 10. P. 2361-2386. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90016-7

32. *Bowell R.J., Evans J., Declercq J. et al.* Environmental Geochemistry of Sulfide-Bearing Iron Oxide Deposits in Scandinavia: Importance of Gangue Minerals and Sulfide Crystallinity in the Delay of Acid Generation // Minerals. 2026. Vol. 16. Iss. 2. № 171. DOI: 10.3390/min16020171

33. *Paulo C., Power I.M., Zeyen N. et al.* Geochemical modeling of CO_2 sequestration in ultramafic mine wastes from Australia, Canada, and South Africa: Implications for carbon accounting and monitoring // Applied Geochemistry. 2023. Vol. 152. № 105630. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2023.105630

34. *Embile Jr. R.F., Walder I.F., Mahoney J.J.* Multicomponent reactive transport modeling of effluent chemistry using locally obtained mineral dissolution rates of forsterite and pyrrhotite from a mine tailings deposit // Advances in Water Resources. 2019. Vol. 128. P. 87-96. DOI: 10.1016/j.advwatres.2019.04.008

35. *Power I.M., Paulo C., Long H. et al.* Carbonation, Cementation, and Stabilization of Ultramafic Mine Tailings // Environmental Science & Technology. 2021. Vol. 55. Iss. 14. P. 10056-10066. DOI: 10.1021/acs.est.1c01570

36. *Khandoozi S., Hazlett R., Fustic M.* A critical review of CO_2 mineral trapping in sedimentary reservoirs – from theory to application: Pertinent parameters, acceleration methods and evaluation workflow // Earth-Science Reviews. 2023. Vol. 244. № 104515. DOI: 10.1016/j.earscirev.2023.104515

***Авторы*: Ольга Лукинична Гаськова,** *д-р геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник* (*Институт геологии и минералогии имени В.С.Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*), *https://orcid.org/0000-0003-3885-5015*, **Ольга Сергеевна Шварцева,** *канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник* (*Институт геологии и минералогии имени В.С.Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*); *ведущий научный сотрудник* (*Центрально-Азиатский университет изучения окружающей среды и изменения климата, Ташкент, Республика Узбекистан*), *o.shvartseva@gmail.com*, *https://orcid.org/0000-0002-9133-5468*, **Сергей Эдуардович Вагнер,** *руководитель проектов Департамента технологических инноваций* (*ПАО «ГМК «Норильский никель», Москва, Россия*), *https://orcid.org/0009-0004-6408-0262*, **Рамиль Шамуратович Батралиев,** *директор Департамента инноваций* (*Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия*), *старший преподаватель* (*Заполярный государственный университет им. Н.М.Федоровского, Норильск, Россия*), *https://orcid.org/0009-0007-0373-2062*.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0